

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 504 442**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/22** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2006 E 06723736 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 1871486**

54 Título: **Agentes colorantes de oxidación con persulfatos y/o peroxodisulfatos**

30 Prioridad:

**14.04.2005 DE 102005017350**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.10.2014**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**HÖFFKES, HORST**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 504 442 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Agentes colorantes de oxidación con persulfatos y/o peroxodisulfatos

5 La presente solicitud se refiere a agentes colorantes de oxidación que contienen peroxodisulfatos, a procedimientos para la coloración del cabello así como al uso de determinadas cantidades de peroxodisulfatos en agentes colorantes de oxidación para el cabello, en particular para la intensificación del color.

10 El tratamiento cosmético de la piel y cabellos es una parte constituyente importante del cuidado corporal humano. Así se trata el cabello humano actualmente de manera múltiple con preparaciones cosméticas para el cabello. A esto pertenecen por ejemplo la limpieza de los cabellos con champús, el cuidado y la regeneración con acondicionadores y tratamientos así como la decoloración, la coloración y conformación de los cabellos con agentes colorantes, tintes, productos para rizos y preparados para estilismo. A este respecto, los productos para la modificación o matizado del color del pelo de la cabeza desempeñan un papel relevante. Si se prescinde de los agentes de oxigenación, que producen un aclaramiento oxidativo de los cabellos mediante la degradación de los colorantes del cabello naturales, entonces en el sector de la coloración del cabello son importantes esencialmente tres tipos de agentes colorantes para el cabello:

20 Para coloraciones duraderas intensas con correspondientes propiedades de solidez se usan los denominados agentes colorantes de oxidación. Tales agentes colorantes contienen habitualmente productos de partida de colorantes de oxidación, los denominados componentes reveladores y componentes acopladores. Los componentes reveladores forman bajo la influencia de agentes de oxidación o del oxígeno del aire recíprocamente o con el acoplamiento con uno o varios componentes acopladores los propios colorantes. Los agentes colorantes de oxidación se caracterizan por resultados de color excelentes, constantes durante largo tiempo. Para coloraciones que actúan naturalmente debe usarse sin embargo habitualmente una mezcla de un número mayor de productos de partida de colorantes de oxidación; en muchos casos se usan adicionalmente colorantes directos para el matizado. Si los colorantes formados en el transcurso de la formación de color o usados directamente presentan propiedades de solidez claramente distintas (por ejemplo estabilidad frente a UV, solidez al sudor, solidez al lavado etc.), entonces puede producirse con el tiempo un desplazamiento de color distinguible y por tanto no deseado. Este fenómeno se produce de manera reforzada cuando el corte de pelo presenta cabellos o zonas de cabello de distinto grado de daño. Un ejemplo de ello son los cabellos largos, en los que las puntas de cabello expuestas durante mucho tiempo a todas las posibles influencias del ambiente por regla general están dañadas de manera claramente más fuerte que las zonas de cabello que han vuelto a crecer de manera relativamente reciente.

35 Para coloraciones temporales se usan habitualmente agentes colorantes o tintes que contienen como componente colorante los denominados colorantes directos. Según esto se trata de moléculas de colorante que se fijan directamente sobre el cabello y no requieren ningún proceso oxidativo para la formación del color. A estos colorantes pertenece por ejemplo la ya conocida henna desde la antigüedad para la coloración del cuerpo y cabellos. Estas coloraciones son frente al lavado con champú por regla general claramente más sensibles que las coloraciones oxidativas, de modo que se produce entonces de manera mucho más rápida un desplazamiento de matizado indeseado de manera múltiple o incluso una "decoloración" visible.

45 Finalmente ha llamado la atención recientemente un procedimiento de color novedoso. En este procedimiento se aplican sobre el cabello precursores del colorante de cabello natural melanina; éstos forman entonces en el contexto de procesos oxidativos en el cabello colorantes análogos al natural. En tales procedimientos se usa por ejemplo 5,6-dihidroxi-indolina como producto de partida de colorantes. En caso de la aplicación, en particular múltiple, de agentes con 5,6-dihidroxi-indolina es posible devolver a personas con canas el color de cabello natural. La coloración puede realizarse a este respecto con oxígeno del aire como único agente de oxidación, de modo que no debe recurrirse a otros agentes de oxidación. En personas con cabello originariamente de color rubio medio a castaño puede usarse la indolina como único precursor de colorantes. Para el uso en personas con color de cabello originariamente rojo y en particular de oscuro a negro pueden conseguirse por el contrario resultados satisfactorios con frecuencia sólo mediante el uso conjunto de otros componentes de colorante, en particular productos de partida de colorantes de oxidación especiales.

55 En caso de una aplicación de agentes de oxidación se prepara el propio colorante de manera habitual directamente antes de su aplicación mediante el mezclado de la preparación del agente de oxidación con la preparación que contiene los productos de partida de colorantes. Como agentes de oxidación se usan a este respecto predominantemente disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno.

60 El documento WO 00/076469 A1 da a conocer agentes colorantes de oxidación que contienen peroxodisulfatos como iniciadores de cadena de radicales para peróxido de hidrógeno. La combinación de peroxodisulfato/peróxido de hidrógeno conduce a un aclaramiento mejorado de la melanina del cabello. Para poder aprovechar estos efectos mejorados, deben usarse sin embargo altas cantidades de peroxodisulfatos, recomendando el documento WO 00/076469 A1 cantidades por encima del 15 % en peso.

65

La desventaja del procedimiento consiste en que los colorantes formados debido al alto potencial de oxidación del peroxodisulfato o del anión radical sulfato producido a partir del mismo se descomponen con más o menos intensidad. Esto significa que con el uso adicional de peroxodisulfatos resulta una intensificación de color claramente más baja que con el uso único de peróxido de hidrógeno.

5 Se encontró ahora sorprendentemente que mediante el uso de bajas cantidades de peroxodisulfatos en agentes colorantes de oxidación puede conseguirse una intensificación de color.

10 Es objeto de la presente invención en una primera forma de realización un agente colorante de oxidación para la coloración de fibras de queratina, en particular cabellos humanos, que contiene al menos un componente acoplador, seleccionado de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metil-resorcina, 2,5-dimetilresorcina, 4-clororesorcina, resorcinamonometiléter, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietyl)amino-2-metilfenol, 3-amino-4-cloro-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 3-amino-2,4-diclorofenol, 2,4-diaminofenoxietanol, sulfato de 2-amino-4-(2'-hidroxietil)amino-anisol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-3-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 1,5-dihidroxinaftaleno, 2,7-dihidroxinaftaleno, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-bis-[(2'-hidroxietil)amino]-tolueno, 4-hidroxi-indol, 6-hidroxi-indol, 6-hidroxi-benzomorfolina, y al menos un componente revelador seleccionado de p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, N,N-bis-(2'-hidroxietil)amino-p-fenilendiamina, 1,3-bis-[(2'-hidroxietil-4'-aminofenil)amino]-propan-2-ol, 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, 4-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, bis-(5-amino-2-hidroxifenil)metano, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)pirazol, caracterizado por que contiene además del 0,01 % al 0,2 % en peso de persulfato(s) y/o peroxodisulfato(s).

25 Los agentes de acuerdo con la invención contienen del 0,01 % al 0,2 % en peso de persulfato(s) y/o peroxodisulfato(s). La elección de este peroxocompuesto no está sujeta en principio a ninguna limitación; los peroxocompuestos habituales, conocidos por el experto son por ejemplo peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de sodio, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio. Entre estos peroxocompuestos, que también pueden usarse en combinación, se prefieren especialmente de acuerdo con la invención los peroxodisulfatos, en particular combinaciones de al menos dos peroxodisulfatos. Los agentes preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen del 0,02 % al 0,2 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 0,2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,07 % al 0,2 % en peso y en particular del 0,08 % al 0,12 % en peso de persulfato(s) y/o peroxodisulfato(s), seleccionándose los peroxocompuestos preferentes de persulfatos y peroxodisulfatos de amonio y metal alcalino.

35 Los agentes colorantes de oxidación de acuerdo con la invención especialmente preferentes contienen al menos 2 peroxodisulfatos distintos.

Los agentes colorantes de oxidación de acuerdo con la invención contienen al menos un componente acoplador y al menos un componente revelador. Los componentes acopladores y reveladores se designan también como productos de partida de colorantes de oxidación. Además, los agentes colorantes de oxidación de acuerdo con la invención pueden contener también aún colorantes directos como agente de matizado.

45 Preferentemente se usan componentes acopladores y reveladores en una determinada proporción uno con respecto a otro. En este caso se prefieren agentes colorantes de oxidación de acuerdo con la invención que contienen el (los) componente(s) acoplador(es) en una cantidad del 0,01 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, y el (los) componente(s) revelador(es) en una cantidad del 0,01 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, respectivamente con respecto al agente colorante de oxidación total.

50 Adicionalmente, los agentes colorantes pueden contener para el matizado uno o varios colorantes directos. Los colorantes directos son habitualmente nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas o indofenoles. Los colorantes directos preferentes son los compuestos conocidos con las denominaciones internacionales o nombres comerciales HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1 y Acid Black 52 así como 1,4-diamino-2-nitrobenceno, 2-amino-4-nitrofenol, 1,4-bis-(β-hidroxietil)amino-2-nitrobenceno, 3-nitro-4-(β-hidroxietil)aminofenol, 2-(2'-hidroxietil)amino-4,6-dinitrofenol, 1-(2'-hidroxietil)amino-4-metil-2-nitrobenceno, 1-amino-4-(2'-hidroxietil)amino-5-cloro-2-nitrobenceno, 4-amino-3-nitrofenol, 1-(2'-ureidoetil)amino-4-nitrobenceno, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamin-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinolina, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, ácido picrámico y sus sales, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico y 2-cloro-6-etilamino-1-hidroxi-4-nitrobenceno.

65 Los agentes colorantes de oxidación preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen al menos un colorante directo que se selecciona de nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas o indofenoles, preferentemente del grupo de los colorantes conocidos con las denominaciones internacionales o nombres comerciales HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC

Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1 y Acid Black 52 así como 1,4-diamino-2-nitrobenzoceno, 2-amino-4-nitrofenol, 1,4-bis-(β-hidroxi-etil)-amino-2-nitrobenzoceno, 3-nitro-4-(β-hidroxi-etil)-aminofenol, 2-(2-hidroxi-etil)amino-4,6-dinitrofenol, 1-(2'-hidroxi-etil)amino-4-metil-2-nitrobenzoceno, 1-amino-4-(2-hidroxi-etil)-amino-5-cloro-2-nitrobenzoceno, 4-amino-3-nitrofenol, 1-(2-ureido-etil)amino-4-nitrobenzoceno, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamin-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, ácido picrámico y sus sales, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico y 2-cloro-6-etilamino-1-hidroxi-4-nitrobenzoceno.

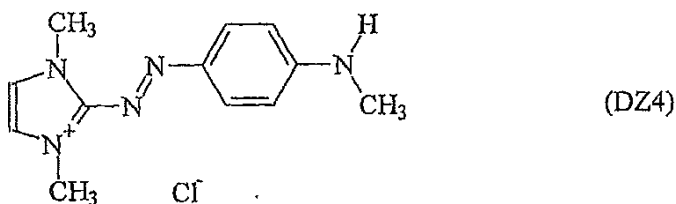
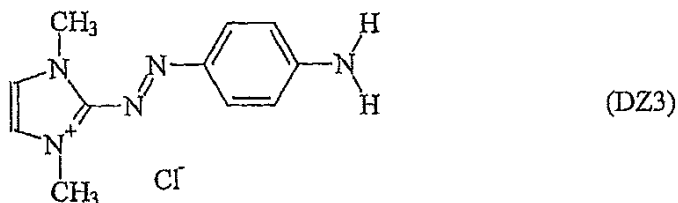
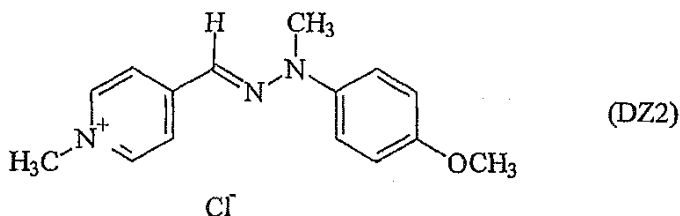
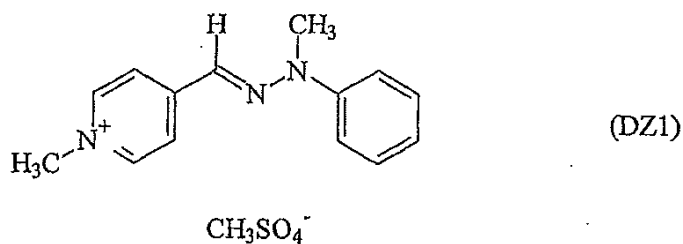
Además, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener un colorante directo catiónico. A este respecto se prefieren especialmente

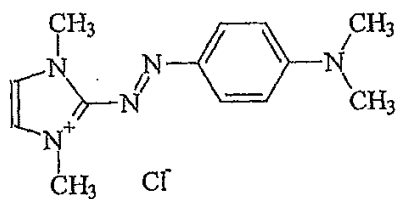
(a) colorantes catiónicos de trifenilmetano, tales como por ejemplo Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 y Basic Violet 14,

(b) sistemas aromáticos que están sustituidos con un grupo de nitrógeno cuaternario, tales como por ejemplo Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 y Basic Brown 17, así como

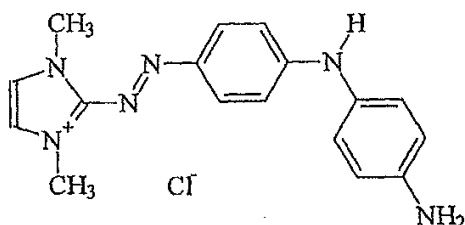
(c) colorantes directos que contienen un heterociclo, que presenta al menos un átomo de nitrógeno cuaternario, tal como se mencionan por ejemplo en el documento EP-A2-998 908, al que se hace referencia explícita en este punto, en las reivindicaciones 6 a 11.

Los colorantes directos catiónicos preferentes del grupo (c) son en particular los siguientes compuestos:

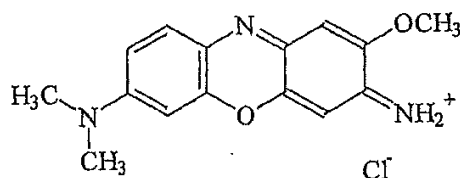




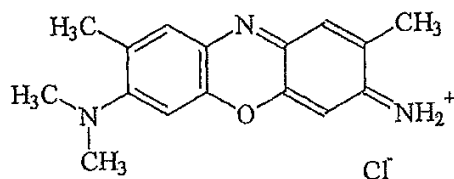
(DZ5)



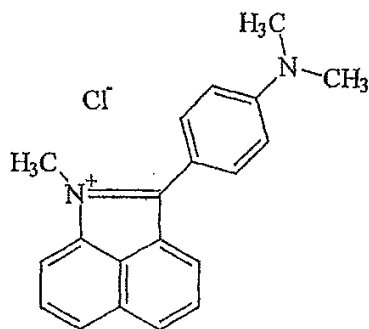
(DZ6)



(DZ7)



(DZ8)



(DZ9)

5 Los compuestos de fórmulas (DZ1), (DZ3) y (DZ5), que se conocen también con las denominaciones Basic Yellow 87, Basic Orange 31 y Basic Red 51, son colorantes directos catiónicos muy especialmente preferentes del grupo (c).

Los colorantes directos catiónicos que se comercializan con la marca registrada Arianor<sup>®</sup> son de acuerdo con la invención igualmente colorantes directos catiónicos muy especialmente preferentes.

10 Los agentes de acuerdo con la invención de acuerdo con esta forma de realización contienen los colorantes directos preferentemente en una cantidad del 0,01 % al 20 % en peso, con respecto al agente colorante total.

15 Además, las preparaciones de acuerdo con la invención pueden contener también colorantes que se producen en la naturaleza tal como están contenidos por ejemplo en Henna roja, Henna neutra, Henna negra, flor de camomila, madera de sándalo, té negro, corteza de arraclán, salvia, palo de Campeche, raíz de rubia, tierra japónica, sedre y raíz de ancusa.

20 No es necesario que los productos de partida de colorantes de oxidación o los colorantes directos representen respectivamente compuestos unitarios. Más bien pueden estar contenidos en los agentes colorantes para el cabello de acuerdo con la invención, de manera condicionada por el procedimiento de preparación para los colorantes

individuales, en cantidades inferiores aún otros componentes, en tanto que éstos no influyan de manera desventajosa en el resultado de color o deban excluirse por otros motivos, por ejemplo toxicológicos.

Con respecto a los colorantes que pueden usarse en los agentes colorantes y tintes para el cabello de acuerdo con la invención se hace referencia además expresamente a la monografía Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7 (páginas 248-250; colorantes directos) así como capítulo 8, páginas 264-267; productos de partida de colorantes de oxidación), publicado como volumen 7 de la serie "Dermatology" (editores: Ch., Culnan y H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, así como el "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", editado por la Comunidad Europea, que puede obtenerse en forma de disquete por la Asociación Federal Alemana de Industria y Comercio para Fármacos, Artículos Dietéticos y Productos para el Cuidado Corporal, asociación registrada, Mannheim.

En otra forma de realización, los agentes de acuerdo con la invención contienen adicionalmente una combinación de componente

- A compuestos que contiene un grupo carbonilo reactivo, con componente  
 B compuestos seleccionados de (a) compuestos de CH-azidas, (b) compuestos con grupo amino primario o secundario o grupo hidroxilo, seleccionado de aminas aromáticas primarias o secundarias, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno y compuestos de hidroxilo aromáticos, (c) aminoácidos, (d) oligopéptidos constituidos por de 2 a 9 aminoácidos.

Los compuestos de acuerdo con la invención con un grupo carbonilo reactivo (a continuación denominado también compuestos de carbonilo reactivos o componente A) tienen al menos un grupo carbonilo como grupo reactivo, que reacciona con los compuestos del componente B con la formación de un enlace químico que une los dos componentes. Además están comprendidos de acuerdo con la invención como componente A también aquéllos compuestos, en los que el grupo carbonilo reactivo está derivatizado o enmascarado de manera que la reactividad del átomo de carbono del grupo carbonilo derivatizado o enmascarado con respecto al componente B está siempre presente. Estos derivados son preferentemente compuestos de condensación de compuestos de carbonilo reactivos con

- a) aminas y sus derivados con formación de iminas u oximas como compuesto de condensación  
 b) de alcoholes con formación de acetales o cetales como compuesto de condensación.

El componente A se selecciona preferentemente del grupo que se forma a partir de acetofenona, propiofenona, 2-hidroxiacetofenona, 3-hidroxiacetofenona, 4-hidroxiacetofenona, 2-hidroxi-propiofenona, 3-hidroxi-propiofenona, 4-hidroxi-propiofenona, 2-hidroxi-butirofenona, 3-hidroxi-butirofenona, 4-hidroxi-butirofenona, 2,4-dihidroxiacetofenona, 2,5-dihidroxiacetofenona, 2,6-dihidroxiacetofenona, 2,3,4-trihidroxiacetofenona, 3,4,5-trihidroxiacetofenona, 2,4,6-trihidroxiacetofenona, 2,4,6-trimetoxiacetofenona, 3,4,5-trimetoxiacetofenona, cetil dietílico de la 3,4,5-trimetoxiacetofenona, 4-hidroxi-3-metoxi-acetofenona, 3,5-dimetoxi-4-hidroxiacetofenona, 4-aminoacetofenona, 4-dimetilaminoacetofenona, 4-morfolinoacetofenona, 4-piperidinoacetofenona, 4-imidazolinoacetofenona, 2-hidroxi-5-bromo-acetofenona, 4-hidroxi-3-nitroacetofenona, ácido acetofenona-2-carboxílico, ácido acetofenona-4-carboxílico, benzofenona, 4-hidroxi-benzofenona, 2-aminobenzofenona, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 2,4-dihidroxi-benzofenona, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-1-acetonaftona, 1-hidroxi-2-acetonaftona, cromona, ácido cromon-2-carboxílico, flavona, 3-hidroxi-flavona, 3,5,7-trihidroxi-flavona, 4',5,7-trihidroxi-flavona, 5,6,7-trihidroxi-flavona, quercetina, 1-indanona, 9-fluorena, 3-hidroxi-fluorena, antrona, 1,8-dihidroxiantrona, vanillina, coniferilaldehído, 2-metoxibenzaldehído, 3-metoxibenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 2-etoxibenzaldehído, 3-etoxibenzaldehído, 4-etoxibenzaldehído, 4-hidroxi-2,3-dimetoxi-benzaldehído, 4-hidroxi-2,5-dimetoxi-benzaldehído, 4-hidroxi-2,6-dimetoxi-benzaldehído, 4-hidroxi-2-metil-benzaldehído, 4-hidroxi-3-metil-benzaldehído, 4-hidroxi-2,3-dimetil-benzaldehído, 4-hidroxi-2,5-dimetil-benzaldehído, 4-hidroxi-2,6-dimetil-benzaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetil-benzaldehído, 3,5-dietoxi-4-hidroxi-benzaldehído, 2,6-dietoxi-4-hidroxi-benzaldehído, 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído, 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído, 2-etoxi-4-hidroxi-benzaldehído, 3-etoxi-4-hidroxi-benzaldehído, 4-etoxi-2-hidroxi-benzaldehído, 4-etoxi-3-hidroxi-benzaldehído, 2,3-dimetoxibenzaldehído, 2,4-dimetoxibenzaldehído, 2,5-dimetoxibenzaldehído, 2,6-dimetoxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, 3,5-dimetoxibenzaldehído, 2,3,4-trimetoxibenzaldehído, 2,3,5-trimetoxibenzaldehído, 2,3,6-trimetoxibenzaldehído, 2,4,6-trimetoxibenzaldehído, 2,4,5-trimetoxibenzaldehído, 2,5,6-trimetoxibenzaldehído, 2-hidroxibenzaldehído, 3-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 2,3-dihidroxibenzaldehído, 2,4-dihidroxibenzaldehído, 2,5-dihidroxibenzaldehído, 2,6-dihidroxibenzaldehído, 3,5-dihidroxibenzaldehído, 2,3,4-trihidroxibenzaldehído, 2,3,5-trihidroxibenzaldehído, 2,3,6-trihidroxibenzaldehído, 2,4,6-trihidroxibenzaldehído, 2,4,5-trihidroxibenzaldehído, 2,5,6-trihidroxibenzaldehído, 4-hidroxi-2-metoxibenzaldehído, 4-dimetilaminobenzaldehído, 4-dietilaminobenzaldehído, 4-dimetilamino-2-hidroxibenzaldehído, 4-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído, 4-pirrolidinobenzaldehído, 4-morfolinobenzaldehído, 2-morfolinobenzaldehído, 4-piperidinobenzaldehído, 2-metoxi-1-naftaldehído, 4-metoxi-1-naftaldehído, 2-hidroxi-1-naftaldehído, 2,4-dihidroxi-1-naftaldehído, 4-hidroxi-3-metoxi-1-naftaldehído, 2-hidroxi-4-metoxi-1-naftaldehído, 3-hidroxi-4-metoxi-1-naftaldehído, 2,4-dimetoxi-1-naftaldehído, 3,4-dimetoxi-1-naftaldehído, 4-hidroxi-1-naftaldehído, 4-dimetilamino-1-naftaldehído, 2-metoxi-zimtaldehído, 4-metoxi-zimtaldehído, 4-hidroxi-3-metoxi-zimtaldehído, 3,5-dimetoxi-4-hidroxi-zimtaldehído, 4-dimetilaminozimtaldehído, 2-dimetilaminobenzaldehído, 2-cloro-4-dimetilaminobenzaldehído, 4-dimetilamino-2-

metilbenzaldehído, 4-dietilaminozimtaldehído, 4-dibutilamino-benzaldehído, 4-difenilamino-benzaldehído, 4-dimetilamino-2-metoxibenzaldehído, 4-(1-imidazolil)-benzaldehído, piperonal, 2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-benzo[ij]quinolizin-9-carboxaldehído, 2,3,6,7-tetrahidro-8-hidroxi-1H,5H-benzo[ij]quinolizin-9-carboxaldehído, N-etilcarbazol-3-aldehído, 2-formilmetilen-1,3,3-trimetilindolina (aldehído de Fischers o aldehído tribase), 2-indolaldehído, 3-indolaldehído, 1-metilindol-3-aldehído, 2-metilindol-3-aldehído, 1-acetilindol-3-aldehído, 3-acetilindol, 1-metil-3-acetilindol, 2-(1',3',3'-trimetil-2-indoliniliden)-acetaldehído, 1-metilpirrol-2-aldehído, 1-metil-2-acetilpirrol, 4-piridinaldehído, 2-piridinaldehído, 3-piridinaldehído, 4-acetilpiridina, 2-acetilpiridina, 3-acetilpiridina, piridoxal, quinolin-3-aldehído, quinolin-4-aldehído, antipirín-4-aldehído, furfural, 5-nitrofurfural, 2-tenoil-trifluoro-acetona, cromon-3-aldehído, 3-(5'-nitro-2'-furyl)-acroleína, 3-(2'-furyl)-acroleína e imidazol-2-aldehído, 1,3-diacetilbenceno, 1,4-diacetilbenceno, 1,3,5-triacetilbenceno, 2-benzoil-acetofenona, 2-(4'-metoxibenzoil)-acetofenona, 2-(2'-furoil)-acetofenona, 2-(2'-piridoil)-acetofenona y 2-(3'-piridoil)-acetofenona, bencilidenacetona, 4-hidroxibencilidenacetona, 2-hidroxibencilidenacetona, 4-metoxibencilidenacetona, 4-hidroxi-3-metoxibencilidenacetona, 4-dimetilaminobencilidenacetona, 3,4-metilendioxibencilidenacetona, 4-pirrolidinobencilidenacetona, 4-piperidinobencilidenacetona, 4-morfolinobencilidenacetona, 4-dietilaminobencilidenacetona, 3-benciliden-2,4-pentandiona, 3-(4'-hidroxibenciliden)-2,4-pentandiona, 3-(4'-dimetilaminobenciliden)-2,4-pentandiona, 2-bencilidenciclohexanona, 2-(4'-hidroxibenciliden)-ciclohexanona, 2-(4'-dimetilaminobenciliden)-ciclohexanona, 2-benciliden-1,3-ciclohexandiona, 2-(4'-hidroxibenciliden)-1,3-ciclohexandiona, 3-(4'-dimetilaminobenciliden)-1,3-ciclohexandiona, 2-benciliden-5,5-dimetil-1,3-ciclohexandiona, 2-(4'-hidroxibenciliden)-5,5-dimetil-1,3-ciclohexandiona, 2-(4'-hidroxi-3-metoxibenciliden)-5,5-dimetil-1,3-ciclohexandiona, 2-(4'-dimetilaminobenciliden)-5,5-dimetil-1,3-ciclohexandiona, 2-bencilidenciclopentanona, 2'-(4'-hidroxibenciliden)-ciclopentanona, 2-(4'-dimetilaminobenciliden)-ciclopentanona, 5-(4-dimetilaminofenil)penta-2,4-dienal, 5-(4-dietilaminofenil)penta-2,4-dienal, 5-(4-metoxifenil)penta-2,4-dienal, 5-(3,4-dimetoxifenil)penta-2,4-dienal, 5-(2,4-dimetoxifenil)penta-2,4-dienal, 5-(4-piperidinofenil)penta-2,4-dienal, 5-(4-morfolinofenil)penta-2,4-dienal, 5-(4-pirrolidinofenil)penta-2,4-dienal, 6-(4-dimetilaminofenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(4-dietilaminofenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(4-metoxifenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(3,4-dimetoxifenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(2,4-dimetoxifenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(4-piperidinofenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(4-morfolinofenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(4-pirrolidinofenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 5-(4-dimetilamino-1-naftil)penta-3,5-dienal, 2-nitrobenzaldehído, 3-nitrobenzaldehído, 4-nitrobenzaldehído, 4-metil-3-nitrobenzaldehído, 3-hidroxi-4-nitrobenzaldehído, 4-hidroxi-3-nitrobenzaldehído, 5-hidroxi-2-nitrobenzaldehído, 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído, 2-hidroxi-3-nitrobenzaldehído, 2-fluoro-3-nitrobenzaldehído, 3-metoxi-2-nitrobenzaldehído, 4-cloro-3-nitrobenzaldehído, 2-cloro-6-nitrobenzaldehído, 5-cloro-2-nitrobenzaldehído, 4-cloro-2-nitrobenzaldehído, 2,4-dinitrobenzaldehído, 2,6-dinitrobenzaldehído, 2-hidroxi-3-metoxi-5-nitrobenzaldehído, 4,5-dimetoxi-2-nitrobenzaldehído, 6-nitropiperonal, 2-nitropiperonal, 5-nitrovanillina, 2,5-dinitrosalicilaldehído, 5-bromo-3-nitrosalicilaldehído, ácido 3-nitro-4-formilbencenosulfónico, 4-nitro-1-naftaldehído, 2-nitrozimtaldehído, 3-nitrozimtaldehído, 4-nitrozimtaldehído, 9-metil-3-carbazolaldehído, 9-etil-3-carbazolaldehído, 3-acetilcarbazol, 3,6-diacetil-9-etilcarbazol, 3-acetil-9-metilcarbazol, 1,4-dimetil-3-carbazolaldehído, 1,4,9-trimetil-3-carbazolaldehído, bencenosulfonato, p-toluenosulfonato, metanosulfonato, perclorato, sulfato, cloruro, bromuro, yoduro, tetraclorozincato, metilsulfato, trifluorometanosulfonato, tetrafluoroborato de 4-formil-1-metilpiridinio, 2-formil-1-metilpiridinio, 4-formil-1-etilpiridinio, 2-formil-1-etilpiridinio, 4-formil-1-bencilpiridinio, 2-formil-1-bencilpiridinio, 4-formil-1,2-dimetilpiridinio, 4-formil-1,3-dimetilpiridinio, 4-formil-1-metilquinolinio, 2-formil-1-metilquinolinio, 4-acetil-1-metilpiridinio, 2-acetil-1-metilpiridinio, 4-acetil-1-metilquinolinio, 5-formil-1-metilquinolinio, 6-formil-1-metilquinolinio, 7-formil-1-metilquinolinio, 8-formil-1-metilquinolinio, 5-formil-1-etilquinolinio, 6-formil-1-etilquinolinio, 7-formil-1-etilquinolinio, 8-formil-1-etilquinolinio, 5-formil-1-bencilquinolinio, 6-formil-1-bencilquinolinio, 7-formil-1-bencilquinolinio, 8-formil-1-bencilquinolinio, 5-formil-1-alilquinolinio, 6-formil-1-alilquinolinio, 7-formil-1-alilquinolinio y 8-formil-1-alilquinolinio, 5-acetil-1-metilquinolinio, 6-acetil-1-metilquinolinio, 7-acetil-1-metilquinolinio, 8-acetil-1-metilquinolinio, 5-acetil-1-etilquinolinio, 6-acetil-1-etilquinolinio, 7-acetil-1-etilquinolinio, 8-acetil-1-etilquinolinio, 5-acetil-1-bencilquinolinio, 6-acetil-1-bencilquinolinio, 7-acetil-1-bencilquinolinio, 8-acetil-1-bencilquinolinio, 5-acetil-1-alilquinolinio, 6-acetil-1-alilquinolinio, 7-acetil-1-alilquinolinio y 8-acetil-1-alilquinolinio, 9-formil-10-metilacridinio, 4-(2'-formilvinil)-1-metilpiridinio, 1,3-dimetil-2-(4'-formilfenil)-bencimidazolio, 1,3-dimetil-2-(4'-formilfenil)-imidazolio, 2-(4'-formilfenil)-3-metilbenzotiazolio, 2-(4'-acetilfenil)-3-metilbenzotiazolio, 2-(4'-formilfenil)-3-metilbenzoxazolio, 2-(5'-formil-2'-furyl)-3-metilbenzotiazolio, 2-(5'-formil-2'-furyl)-3-metilbenzotiazolio, 2-(5'-formil-2'-tienil)-3-metilbenzotiazolio, 2-(3'-formilfenil)-3-metilbenzotiazolio, 2-(4'-formil-1-naftil)-3-metilbenzotiazolio, 5-cloro-2-(4'-formilfenil)-3-metilbenzotiazolio, 2-(4'-formilfenil)-3,5-dimetilbenzotiazolio, isatina, 1-metil-isatina, 1-alil-isatina, 1-hidroximetil-isatina, 5-cloro-isatina, 5-metoxi-isatina, 5-nitroisatina, 6-nitro-isatina, 5-sulfo-isatina, 5-carboxi-isatina, quinisatina, 1-metilquinisatina, así como mezclas discrecionales de los compuestos mencionados anteriormente.

Como CH-acidas se consideran generalmente aquellos compuestos que portan un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono alifático, produciéndose una activación del correspondiente enlace carbono-hidrógeno debido a sustituyentes extractores de electrones. Entre los compuestos de CH-acidas se encuentran de acuerdo con la invención también enaminas, que se producen mediante tratamiento alcalino de N-heterociclos cuaternarios con un grupo alquilo de CH-acida que está conjugado con el nitrógeno cuaternario.

Los compuestos de CH-acidas del componente B se seleccionan preferentemente del grupo que está constituido por yoduro de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio, p-toluenosulfonato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio, metanosulfonato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio, 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina (base de Fischer), yoduro de 2,3-dimetil-benzotiazolio, p-toluenosulfonato de 2,3-dimetil-benzotiazolio, p-toluenosulfonato de 2,3-dimetil-nafto[1,2-d]tiazolio, p-toluenosulfonato de 3-etil-2-metilnafto[1,2-d]tiazolio, rodanina, ácido rodanin-3-acético, yoduro de 1,4-

5 dimetilquinolinio, yoduro de 1,2-dimetilquinolinio, ácido barbitúrico, ácido tiobarbitúrico, ácido 1,3-dimetiltiobarbitúrico, ácido 1,3-dietiltiobarbitúrico, ácido 1,3-dietilbarbitúrico, oxindol, acetato de 3-indoxilo, 2-cumaranona, 5-hidroxi-2-cumaranona, 6-hidroxi-2-cumaranona, 3-metil-1-fenil-pirazolin-5-ona, indan-1,2-diona, indan-1,3-diona, indan-1-ona, benzoiacetoneitrilo, 3-dicianmetilenindan-1-ona, clorhidrato de 2-amino-4-imino-1,3-tiazolina, 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona, 2H-1,4-benzoxazin-4H-3-ona, yoduro de 3-etil-2-metil-benzoxazolio, yoduro de 3-etil-2-metil-benzotiazolio, yoduro de 1-etil-4-metil-quinolinio, yoduro de 1-etil-2-metilquinolinio, yoduro de 1,2,3-trimetilquinoxalinio, p-toluenosulfonato de 3-etil-2-metil-benzoxazolio, p-toluenosulfonato de 3-etil-2-metil-benzotiazolio, p-toluenosulfonato de 1-etil-4-metil-quinolinio, p-toluenosulfonato de 1-etil-2-metilquinolinio y p-toluenosulfonato de 1,2,3-trimetilquinoxalinio.

10 Una coloración oxidativa de las fibras puede realizarse en presencia de productos de partida de colorantes de oxidación básicamente con oxígeno del aire. Preferentemente se usa sin embargo un agente de oxidación químico, especialmente cuando además de la coloración se desea un efecto de aclaramiento en cabello humano. Este efecto de aclaramiento puede desearse independientemente del procedimiento de coloración. La presencia de productos de partida de colorantes de oxidación no es, según esto, ninguna condición previa obligatoria para un uso de agentes de oxidación en los agentes de acuerdo con la invención. Como agente de oxidación se tienen en cuenta persulfatos, cloritos y en particular peróxido de hidrógeno o sus productos de adición de urea, melamina así como borato de sodio.

20 Los agentes de acuerdo con la invención pueden formularse en caso de uso de agentes de oxidación sólidos como polvo de flujo libre o también como comprimidos, de modo que puede prescindirse del uso de materiales de soporte líquidos. En esta forma de realización se prefieren especialmente agentes colorantes de oxidación de acuerdo con la invención que comprenden como agente de oxidación vehículos sólidos que contienen peróxido de hidrógeno; preferentemente peróxido de urea, peróxido de melamina y/o percarbonato de sodio, y están confeccionados preferentemente como color para cabello en polvo.

30 De acuerdo con la invención pueden aplicarse sobre el cabello el agente colorante de oxidación también junto con un catalizador, que activa la oxidación de los productos de partida de colorantes, por ejemplo mediante oxígeno del aire. Tales catalizadores son por ejemplo iones metálicos, yoduros, quinonas o determinadas enzimas.

35 Los iones metálicos adecuados son por ejemplo  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Al^{3+}$ . Son especialmente adecuados a este respecto  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , y  $Mn^{2+}$ . Los iones metálicos pueden usarse en principio en forma de una sal discrecional fisiológicamente compatible o en forma de un compuesto complejo. Las sales preferentes son los acetatos, sulfatos, haluros, lactatos y tartratos. Mediante uso de estas sales metálicas tanto puede acelerarse la formación de la coloración como puede influirse también de manera dirigida en el matiz de color.

40 Las enzimas adecuadas son por ejemplo peroxididasas que pueden reforzar claramente la acción de bajas cantidades de peróxido de hidrógeno. Además son adecuadas de acuerdo con la invención aquellas enzimas que con ayuda de oxígeno del aire oxidan directamente los productos de partida de colorantes de oxidación, tales como por ejemplo las lacasas, o generan in situ cantidades bajas de peróxido de hidrógeno y de esta manera activan la oxidación de los productos de partida de colorantes de manera biocatalítica. Los catalizadores especialmente adecuados para la oxidación de los precursores de colorantes son las denominadas 2-electrones-oxidoreductasas en combinación con los sustratos específicos para ello, por ejemplo

- 45 - piranosa-oxidasa y por ejemplo D-glucosa o galactosa,
- glucosa-oxidasa y D-glucosa,
- 50 - glicerina-oxidasa y glicerina,
- piruvato-oxidasa y ácido benzoracémico o sus sales,
- alcohol-oxidasa y alcohol (MeOH, EtOH),
- 55 - lactato-oxidasa y ácido láctico y sus sales,
- tirosinasa-oxidasa y tirosina,
- uricasa y ácido úrico o sus sales,
- 60 - colinoxidasa y colina,
- aminoácido-oxidasa y aminoácidos.

65 En caso de una aplicación de agentes de oxidación se prepara el propio agente colorante de manera conveniente antes de la aplicación mediante mezclado de la preparación del agente de oxidación con la preparación que contiene



los productos de partida de colorantes. El preparado de color para cabello listo para su uso que se produce a este respecto debería presentar preferentemente un valor de pH en el intervalo de 6 a 12. Se prefiere especialmente la aplicación de los agentes colorantes para cabello en un medio débilmente alcalino. Las temperaturas de aplicación pueden encontrarse en un intervalo entre 15 °C y 40 °C. Tras un tiempo de acción de 5 a 45 minutos se separa el agente colorante para cabello mediante enjuagado del cabello que va a colorearse.

En particular en caso del cabello que puede colorearse difícilmente puede aplicarse sobre el cabello un agente de acuerdo con la invención eventualmente con productos de partida de colorantes adicionales pero también sin mezclado previo con el componente de oxidación. Tras un tiempo de acción de 20 a 30 minutos se aplica entonces, (eventualmente tras un levado intermedio) el componente de oxidación. Tras un periodo de acción adicional de 10 a 20 minutos se lava entonces y en caso deseado se lava posteriormente con champú. En esta forma de realización de acuerdo con una primera variante, en la que la aplicación previa de los productos de partida de colorantes debe provocar una mejor penetración en el cabello, se ajusta el correspondiente agente a un valor de pH de aproximadamente 4 a 7. De acuerdo con una segunda variante se tiene como objetivo en primer lugar una oxidación del aire, presentando el agente aplicado preferentemente un valor de pH de 7 a 10. En la siguiente oxidación posterior acelerada puede ser preferente el uso de disoluciones de peroxidisulfato ajustadas de manera ácida como agentes de oxidación.

Los agentes colorantes de acuerdo con la invención pueden contener además todos los principios activos, aditivos y coadyuvantes conocidos para tales preparaciones. En muchos casos, los agentes colorantes contienen al menos un tensioactivo, siendo adecuados en principio tanto tensioactivos aniónicos como zwitteriónicos, anfólicos, no iónicos y catiónicos. Sin embargo en muchos casos ha resultado ventajoso seleccionar los tensioactivos de tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos o no iónicos.

Como tensioactivos aniónicos son adecuados en preparaciones de acuerdo con la invención todas las sustancias tensioactivas aniónicas adecuadas para su uso en el cuerpo humano. Éstas están caracterizadas por un grupo aniónico que se vuelve soluble en agua tal como por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipófilo con por ejemplo de 10 a 22 átomos de C. Adicionalmente pueden estar contenidos en la molécula grupos glicol o poliglicoléter, grupos éster, éter y amido así como grupos hidroxilo. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son, respectivamente en forma de las sales de sodio, potasio y amonio así como de las sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 o 3 átomos de C en el grupo alcohol,

- ácidos grasos lineales con 10 a 22 átomos de C (jabones),
- ácidos étercarboxílicos de fórmula  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , en la que R es un grupo alquilo lineal con 10 a 22 átomos de C y  $x = 0$  o de 1 a 16,
- sarcósidos de acilo con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- tauridos de acilo con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- isetionatos de acilo con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- ésteres mono y dialquílico de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y ésteres monoalquilpolioxietílico de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y de 1 a 6 grupos oxietilo,
- alcanosulfonatos lineales con 12 a 18 átomos de C,
- alfa-olefinasulfonatos lineales con 12 a 18 átomos de C,
- ésteres metílicos de ácido alfa-sulfo-graso de ácidos grasos con 12 a 18 átomos de C,
- sulfatos de alquilo y sulfatos de alquilpoliglicoléter de fórmula  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , en la que R es un grupo alquilo preferentemente lineal con 10 a 18 átomos de C y  $x = 0$  o de 1 a 12,
- mezclas de hidroxisulfonatos tensioactivos de acuerdo con el documento DE-A-37 25 030,
- hidroxialquilpolietilenglicoléter y/o hidroxialquilenpropilenglicoléter sulfatados de acuerdo con el documento DE-A-37 23 354,
- ácidos grasos insaturados sulfonados con 12 a 24 átomos de C y de 1 a 6 dobles enlaces de acuerdo con el documento DE-A-39 26 344,
- ésteres del ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes, que representan productos de adición de aproximadamente 2-15 moléculas de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes grasos con 8 a 22 átomos de C.

Los tensioactivos aniónicos preferentes son sulfatos de alquilo, sulfatos de alquilpoliglicoléter y ácidos étercarboxílicos con 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula así como en particular sales de ácidos carboxílicos C8-C22 saturados y en particular insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.

Los tensioactivos no ionógenos contienen como grupo hidrófilo por ejemplo un grupo poliol, un grupo polialquilenglicoléter o una combinación de grupo poliol y grupo poliglicoléter. Tales compuestos son por ejemplo

- productos de adición de 2 a 30 mol de óxido de etileno y/o de 0 a 5 mol de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de C, a ácidos grasos con 12 a 22 átomos de C y a alquilfenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo,
- mono y diésteres de ácidos grasos  $C_{12}-C_{22}$  de productos de adición de 1 a 30 mol de óxido de etileno a glicerina,

- mono y oligoglicósidos de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y sus análogos etoxilados así como
- productos de adición de 5 a 60 mol de óxido de etileno a aceite de ricino y aceite de ricino endurecido.

5 Los tensioactivos no iónicos preferentes son alquilpoliglicósidos de fórmula general R<sup>1</sup>O-(Z)<sub>x</sub>. Estos compuestos están caracterizados por los siguientes parámetros.

10 El resto alquilo R<sup>1</sup> contiene de 6 a 22 átomos de carbono y puede ser tanto lineal como ramificado. Se prefieren restos alifáticos primarios lineales y ramificados con metilo en la posición 2. Tales restos alquilo son por ejemplo 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo, 1-cetilo y 1-estearilo. Se prefieren especialmente 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo. En caso de uso de los denominados "oxo-alcoholes" como productos de partida predominan compuestos con un número impar de átomos de carbono en la cadena de alquilo.

15 Los alquilpoliglicósidos que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo únicamente un determinado resto alquilo R<sup>1</sup>. Habitualmente se preparan estos compuestos sin embargo partiendo de grasas y aceites naturales o aceites minerales. En este caso se encuentran como restos alquilo R mezclas que corresponden a los compuestos de partida o que corresponden al respectivo procesamiento de estos compuestos.

Se prefieren especialmente aquellos alquilpoliglicósidos, en los que R<sup>1</sup> está compuesto

- esencialmente de grupos alquilo C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub>,
- esencialmente de grupos alquilo C<sub>12</sub> y C<sub>14</sub>,
- esencialmente de grupos alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub> o
- esencialmente de grupos alquilo C<sub>12</sub> a C<sub>16</sub>.

25 Como componente de azúcar Z pueden usarse mono- u oligosacáridos discretos. Habitualmente se usan azúcares con 5 o 6 átomos de carbono así como los correspondientes oligosacáridos. Tales azúcares son por ejemplo glucosa, fructosa, galactosa, arabinosa, ribosa, xilosa, lixosa, alosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, talosa y sacarosa. Los componentes de azúcar preferentes son glucosa, fructosa, galactosa, arabinosa y sacarosa; se prefiere especialmente glucosa.

30 Los alquilpoliglicósidos que pueden usarse de acuerdo con la invención contienen en promedio de 1,1 a 5 unidades de azúcar. Se prefieren alquilpoliglicósidos con valores de x de 1,1 a 1,6. Se prefieren muy especialmente alquilglicósidos, en los que x asciende a de 1,1 a 1,4.

35 Además de su acción tensioactiva, los alquilglicósidos pueden servir también para mejorar la fijación de componentes de aroma sobre el cabello. El experto recurrirá por tanto, para el caso que se desee una acción del aceite de perfume que exceda del periodo del tratamiento del cabello sobre el cabello, preferentemente a esta clase de sustancias como ingrediente adicional de las preparaciones de acuerdo con la invención.

40 También los homólogos alcoxilados de los alquilpoliglicósidos mencionados pueden usarse de acuerdo con la invención. Estos homólogos pueden contener en promedio hasta 10 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno por unidad de alquilglicósido.

45 Además pueden usarse, en particular como co-tensioactivo, tensioactivos zwitteriónicos. Como tensioactivos zwitteriónicos se designan aquellos compuestos tensioactivos que portan en la molécula al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo -COO<sup>(-)</sup> o -SO<sub>3</sub><sup>(-)</sup>. Los tensioactivos zwitteriónicos especialmente adecuados son las denominadas betaínas tales como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de cocoalquil-dimetilamonio, glicinatos de N-acil-aminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de cocoacilaminopropil-dimetilamonio, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxietil-imidazolininas con respectivamente de 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo o acilo así como el glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilo. Un tensioactivo zwitteriónico preferente es el derivado de amida de ácido graso conocido por la denominación INCI cocamidopropil betaína.

55 Igualmente, en particular como co-tensioactivo, son adecuados los tensioactivos anfólics. Por tensioactivos anfólics se entiende aquellos compuestos tensioactivos que aparte de un grupo alquilo o acilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> en la molécula contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH- o -SO<sub>3</sub>H y pueden formar sales internas. Los ejemplos de tensioactivos anfólics adecuados son N-alquil-glicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos con respectivamente de aproximadamente 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfólics especialmente preferentes son el propionato de N-cocoalquilamino, el propionato de cocoacilaminoetilamino y la acil(C<sub>12-18</sub>)sarcosina.

De acuerdo con la invención se usan como tensioactivos catiónicos en particular aquéllos del tipo de los compuestos de amonio cuaternario, de los esterquats y de las amidoaminas.

65 Los compuestos de amonio cuaternario preferentes son haluros de amonio, en particular cloruros y bromuros, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetil-amonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por

ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetil-metilamonio, así como los compuestos de imidazolio conocidos por las denominaciones INCI Quaternium-27 y Quaternium-83. Las cadenas de alquilo largas de los tensioactivos mencionados anteriormente presentan preferentemente de 10 a 18 átomos de carbono.

En caso de los esterquats se trata de sustancias conocidas que contienen tanto al menos una función éster como al menos un grupo amonio cuaternario como elemento de estructura. Los esterquats preferentes son sales de ésteres cuaternarias de ácidos grasos con trietanolamina, sales de ésteres cuaternarias de ácidos grasos con dietanolalquilaminas y sales de ésteres cuaternarias de ácidos grasos con 1,2-dihidroxi-propildialquilaminas. Tales productos se comercializan por ejemplo con las marcas registradas Stepantex<sup>®</sup>, Dehyquart<sup>®</sup> y Armocare<sup>®</sup>. Los productos Armocare<sup>®</sup> VGH-70, un cloruro de N,N-bis(2-palmitoiloxi-etil)dimetilamonio, así como Dehyquart<sup>®</sup> F-75 y Dehyquart<sup>®</sup> AU-35 son ejemplos de tales esterquats.

Las alquilamidoaminas se preparan habitualmente mediante amidación de ácidos grasos naturales o sintéticos y secciones de ácidos grasos con dialquilaminoaminas. Un compuesto especialmente adecuado de acuerdo con la invención de este grupo de sustancias lo representa la estearamidopropildimetilamina que puede obtenerse en el comercio con la denominación Tegoamid<sup>®</sup> S 18.

Los hidrolizados de proteínas cuaternizados representan otros tensioactivos catiónicos que pueden usarse de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención son igualmente adecuados aceites de silicona catiónicos tales como por ejemplo los productos que pueden obtenerse en el comercio Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsión Dow Corning 929 (que contiene una silicona modificada con hidroxilamino, que se denomina también amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) así como Abil<sup>®</sup>-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos dicuaternarios, Quaternium-80).

Un ejemplo de un derivado de azúcar cuaternario que puede usarse como tensioactivo catiónico lo representa el producto comercial Glucquat<sup>®</sup>100, de acuerdo con la nomenclatura INCI un "cloruro de lauril metil gluceth-10 hidroxipropil dimonio".

En caso de los compuestos usados como tensioactivos con grupos alquilo puede tratarse respectivamente de sustancias unitarias. Sin embargo por regla general se prefiere partir en la preparación de estas sustancias de materias primas nativas vegetales o animales, de modo que se obtengan mezclas de sustancias con distintas longitudes de cadena de alquilo dependientes de la respectiva materia prima.

En el caso de los tensioactivos, que representan productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes grasos o derivados de estos productos de adición, pueden usarse tanto productos con una distribución de homólogos "normal" como aquéllos con una distribución de homólogos limitada. Por distribución de homólogos "normal" se entiende a este respecto mezclas de homólogos que se obtienen en la reacción de alcohol graso y óxido de alquileo usando metales alcalinos, hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino como catalizadores. Por el contrario, las distribuciones de homólogos limitadas se obtienen cuando por ejemplo se usan hidrotalcitas, sales de metal alcalinotérreo de ácidos etercarboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metal alcalinotérreo como catalizadores. Puede ser preferente el uso de productos con distribución de homólogos limitada.

Además, los agentes colorantes de acuerdo con la invención pueden contener otros principios activos, coadyuvantes y aditivos, tales como por ejemplo

- polímeros no iónicos tales como por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, polivinilpirrolidona y copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo y polisiloxanos,
- polímeros catiónicos tales como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos con grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de acrilamida-cloruro dimetildialil-amonio, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo-vinilpirrolidona cuaternizados con sulfato de dietilo, copolímeros de vinilpirrolidona-metocloruro de imidazolinio y poli(alcohol vinílico) cuaternizado,
- polímeros zwitteriónicos y anfóteros tales como por ejemplo copolímeros de cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de terc-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo,
- polímeros aniónicos tales como por ejemplo poli(ácidos acrílicos), poli(ácidos acrílicos) reticulados, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico, copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de metilviniléter/anhídrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butyl-acrilamida,
- agentes espesantes tales como agar-agar, goma guar, alginatos, goma xantana, goma arábica, goma karaya, harina de semilla de algarrobo, gomas de semillas de lino, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones de almidón y derivados tales como amilosa, amilopeptina y dextrinas, arcillas tales como por ejemplo bentonita o hidrocoloides completamente sintéticos tales como por ejemplo poli(alcohol vinílico),

- agentes estructurantes tales como ácido maleico y ácido láctico,
- compuestos de acondicionamiento de cabello tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalinas,
- 5 - hidrolizados de proteínas, en particular hidrolizados de elastina, colágeno, queratina, proteína de la leche, proteína de soja y proteína de trigo, sus productos de condensación con ácidos grasos así como hidrolizados de proteínas cuaternizados,
- aceites de perfume, dimetilisorbida y ciclodextrinas,
- disolventes y solubilizadores tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerina y dietilenglicol,
- 10 - principios activos que mejoran la estructura de la fibra, en particular mono-, di- y oligosacáridos tales como por ejemplo glucosa, galactosa, fructosa, azúcar de fruta y lactosa,
- aminas cuaternizadas tales como metosulfato de metil-1-alkilamidoetil-2-alkilimidazolinio
- desespumantes tales como siliconas,
- colorantes para la tinción del agente,
- 15 - principios activos anticapa tales como piroctona olamina, cinc omadina y climbazol,
- agentes fotoprotectores, en particular benzofenonas derivatizadas, derivados de ácido cinámico y triazinas,
- sustancias para el ajuste del valor de pH, tales como por ejemplo ácidos habituales, en particular ácidos beneficiosos y bases,
- principios activos tales como alantoína, ácidos pirrolidincarboxílicos y sus sales así como bisabolol,
- 20 - vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas, en particular aquellas de los grupos A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, C, E, F y H,
- extractos de plantas tales como los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, camomila, raíz de lampazo, cola de caballo, espino blanco, tila, almendra, aloe vera, aguja de picea, castaño de indias, madera de sándalo, enebro, coco, mango, albaricoque, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, uva, salvia, romero, abedul, malva, cardamina, serpol, aquilea, tomillo, melisa, gatuña, uña de caballo, malvisco, meristemo,
- 25 - ginseng y raíz de jengibre,
- colesterol,
- agentes que proporcionan consistencia tales como ésteres de azúcar, poliolésteres o poliálquiléter,
- grasas y ceras tales como espermaceti, cera de abeja, cera montana y parafinas,
- alcanolamidas de ácidos grasos,
- 30 - formadores de complejos tales como EDTA, NTA, ácido β-alanindiacético y ácidos fosfónicos,
- sustancias de hinchamiento y penetración tales como glicerina, propilenglicolmonoetiléter, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidinas, ureas así como fosfatos primarios, secundarios y terciarios,
- agentes de enturbiamiento tales como látex, copolímeros de estireno/PVP y de estireno/acrilamida
- agentes de brillo de perla tales como mono y diestearato de etilenglicol así como diestearato de PEG-3,
- 35 - pigmentos,
- estabilizadores para peróxido de hidrógeno y otros agentes de oxidación,
- agentes expansores tales como mezclas de propano-butano, N<sub>2</sub>O, dimetiléter, CO<sub>2</sub> y aire,
- antioxidantes.
  
- 40 Con respecto a otros componentes facultativos así como las cantidades usadas de estos componentes se remite expresamente al manual especializado conocido por el experto, por ejemplo Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2<sup>a</sup> edición, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989.
  
- 45 En otra forma de realización preferente, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener emulsionantes (F). Los emulsionantes producen en la superficie límite de fases la formación de capas de adsorción estables en agua o en aceite, que protegen las gotas dispersadas frente a la coalescencia y con ello estabilizan la emulsión. Los emulsionantes están constituidos por tanto como los tensioactivos por una parte de molécula hidrófoba y una parte de molécula hidrófila. Los emulsionantes hidrófilos forman preferentemente emulsiones O/W y los emulsionantes hidrófobos forman preferente emulsiones W/O. Por una emulsión puede entenderse una distribución en forma de gotas (dispersión) de un líquido en otro líquido aplicando energía para la creación de superficies límite de fases estabilizadoras por medio de tensioactivos. La elección de estos tensioactivos emulsionantes o emulsionantes depende a este respecto de las sustancias que van a dispersarse y de la respectiva fase exterior así como de la finura de la emulsión. Los emulsionantes que pueden usarse de acuerdo con la invención son por ejemplo
- 50
- 55 - productos de adición de 4 a 30 mol óxido de etileno y/o de 0 a 5 mol de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de C, a ácidos grasos con 12 a 22 átomos de C y a alquilfenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo,
- mono y diésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> de productos de adición de 1 a 30 mol de óxido de etileno a polioles con 3 a 6 átomos de carbono, en particular a glicerina,
- 60 - productos de adición de óxido de etileno y poliglicerina a ésteres de ácidos grasos de metilglucósido, alcanolamidas de ácidos grasos y glucamidas de ácidos grasos,
- mono y oligoglucósido de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y sus análogos etoxilados, prefiriéndose grados de oligomerización de 1,1 a 5, en particular de 1,2 a 2,0, y glucosa como componente de azúcar,
- mezclas de (oligo)-glucósidos de alquilo y alcoholes grasos por ejemplo el producto que puede obtenerse en el comercio Montanov<sup>®</sup>68,
- 65 - productos de adición de 5 a 60 mol de óxido de etileno a aceite de ricino y aceite de ricino endurecido,

- ésteres parciales de polioles con 3-6 átomos de carbono con ácidos grasos saturados con 8 a 22 átomos de C,
- esteroides. Como esteroides se entiende un grupo de esteroides que portan en el átomo de C 3 de la estructura de esteroide un grupo hidroxilo y se aíslan tanto de tejido animal (zooesteroides) como también de grasas vegetales (fitoesteroides). Los ejemplos de zooesteroides son el colesterol y el lanosterol. Los ejemplos de fitoesteroides adecuados son ergosterol, estigmasterol y sitosterol. También se aíslan esteroides de hongos y levaduras, los denominados micosteroides.
- fosfolípidos. Por esto se entiende sobre todo los fosfolípidos de glucosa que se obtienen por ejemplo como lecitinas o fosfatidilcolinas de por ejemplo yema de huevo o semillas de plantas (por ejemplo habas de soja).
- ésteres de ácido graso de azúcares y alcoholes de azúcar, tales como sorbitol,
- poliglicerinas y derivados de poliglicerinas tales como por ejemplo poli-12-hidroxiestearato de poliglicerina (producto comercial Dehymuls® PGPH),
- ácidos grasos lineales y ramificados con 8 a 30 átomos de C y sus sales de Na, K, amonio, Ca, Mg y Zn.

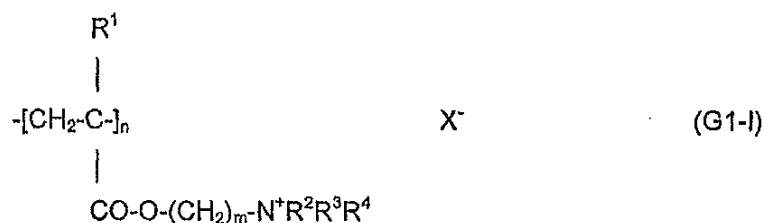
Los agentes de acuerdo con la invención contienen los emulsionantes preferentemente en cantidades del 0,1 - 25 % en peso, en particular del 0,5 - 15 % en peso, con respecto al agente total.

Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener al menos un emulsionante no ionógeno con un valor HLB de 8 a 18. De acuerdo con la invención pueden preferirse especialmente emulsionantes no ionógenos con un valor HLB de 10 - 15.

Se mostrado además ventajoso cuando están contenidos polímeros (G) en los agentes de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferente se añaden a los agentes de acuerdo con la invención por tanto polímeros, habiendo resultado eficaces tanto polímeros catiónicos, aniónicos, anfóteros como no iónicos.

De acuerdo con la invención pueden usarse polímeros preferentemente catiónicos o anfóteros. Por polímeros catiónicos o anfóteros ha de entenderse polímeros que presentan en la cadena principal y/o lateral un grupo que puede ser catiónico "temporal" o "permanentemente". Como "catiónico permanentemente" se designan de acuerdo con la invención aquéllos polímeros que presentan un grupo catiónico independientemente del valor de pH del agente. Éstos son por regla general polímeros que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario, por ejemplo en forma de un grupo amonio. Los grupos catiónicos preferentes son grupos amonio cuaternarios. En particular aquellos polímeros, en los que el grupo amonio cuaternario está unido a través de un grupo hidrocarburo C1-4 a una cadena principal polimérica constituida por ácido acrílico, ácido metacrílico o sus derivados, han resultado especialmente adecuados .

Los homopolímeros de fórmula general (G1-I),



en la que es  $R^1 = -H$  o  $-CH_3$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  independientemente entre sí se seleccionan de grupos alquilo, alquenoilo o hidroxialquilo C1-4, es  $m = 1, 2, 3$  o  $4$ ,  $n$  es un número natural y  $X^-$  es un anión orgánico o inorgánico fisiológicamente compatible, así como copolímeros que están constituidos esencialmente por las unidades monoméricas expuestas en la fórmula (G1-I) así como unidades monoméricas no ionógenas, son polímeros catiónicos especialmente preferentes. En el contexto de estos polímeros se prefieren de acuerdo con la invención aquéllos para los que se aplica al menos una de las siguientes condiciones:

- $R^1$  representa un grupo metilo
- $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representan grupos metilo
- $m$  tiene el valor 2.

Como contraiones  $X^-$  fisiológicamente compatibles se tienen en consideración por ejemplo iones haluro, iones sulfato, iones fosfato, iones metosulfato así como iones orgánicos tales como iones lactato, citrato, tartrato y acetato. Se prefieren iones haluro, en particular cloruro.

Un homopolímero especialmente adecuado es el poli(cloruro de metacrilatoiloxietiltrimetilamonio), en caso deseado reticulado, con la denominación INCI Polyquaternium-37. Tales productos pueden obtenerse en el comercio por ejemplo con las denominaciones Rheocare® CTH (Cosmetic Rheologies) y Synthalen® CR (Ethnichem). La reticulación puede realizarse en caso deseado con ayuda de compuestos olefínicamente insaturados de manera múltiple, por ejemplo divinilbenceno, tetraaliloxietano, metilénbisacrilamida, dialiléter, polialilpoligliceriléter, o éteres

alifícos de azúcares o derivados de azúcar tales como eritritol, pentaeritritol, arabitol, manitol, sorbitol, sacarosa o glucosa. Un agente de reticulación preferente es metilbisacrilamida.

El homopolímero se usa preferentemente en forma de una dispersión polimérica no acuosa, que debería presentar una proporción de polímero no por debajo del 30 % en peso. Tales dispersiones poliméricas pueden obtenerse en el comercio con las denominaciones Salcare® SC 95 (aproximadamente un 50 % de proporción de polímero, otros componentes: aceite mineral (denominación INCI: aceite mineral) y tridecil-polioxiopropileno-polioxi-etileno-éter (denominación INCI: PPG-1-trideceth-6)) y Salcare® SC 96 (aproximadamente un 50 % de proporción de polímero, otros componentes: mezcla de diésteres del propilenglicol con una mezcla de ácido caprílico y cáprico (denominación INCI: dicaprilato/dicaprato de propilenglicol) y tridecil-polioxiopropileno-polioxi-etileno-éter (denominación INCI: PPG-1-trideceth-6)).

Los copolímeros con unidades monoméricas de acuerdo con la fórmula (G1-I) contienen como unidades monoméricas no ionógenas preferentemente acrilamida, metacrilamida, éster alquílico C<sub>1-4</sub> del ácido acrílico y éster alquílico C<sub>1-4</sub> del ácido metacrílico. Entre estos monómeros no ionógenos se prefiere especialmente la acrilamida. También estos copolímeros pueden estar reticulados, tal como se ha descrito anteriormente en el caso de los homopolímeros. Un copolímero preferente de acuerdo con la invención es el copolímero reticulado de acrilamida-cloruro de metacrililoilolixietiltrimetilamonio. Tales copolímeros, en los que los monómeros se encuentran en una proporción en peso de aproximadamente 20:80, pueden obtenerse en el comercio como dispersión polimérica no acuosa aproximadamente al 50 % con la denominación Salcare® SC 92.

Otros polímeros catiónicos preferentes por ejemplo

- derivados de celulosa cuaternizados, tal como pueden obtenerse éstos en el comercio con las denominaciones Celquat® y Polymer JR®. Los compuestos Celquat® H 100, Celquat® L 200 y Polymer JR® 400 son derivados de celulosa cuaternizados preferentes,
- poliglicósidos de alquilo catiónicos de acuerdo con el documento DE-PS 44 13 686,
- miel cationizada, por ejemplo el producto comercial Honeyquat® 50,
- derivados catiónicos de guar, tales como en particular los productos comercializados con los nombres comerciales Cosmedia® Guar y Jaguar®,
- sales poliméricas de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico. Los productos que pueden obtenerse en el comercio con las denominaciones Merquat®100 (poli(cloruro de dimetildialilamonio)) y Merquat®550 (copolímero de cloruro dimetildialilamonio-acrilamida) son ejemplos de tales polímeros catiónicos,
- copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternizados del acrilato y metacrilato de dialquilaminoalquilo, tales como por ejemplo copolímeros cuaternizados con dietilsulfato de vinilpirrolidona-metacrilato de dimetilaminoetilo. Tales compuestos pueden obtenerse con las denominaciones Gafquat®734 y Gafquat®755,
- copolímeros de vinilpirrolidona-metocloruro de vinilimidazolio, tal como se ofrecen éstos con las denominaciones Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 y HM 552,
- poli(alcohol vinílico) cuaternizado,
- así como los polímeros conocidos con las denominaciones Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27 con átomos de nitrógeno cuaternarios en la cadena principal de polímero.

Igualmente como polímeros catiónicos pueden usarse los polímeros conocidos con las denominaciones Polyquaternium-24 (producto comercial por ejemplo Quatrisoft® LM 200). Igualmente pueden usarse de acuerdo con la invención los copolímeros de la vinilpirrolidona, tal como pueden obtenerse como productos comerciales Copolymer 845 (fabricante: ISP), Gaffix® VC 713 (fabricante: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 y Luviquat® MS 370.

Otros polímeros catiónicos que pueden usarse en los agentes de acuerdo con la invención son los denominados polímeros "temporalmente catiónicos". Estos polímeros contienen habitualmente un grupo amino que se encuentra con determinados valores de pH como grupo amonio cuaternario y por consiguiente de manera catiónica. Se prefieren por ejemplo quitosano y sus derivados, tal como están disponibles libremente en el comercio por ejemplo con las denominaciones comerciales Hydagen® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamer® PC y Chitolam® NB/101.

Los polímeros catiónicos preferentes de acuerdo con la invención son derivados de celulosa catiónicos y quitosano y sus derivados, en particular los productos comerciales Polymer®JR 400, Hydagen® HCMF y Kytamer® PC, derivados catiónicos de guar, derivados catiónicos de miel, en particular el producto comercial Honeyquat® 50, poliglicósidos de alquilo catiónicos de acuerdo con el documento DE-PS 44 13 686 y polímeros del tipo Polyquaternium-37.

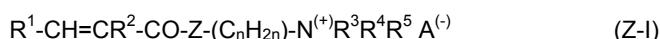
Además, hidrolizados de proteínas cationizadas pueden pertenecer a los polímeros catiónicos, pudiendo proceder el hidrolizado de proteínas en el que se basan de animal, por ejemplo de leche o queratina, de la planta, por ejemplo de trigo, maíz, arroz, patatas, soja o almendras, de formas de vida marinas, por ejemplo de algas, o hidrolizados de proteínas obtenidos mediante biotecnología. Los hidrolizados de proteínas en los que se basan los derivados catiónicos de acuerdo con la invención pueden obtenerse a partir de las correspondientes proteínas mediante una

hidrólisis química, en particular alcalina o ácida, mediante una hidrólisis enzimática y/o de una combinación de los dos tipos de hidrólisis. La hidrólisis de proteínas da como resultado por regla general un hidrolizado de proteínas con una distribución de peso molecular de aproximadamente 100 Dalton hasta varios miles de Dalton. Se prefieren aquellos hidrolizados de proteínas catiónicos, cuya proporción de proteína en la que se basan presenta un peso molecular de 100 hasta 25000 Dalton, preferentemente de 250 a 5000 Dalton. Además por hidrolizados de proteínas catiónicos puede entenderse aminoácidos cuaternarios y sus mezclas. La cuaternización de los hidrolizados de proteínas o de los aminoácidos se realiza con frecuencia por medio de sales de amonio cuaternario tales como por ejemplo haluros de N,N-dimetil-N-(n-alkil)-N-(2-hidroxi-3-cloro-n-propil)-amonio. Además, los hidrolizados de proteínas catiónicos pueden derivatizarse también aún posteriormente. Como ejemplos típicos de los hidrolizados de proteínas y derivados de hidrolizados de proteínas catiónicos de acuerdo con la invención se mencionan los productos que pueden obtenerse en el comercio y denominados con las denominaciones INCI en el "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (séptima edición 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702): cocodimonio hidroxipropil colágeno hidrolizado, cocodimonio hidroxipropil caseína hidrolizada, cocodimonio hidroxipropil colágeno hidrolizado, cocodimonio hidroxipropil queratina para cabello hidrolizada, cocodimonio hidroxipropil queratina hidrolizada, cocodimonio hidroxipropil proteína de arroz hidrolizada, cocodimonio hidroxipropil proteína de soja hidrolizada, cocodimonio hidroxipropil proteína de trigo hidrolizada, HCl de hidroxipropil arginina lauril/miristil éter, hidroxipropiltrimonio gelatina, hidroxipropiltrimonio caseína hidrolizada, hidroxipropiltrimonio colágeno hidrolizado, hidroxipropiltrimonio proteína conquiolina hidrolizada, hidroxipropiltrimonio queratina hidrolizada, hidroxipropiltrimonio proteína de fibra de arroz hidrolizada, hidroxipropiltrimonio proteína de soja hidrolizada, hidroxipropil proteína vegetal hidrolizada, hidroxipropiltrimonio proteína de trigo hidrolizada, hidroxipropiltrimonio proteína de trigo hidrolizada/siloxisilicatos, laurdimonio hidroxipropil proteína de soja hidrolizada, laurdimonio hidroxipropil proteína de trigo hidrolizada, laurdimonio hidroxipropil proteína de trigo hidrolizada/siloxisilicatos, laurildimonio hidroxipropil caseína hidrolizada, laurildimonio hidroxipropil colágeno hidrolizado, laurildimonio hidroxipropil queratina hidrolizada, laurildimonio hidroxipropil proteína de soja hidrolizada, estardimonio hidroxipropil caseína hidrolizada, estardimonio hidroxipropil colágeno hidrolizado, estardimonio hidroxipropil queratina hidrolizada, estardimonio hidroxipropil proteína de arroz hidrolizada, estardimonio hidroxipropil proteína de soja hidrolizada, estardimonio hidroxipropil proteína vegetal hidrolizada, estardimonio hidroxipropil proteína de trigo hidrolizada, esteartrimonio hidroxietil colágeno hidrolizado, Quaternium-76 colágeno hidrolizado, Quaternium-79 colágeno hidrolizado, Quaternium-79 queratina hidrolizada, Quaternium-79 proteína de la leche hidrolizada, Quaternium-79 proteína de soja hidrolizada, Quaternium-79 proteína de trigo hidrolizada.

Se prefieren muy especialmente los hidrolizados de proteínas y derivados de hidrolizados de proteínas catiónicos de base vegetal.

Adicionalmente a los polímeros catiónicos o en su lugar pueden contener los agentes de acuerdo con la invención también polímeros anfóteros. Éstos presentan adicionalmente al menos un grupo cargado negativamente en la molécula y se designan también como polímeros zwitteriónicos. Los polímeros zwitteriónicos que pueden usarse preferentemente en el contexto de la presente invención están compuestos esencialmente de

A) monómeros con grupos amonio cuaternario de fórmula general (Z-I),



en la que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí representan hidrógeno o un grupo metilo y  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí representan grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, Z es un grupo NH o un átomo de oxígeno, n es un número entero de 2 a 5 y  $A^{(-)}$  es el anión de un ácido orgánico o inorgánico y

B) ácidos carboxílicos monoméricos de fórmula general (Z-II),



en los que  $R^6$  y  $R^7$  independientemente entre sí son hidrógeno o grupos metilo.

Los monómeros de partida adecuados son por ejemplo dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida y dietilaminoetilacrilamida, cuando Z significa un grupo NH o acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo y acrilato de dietilaminoetilo, cuando Z es un átomo de oxígeno.

Los monómeros que contienen un grupo amino terciario se cuaternizan entonces de manera conocida, siendo especialmente adecuados como reactivos de alquilación cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo. La reacción de cuaternización puede realizarse en disolución acuosa o en el disolvente.

Ventajosamente se prefieren aquellos monómeros de fórmula (Z-I) que representan derivados de la acrilamida o metacrilamida. Además se prefieren aquellos monómeros que contienen como contraiones iones haluro,

metoxisulfato o etoxisulfato. Igualmente se prefieren aquellos monómeros de fórmula (Z-I), en los que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son grupos metilo.

El cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio es un monómero muy especialmente preferente de fórmula (Z-I).

Como ácidos carboxílicos monoméricos de fórmula (Z-II) son adecuados ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido 2-metil-crotonico. Preferentemente se usan ácido acrílico o metacrílico, en particular ácido acrílico.

Los polímeros zwitteriónicos que pueden usarse de acuerdo con la invención se preparan a partir de monómeros de fórmulas (Z-I) y (Z-II) según procedimientos de polimerización en sí conocidos. La polimerización puede realizarse o bien en disolución acuosa o acuosa-alcohólica. Como alcoholes se usan alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente isopropanol, que sirven al mismo tiempo como reguladores de la polimerización. A la disolución de monómeros pueden añadirse sin embargo también otros componentes como reguladores, por ejemplo ácido fórmico o mercaptanos, tales como tioetanol y ácido tioglicólico. La iniciación de la polimerización se realiza con ayuda de sustancias formadoras de radicales. Para ello pueden usarse sistemas redox y/o formadores de radicales que se descomponen térmicamente del tipo de los compuestos azoicos, tales como por ejemplo nitrilo del ácido azoisobutírico, azo-bis-(ácido cianopentanoico) o diclorhidrato de azo-bis-(amidinopropano). Como sistemas redox son adecuados por ejemplo combinaciones de peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de potasio o amonio así como hidroperóxido de terc-butilo con sulfito de sodio, ditionito de sodio o clorhidrato de hidroxilamina como componente de reducción.

La polimerización puede realizarse de manera isotérmica o en condiciones adiabáticas, pudiendo oscilar el intervalo de temperatura durante el transcurso de la reacción entre 20 °C y 200 °C, dependiendo de las proporciones de concentración mediante el calor de polimerización que se libera y la reacción debe realizarse eventualmente con I sobrepresión que se ajusta. Preferentemente, la temperatura de reacción se ajusta entre 20 °C y 100 °C.

El valor de pH durante la copolimerización puede oscilar en un amplio intervalo. Ventajosamente se polimeriza a bajos valores de pH; sin embargo son posibles también valores de pH por encima del punto neutro. Tras la polimerización se ajusta con una base acuosa, por ejemplo disolución de hidróxido de sodio, disolución de hidróxido de potasio o amoníaco, hasta un valor de pH entre 5 y 10, preferentemente de 6 a 8. De los ejemplos pueden sacarse indicaciones más detalladas con respecto al procedimiento de polimerización.

Han resultado especialmente eficaces aquellos polímeros, en los que los monómeros de fórmula (Z-I) se encontraban en exceso en comparación con los monómeros de fórmula (Z-II). Por tanto es preferente de acuerdo con la invención usar aquellos polímeros que están compuestos de monómeros de fórmula (Z-I) y los monómeros de fórmula (Z-II) en una proporción molar de 60:40 a 95:5, en particular de 75:25 a 95:5.

Los polímeros catiónicos o anfóteros están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,05 % al 10 % en peso, con respecto al agente total. Se prefieren especialmente cantidades del 0,1 % al 5 % en peso.

En caso de los polímeros aniónicos (G2) se trata de polímeros aniónicos que presentan grupos carboxilato y/o grupos sulfonato. Los ejemplos de monómeros aniónicos, a partir de los cuales pueden componerse polímeros de este tipo, son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, anhídrido maleico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. A este respecto pueden encontrarse los grupos ácidos total o parcialmente como sal de sodio, potasio, amonio, mono- o trietanolamonio. Los monómeros preferentes son ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y ácido acrílico.

Han resultado muy especialmente eficaces los polímeros aniónicos que contienen como monómero único o co-monómero ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, pudiéndose encontrar el grupo ácido sulfónico total o parcialmente como sal de sodio, potasio, amonio, mono- o trietanolamonio.

Se prefiere especialmente el homopolímero del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, que puede obtenerse en el comercio por ejemplo con la denominación Rheothik<sup>®</sup>11-80.

Dentro de esta forma de realización puede ser preferente usar copolímeros de al menos un monómero aniónico y al menos un monómero no ionógeno. Con respecto a los monómeros aniónicos se remite a las sustancias mencionadas anteriormente. Los monómeros no ionógenos preferentes son acrilamida, metacrilamida, éster del ácido acrílico, éster del ácido metacrílico, vinilpirrolidona, éter vinílico y éster vinílico. Los copolímeros aniónicos preferentes son copolímeros de ácido acrílico-acrilamida así como en particular copolímeros de poli(acrilamida) con monómeros que contienen grupos ácido sulfónico. Un copolímero aniónico especialmente preferente está compuesto del 70 % al 55 % en mol de acrilamida y del 30 % al 45 % en mol de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, encontrándose el grupo ácido sulfónico total o parcialmente como sal de sodio, potasio, amonio, mono- o trietanolamonio. Este copolímero puede encontrarse también de manera reticulada, usándose como agentes de reticulación preferentemente compuestos poliolefinicamente insaturados tales como tetraaliloxietano, alilsacarosa, alilpentaeritritol y metilen-bisacrilamida. Un polímero de este tipo está contenido en el



producto comercial Sepigel<sup>®</sup>305 de la empresa SEPPIC. El uso de este compuesto que además del componente polimérico contiene una mezcla de hidrocarburos (isoparafina C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub>) y un emulsionante no ionógeno (Laureth-7), ha resultado especialmente ventajoso en el contexto de la enseñanza de acuerdo con la invención.

5 También los copolímeros de acriloldimetiltaurato de sodio comercializado con la denominación Simulgel<sup>®</sup>600 como producto compuesto con isohexadecano y polisorbato-80 han resultado especialmente eficaces de acuerdo con la invención.

10 Los homopolímeros aniónicos igualmente preferentes son poli(ácidos acrílicos) no reticulados y reticulados. A este respecto los éteres alílicos de pentaeritritol, de sacarosa y de propileno pueden ser agentes de reticulación preferentes. Tales compuestos pueden obtenerse en el comercio por ejemplo con la marca registrada Carbopol<sup>®</sup>.

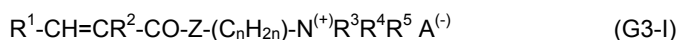
15 Los copolímeros de anhídrido maleico y metilviniléter, en particular aquéllos con reticulaciones, son igualmente polímeros que obtienen color. Un copolímero de ácido maleico-metilviniléter reticulado con 1,9-decadieno puede obtenerse en el comercio con la denominación Stabileze<sup>®</sup> QM.

Además pueden usarse como polímeros en los agentes de acuerdo con la invención polímeros anfóteros (G3). Con el término polímeros anfóteros se engloban tanto aquellos polímeros que contienen en la molécula tanto grupos amino libres como grupos -COOH o SO<sub>3</sub>H libres y pueden formar sales internas, como polímeros zwitteriónicos que contienen en la molécula grupos amonio cuaternario y grupos -COO<sup>-</sup> o -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y aquellos polímeros que contienen grupos -COOH o SO<sub>3</sub>H y grupos amonio cuaternario.

20 Un ejemplo de un polímero anfótero que puede usarse de acuerdo con la invención es la resina acrílica que puede obtenerse con la denominación Amphomer<sup>®</sup>, que representa un copolímero de metacrilato de terc-butilaminoetilo, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)acrilamida así como dos o más monómeros del grupo ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres sencillos.

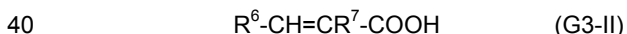
Los polímeros anfóteros usados preferentemente son aquellos polímeros que están compuestos esencialmente de

30 (a) monómeros con grupos amonio cuaternario de fórmula general (G3-I),



35 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí representan hidrógeno o un grupo metilo y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> independientemente entre sí representan grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, Z es un grupo NH o un átomo de oxígeno, n es un número entero de 2 a 5 y A<sup>(-)</sup> es el anión de un ácido orgánico o inorgánico, y

(b) ácidos carboxílicos monoméricos de fórmula general (G3-II),



en los que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> independientemente entre sí son hidrógeno o grupos metilo.

45 Estos compuestos pueden usarse de acuerdo con la invención tanto directamente como en forma de sal que se obtiene mediante neutralización de los polímeros, por ejemplo con un hidróxido alcalino. Se prefieren muy especialmente aquellos polímeros, en los que se usan monómeros del tipo (a), en los que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son grupos metilo, Z es un grupo NH y A<sup>(-)</sup> es un ion haluro, metoxisulfato o etoxisulfato; un monómero (a) especialmente preferente es cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio. Como monómeros (b) para los polímeros mencionados se usa preferentemente ácido acrílico.

50 Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener en otra forma de realización polímeros no ionógenos (G4).

Los polímeros no ionógenos adecuados son por ejemplo:

- 55
- copolímeros de vinilpirrolidona/éster vinílico, tal como se comercializan por ejemplo con la marca registrada Luviskol<sup>®</sup> (BASF). Luviskol<sup>®</sup> VA 64 y Luviskol<sup>®</sup> VA 73, respectivamente copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, son polímeros no iónicos igualmente preferentes.
  - éteres de celulosa, tales como hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, tal como se comercializan por ejemplo con la marca registrada Culminal<sup>®</sup> y Benece<sup>®</sup> (AQUALON) y tipos de Natrosol<sup>®</sup> (Hercules).
  - almidón y sus derivados, en particular éteres de almidón, por ejemplo Structure<sup>®</sup> XL (National Starch), un almidón multifuncional, tolerante a las sales;
  - goma laca
  - 65 - polivinilpirrolidonas, tal como se comercializan por ejemplo con la denominación Luviskol<sup>®</sup> (BASF).

- siloxanos. Estos siloxanos pueden ser tanto solubles en agua como insolubles en agua. Son adecuados tanto siloxanos volátiles como no volátiles, entendiéndose como siloxanos no volátiles aquellos compuestos cuyo punto de ebullición se encuentra a presión normal por encima de 200 °C. Los siloxanos preferentes son polidialquilsiloxanos, tales como por ejemplo poldimetilsiloxano, polialquilarilsiloxanos, tales como por ejemplo polifenilmethylsiloxano, polidialquilsiloxanos etoxilados así como polidialquilsiloxanos, que contienen grupos amina y/o hidroxilo.
- siliconas sustituidas de manera glicosídica.

De acuerdo con la invención es también posible que las preparaciones contengan varios, en particular dos polímeros distintos de igual carga y/o respectivamente un polímero iónico y un polímero anfótero y/o no iónico.

Los polímeros (G) están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,05 % al 10 % en peso, con respecto al agente total. Se prefieren especialmente cantidades del 0,1 % al 5 %, en particular del 0,1 % al 3 % en peso.

Adicionalmente a las sustancias mencionadas, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener otras sustancias para el cuidado. Con especial preferencia éstas son por ejemplo vitaminas, provitaminas o precursores de vitaminas, de modo que los agentes preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen adicionalmente al menos una sustancia del grupo de las vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas así como sus derivados, prefiriéndose vitaminas, pro-vitaminas y precursores de vitamina que se asignan a los grupos A, B, C, E, F y H. Éstas se han descrito en detalle anteriormente.

Otro grupo de sustancias para el cuidado que puede estar contenido en los agentes de acuerdo con la invención son los hidrolizados de proteínas y sus derivados (P). Los hidrolizados de proteínas son mezclas de productos que se obtienen mediante descomposición catalizada ácida, básica o enzimáticamente de proteínas (albúminas). Por el término hidrolizados de proteínas se entiende de acuerdo con la invención también hidrolizados totales así como aminoácidos individuales y sus derivados así como mezclas de distintos aminoácidos. Además, por el término hidrolizados de proteínas se entiende de acuerdo con la invención polímeros constituidos por aminoácidos y derivados de aminoácidos. A estos últimos pueden pertenecer por ejemplo polialanina, poliasparagina, poliserina etc. Otros ejemplos de compuestos que pueden usarse de acuerdo con la invención son L-alanil-L-prolina, poliglicina, glicil-L-glutamina o cloruro de D/L-metionina-S-metilsulfonio. Lógicamente pueden usarse de acuerdo con la invención también  $\beta$ -aminoácidos y sus derivados tales como  $\beta$ -alanina, ácido antranílico o ácido hipúrico. El peso molar de los hidrolizados de proteínas que pueden usarse de acuerdo con la invención se encuentra entre 75, el peso molar para glicina, y 200000, preferentemente asciende el peso molar a de 75 a 50000 y de manera muy especialmente preferente de 75 a 20000 Dalton.

De acuerdo con la invención pueden usarse hidrolizados de proteínas tanto de origen vegetal como animal o marino o sintético.

Los hidrolizados de proteínas animales son por ejemplo hidrolizados de proteínas de elastina, colágeno, queratina y proteína de la leche, que pueden encontrarse también en forma de sales. Tales productos se comercializan por ejemplo con las marcas registradas Dehylan<sup>®</sup> (Cognis), Promois<sup>®</sup> (Interorgana), Collapur<sup>®</sup> (Cognis), Nutrilan<sup>®</sup> (Cognis), Gelita-Sol<sup>®</sup> (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein<sup>®</sup> (Inolex) y Kerasol<sup>®</sup> (Croda).

De acuerdo con la invención se prefiere el uso de hidrolizados de proteínas de origen vegetal, por ejemplo hidrolizados de proteínas de soja, almendra, guisantes, patata y trigo. Tales productos pueden obtenerse por ejemplo con las marcas registradas Gluadin<sup>®</sup> (Cognis), DiaMin<sup>®</sup> (Diamalt), Lexein<sup>®</sup> (Inolex), Hydrosoy<sup>®</sup> (Croda), Hydrolupin<sup>®</sup> (Croda), Hydrosesame<sup>®</sup> (Croda), Hydrotritium<sup>®</sup> (Croda) y Crotein<sup>®</sup> (Croda).

Aunque se prefiere el uso de los hidrolizados de proteínas como tales, pueden usarse en su lugar eventualmente también mezclas de aminoácidos obtenidas de manera distinta. Igualmente es posible el uso de derivados de los hidrolizados de proteínas, por ejemplo en forma de sus productos de condensación con ácidos grasos. Tales productos se comercializan por ejemplo con las denominaciones Lamepon<sup>®</sup> (Cognis), Lexein<sup>®</sup> (Inolex), Crolastin<sup>®</sup> (Croda) o Crotein<sup>®</sup> (Croda).

Lógicamente, la enseñanza de acuerdo con la invención comprende todas las formas isoméricas, tales como isómeros cis-trans, diastereómeros e isómeros quirales.

De acuerdo con la invención es también posible usar una mezcla de varios hidrolizados de proteínas (P).

Los hidrolizados de proteínas (P) están contenidos en los agentes en concentraciones del 0,01 % en peso al 20 % en peso, preferentemente del 0,05 % en peso al 15 % en peso y de manera muy especialmente preferente en cantidades del 0,05 % en peso al 5 % en peso.

Además, en una forma de realización preferente de la invención puede contener un agente de acuerdo con la invención también filtros UV (I). Los filtros UV que van a usarse de acuerdo con la invención no están sujetos a

ninguna limitación general con respecto a su estructura y sus propiedades físicas. Más bien son adecuados todos los filtros UV que pueden usarse en el sector de la cosmética, cuyo máximo de absorción se encuentre en el intervalo de UVA (315-400 nm), en el intervalo de UVB (280-315 nm) o en el intervalo de UVC (<280 nm). Se prefieren especialmente filtros UV con un máximo de absorción en el intervalo de UVB, en particular en el intervalo de aproximadamente 280 nm a aproximadamente 300 nm. Los filtros UV usados de acuerdo con la invención pueden seleccionarse por ejemplo de benzofenonas sustituidas, ésteres de ácido p-aminobenzoico, ésteres de ácido difenilacrílico, ésteres de ácido cinámico, ésteres de ácido salicílico, bencimidazoles y ésteres de ácido o-aminobenzoico.

Los ejemplos de filtros UV que pueden usarse de acuerdo con la invención son ácido 4-amino-benzoico, metilsulfato de N,N,N-trimetil-4-(2-oxoborn-3-ilidenmetil)anilina, salicilato de 3,3,5-trimetil-ciclohexilo (homosalatos), 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (benzofenona-3; Uvinul<sup>®</sup>M 40, Uvasorb<sup>®</sup>MET, Neo Heliopan<sup>®</sup>BB, Eusolex<sup>®</sup>4360), ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, sodio y trietanolamina (ácido fenilbencimidazol-sulfónico; Parsol<sup>®</sup>HS; Neo Heliopan<sup>®</sup>Hydro), ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetilen)-bis(7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]hept-1-il-metano-sulfónico) y sus sales, 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propan-1,3-diona (butil-metoxidibenzoilmetano; Parsol<sup>®</sup>1789, Eusolex<sup>®</sup>9020), ácido α-(2-oxoborn-3-iliden)-tolueno-4-sulfónico y sus sales, éster etílico del ácido 4-aminobenzoico etoxilado (PEG-25 PABA; Uvinul<sup>®</sup>P 25), éster 2-etilhexílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico (octil dimetil PABA; Uvasorb<sup>®</sup>DMO, Escalol<sup>®</sup>507, Eusolex<sup>®</sup>6007), éster 2-etilhexílico del ácido salicílico (salicilato de octilo; Escalol<sup>®</sup>587, Neo Heliopan<sup>®</sup>OS, Uvinul<sup>®</sup>O18), éster isopentílico del ácido 4-metoxicinámico (p-metoxicinamato de isoamilo; Neo Heliopan<sup>®</sup>E 1000), éster 2-etilhexílico del ácido 4-metoxicinámico (metoxicinamato de octilo; Parsol<sup>®</sup>MCX, Escalol<sup>®</sup>557, Neo Heliopan<sup>®</sup>AV), ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y su sal de sodio (benzofenona-4; Uvinul<sup>®</sup>MS 40; Uvasorb<sup>®</sup>S5), 3-(4'-metilbenciliden)-D,L-alcanfor (4-metilbenciliden alcanfor; Parsol<sup>®</sup>5000, Eusolex<sup>®</sup>6300), 3-bencilidenalcanfor (3-benciliden alcanfor), salicilato de 4-isopropilbencilo, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina, ácido 3-imidazol-4-il-acrílico y sus éteres etílicos, polímeros de la N-((2 y 4)-[2-oxoborn-3-ilidenmetil]bencil)-acrilamida, 2,4-dihidroxibenzofenona (benzofenona-1; Uvasorb<sup>®</sup>20 H, Uvinul<sup>®</sup>400), éster 2-etilhexílico del ácido 1,1'-difenilacrilonitrilo (octocrileno; Eusolex<sup>®</sup>OCR, Neo Heliopan<sup>®</sup>Type 303, Uvinul<sup>®</sup>N 539 SG), éster mentílico del ácido o-aminobenzoico (antranilato de mentilo; Neo Heliopan<sup>®</sup>MA), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (benzofenona-2; Uvinul<sup>®</sup>D-50), 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona (benzofenona-6), sulfonato de 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona-5-sodio y éster 2'-etilhexílico del ácido 2-ciano-3,3'-difenilacrílico. Se prefieren ácido 4-aminobenzoico, metilsulfato de N,N,N-trimetil-4-(2-oxoborn-3-ilidenmetil)anilina, salicilato de 3,3,5-trimetil-ciclohexilo (homosalatos), 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, sodio y trietanolamina, ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetilen)-bis(7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]hept-1-il-metan-sulfónico) y sus sales, 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propan-1,3-diona, ácido α-(2-oxoborn-3-iliden)-tolueno-4-sulfónico y sus sales, éster etílico del ácido 4-aminobenzoico etoxilado, éster 2-etilhexílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico, éster 2-etilhexílico del ácido salicílico, éster isopentílico del ácido 4-metoxicinámico, éster 2-etilhexílico del ácido 4-metoxicinámico, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y su sal de sodio, 3-(4'-metilbenciliden)-D,L-alcanfor, 3-benciliden-alcanfor, salicilato de 4-isopropilbencilo, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina, ácido 3-imidazol-4-il-acrílico y sus ésteres etílicos, polímeros de la N-((2 y 4)-[2-oxoborn-3-ilidenmetil]bencil)-acrilamida. De acuerdo con la invención se prefieren especialmente 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, sodio y trietanolamina, 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)-propan-1,3-diona, éster 2-etilhexílico del ácido 4-metoxicinámico y 3-(4'-metilbenciliden)-D,L-alcanfor.

Se prefieren aquellos filtros UV cuyo coeficiente de extinción molar en el máximo de absorción se encuentra por encima de 15000, en particular por encima de 20000.

Además se encontró que con filtros UV estructuralmente similares en muchos casos el compuesto insoluble en agua presenta en el contexto de la enseñanza de acuerdo con la invención la mayor acción en comparación con aquellos compuestos solubles en agua, que se diferencian de éstos por uno o varios grupos iónicos adicionalmente. Como insoluble en agua se entiende en el contexto de la invención aquellos filtros UV que a 20 °C se disuelven en agua en no más del 1 % en peso, en particular en no más del 0,1 % en peso. Además, estos compuestos deberían ser solubles en componentes de aceite cosméticos a temperatura ambiente en al menos el 0,1 %, en particular en al menos el 1 % en peso. El uso de filtros UV insolubles en agua puede preferirse por tanto de acuerdo con la invención.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención se prefieren aquellos filtros UV que presentan un grupo catiónico, en particular un grupo amonio cuaternario.

Estos filtros UV presentan la estructura general U - Q.

La parte de estructura U representa a este respecto un grupo que absorbe rayos UV. Este grupo puede derivarse en principio de los filtros UV conocidos, que pueden usarse en el sector de la cosmética, mencionados anteriormente, en el que un grupo, por regla general un átomo de hidrógeno, del filtro UV se sustituye por un grupo catiónico Q, en particular con una función amino cuaternario. Los compuestos a partir de los cuales puede derivarse la parte de estructura U son por ejemplo

- benzofenonas sustituidas,
- ésteres del ácido p-aminobenzoico,
- ésteres del ácido difenilacrílico,
- ésteres del ácido cinámico,
- 5 - ésteres del ácido salicílico,
- bencimidazoles y
- ésteres del ácido o-aminobenzoico.

10 Se prefieren de acuerdo con la invención las partes de estructura U que se derivan de la amida del ácido cinámico o de la amida del ácido N,N-dimetilamino-benzoico.

15 Las partes de estructura U pueden seleccionarse en principio de modo que el máximo de absorción de los filtros UV pueda encontrarse tanto en el intervalo UVA (315-400 nm), como en el intervalo UVB (280-315 nm) o en el intervalo UVC (<280 nm). Se prefieren especialmente filtros UV con un máximo de absorción en el intervalo UVB, en particular en el intervalo de aproximadamente 280 nm a aproximadamente 300 nm.

20 Además, la parte de estructura U se selecciona preferentemente, también dependiendo de la parte de estructura Q, de modo que el coeficiente de extinción molar del filtro UV en el máximo de absorción se encuentra por encima de 15000, en particular por encima de 20000.

25 La parte de estructura Q contiene como grupo catiónico preferentemente un grupo amonio cuaternario. Este grupo amonio cuaternario puede estar unido en principio directamente con la parte de estructura U, de modo que la parte de estructura U representa uno de los cuatro sustituyentes del átomo de nitrógeno cargado positivamente. Sin embargo preferentemente uno de los cuatro sustituyentes en el átomo de nitrógeno cargado positivamente es un grupo, en particular un grupo alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, que actúa como enlace entre la parte de estructura U y el átomo de nitrógeno cargado positivamente.

30 Ventajosamente, el grupo Q tiene la estructura general  $-(CH_2)_x-N^+R^1R^2R^3 X^-$ , en la que x representa un número entero de 1 a 4,  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí representan grupos alquilo  $C_{14}$ ,  $R^3$  representa un grupo alquilo  $C_{1-22}$  o un grupo bencilo y  $X^-$  representa un anión fisiológicamente compatible. En el contexto de esta estructura general x representa preferentemente el número 3,  $R^1$  y  $R^2$  respectivamente representan un grupo metilo y  $R^3$  representa o bien un grupo metilo o una cadena de hidrocarburo saturada o insaturada, lineal o ramificada con 8 a 22, en particular de 10 a 18, átomos de carbono.

35 Los aniones fisiológicamente compatibles son por ejemplo aniones inorgánicos tales como haluros, en particular cloruro, bromuro y fluoruro, iones sulfato e iones fosfato así como aniones orgánicos tales como lactato, citrato, acetato, tartrato, metosulfato y tosilato.

40 Dos filtros UV preferentes con grupos catiónicos son los compuestos cloruro de (ácido cinámico)amidopropil-trimetilamonio (Incroquat<sup>®</sup>UV-283) y tosilato de dodecil-dimetilaminobenzamidopropildimetilamonio (Escalol<sup>®</sup> HP 610) que pueden obtenerse como productos comerciales.

45 Lógicamente, la enseñanza de acuerdo con la invención comprende también el uso de una combinación de varios filtros UV. En el contexto de esta forma de realización se prefiere la combinación al menos de un filtro UV insoluble en agua con al menos un filtro UV con un grupo catiónico.

Los filtros UV (I) están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención habitualmente en cantidades del 0,1-5 % en peso, con respecto al agente total. Se prefieren cantidades del 0,4-2,5 % en peso.

50 Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener además un ácido 2-pirrolidinona-5-carboxílico y sus derivados (J). Se prefieren las sales de sodio, potasio, calcio, magnesio o amonio, en las que el ion amonio porta además de hidrógeno de uno a tres grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$ . Se prefiere muy especialmente la sal de sodio. Las cantidades usadas en los agentes de acuerdo con la invención ascienden preferentemente a del 0,05 % al 10 % en peso, con respecto al agente total, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 5 %, y en particular del 0,1 % al 3 % en peso.

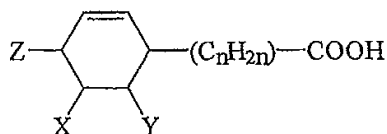
Finalmente, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener también extractos vegetales (L).

60 Habitualmente se preparan estos extractos mediante extracción de toda la planta. Sin embargo puede ser preferente en casos individuales también preparar los extractos exclusivamente de flores y/o hojas de la planta.

65 Con respecto a los extractos vegetales que pueden usarse de acuerdo con la invención se indica en particular los extractos que se mencionan en la tabla que comienza en la página 44 de la 3ª edición del manual para la declaración de ingredientes de productos cosméticos, publicado por la Asociación industrial de fabricantes de detergentes y productos para el cuidado corporal, asociación registrada (IKW), Frankfurt.

- 5 De acuerdo con la invención se prefieren sobre todo los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, henna, camomila, raíz de lampazo, cola de caballo, espinillo blanco, tila, almendra, aloe vera, aguja de picea, castaño de indias, madera de sándalo, enebro, coco, mango, albaricoque, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, uva, salvia, romero, abedul, malva, cardamina, serpol, aquilea, tomillo, melisa, gatuña, uña de caballo, malvasisco, meristemo, ginseng y raíz de jengibre.
- 10 Se prefieren especialmente los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, camomila, raíz de lampazo, tila, almendra, aloe vera, coco, mango, albaricoque, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, uva, salvia, romero, abedul, cardamina, serpol, aquilea, gatuña, meristemo, ginseng y raíz de jengibre.
- 15 De manera muy especial para el uso de acuerdo con la invención son adecuados los extractos de té verde, almendra, aloe vera, coco, mango, albaricoque, limón, trigo, kiwi y melón.
- 20 Como agentes de extracción para la preparación de los extractos de plantas mencionados pueden usarse agua, alcoholes así como sus mezclas. Entre los alcoholes se prefieren a este respecto alcoholes inferiores tales como etanol e isopropanol, en particular sin embargo alcoholes polihidroxilados tales como etilenglicol y propilenglicol, tanto como agente de extracción único como en mezcla con agua. Los extractos de planta a base de agua/propilenglicol en la proporción de 1:10 a 10:1 han resultado especialmente adecuados.
- 25 Los extractos de planta pueden usarse de acuerdo con la invención tanto en forma pura como en forma diluida. Siempre que se usen en forma diluida, éstos contienen de manera habitual aproximadamente del 2 - 80 % en peso de sustancia activa y como disolvente el agente de extracción o mezcla de agentes de extracción usados en su obtención.
- 30 Además puede ser preferente usar en los agentes de acuerdo con la invención mezclas de varios, en particular de dos, extractos de plantas distintos.
- 35 Adicionalmente puede resultar ventajoso cuando en los agentes de acuerdo con la invención están contenidos coadyuvantes de penetración y/o agentes de hinchamiento (M). A esto pueden pertenecer por ejemplo urea y derivados de urea, guanidina y sus derivados, arginina y sus derivados, silicato de sodio, imidazol y sus derivados, histidina y sus derivados, alcohol bencílico, glicerina, glicol y glicoléter, propilenglicol y propilenglicoléter, por ejemplo propilenglicolmonoetiléter, carbonatos, hidrogenocarbonatos, dioles y trioles, y en particular 1,2-dioles y 1,3-dioles tales como por ejemplo 1,2-propanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol.
- 40 Ventajosamente en el sentido de la invención pueden favorecer adicionalmente ácidos carboxílicos de cadena corta (N) al complejo de principios activos (A). por ácidos carboxílicos de cadena corta y sus derivados se entiende en el sentido de la invención ácidos carboxílicos que pueden ser saturados o insaturados y/o de cadena lineal o ramificados o cíclicos y/o aromáticos y/o heterocíclicos y presentan un peso molecular inferior a 750.
- 45 Preferentemente en el sentido de la invención pueden ser ácidos carboxílicos saturados o insaturados de cadena lineal o ramificados con una longitud de cadena de 1 hasta 16 átomos de C en la cadena, prefiriéndose muy especialmente aquéllos con una longitud de cadena de 1 hasta 12 átomos de C en la cadena.
- 50 Los ácidos carboxílicos de cadena corta en el sentido de la invención pueden presentar uno, dos, tres o más grupos carboxilo. Se prefieren en el sentido de la invención ácidos carboxílicos con varios grupos carboxilo, en particular ácidos di- y tricarboxílicos. Los grupos carboxilo pueden encontrarse total o parcialmente como éster, anhídrido de ácido, lactona, amida, ácido imídico, lactama, lactima, dicarboximida, carbohidrazida, hidrazona, hidroxama, hidroxima, amidina, amidoxima, nitrilo, éster fosfónico o éster de fosfato. Los ácidos carboxílicos usados de acuerdo con la invención pueden estar sustituidos lógicamente a lo largo de la cadena de carbono o de la estructura de anillo.
- 55 A los sustituyentes de los ácidos carboxílicos usados de acuerdo con la invención pueden pertenecer por ejemplo grupos alquilo C1-C8, alqueno C2-C8, arilo, aralquilo y aralqueno, hidroximetilo, hidroxialquilo C2-C8, hidroxialqueno C2-C8, aminometilo, aminoalquilo C2-C8, ciano, formilo, oxo, tioxo, hidroxilo, mercapto, amino, carboxilo o imino. Los sustituyentes preferentes son grupos alquilo C1-C8, hidroximetilo, hidroxilo, amino y carboxilo. Se prefieren especialmente sustituyentes en la posición □. Los sustituyentes muy especialmente preferentes son grupos hidroxilo, alcoxilo y amino, pudiendo estar sustituida además la función amino eventualmente con restos alquilo, arilo, aralquilo y/o alqueno. Además, derivados de ácido carboxílico igualmente preferentes son los ésteres fosfónicos y de fosfato.
- 60 Como ejemplos de ácidos carboxílicos de acuerdo con la invención se mencionan ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido pivalico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido glicérico, ácido glioxílico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido propiólico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido elaidico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mucónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido canfórico, ácido benzoico, ácido o,m,p-ftálico, ácido naftoico, ácido toluoílico, ácido hidratrópico, ácido atrópico, ácido cinámico, ácido isonicotínico, ácido nicotínico, ácido bicarbámico, ácido 4,4'-diciano-6,6'-binicotínico, ácido 8-carbamooctanoico, ácido 1,2,4-pentantricarboxílico, ácido 2-pirrolcarboxílico, ácido 1,2,4,6,7-naftalenopentaacético, ácido

malonaldehídico, ácido 4-hidroxitalamídico, ácido 1-pirazolcarboxílico, ácido gálico o ácido propanotricarboxílico, un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que se forma mediante compuestos de fórmula general (N-I),



(N-I)

5 en la que Z representa un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado con 4 a 12 átomos de carbono, n representa un número de 4 a 12 así como uno de los dos grupos X e Y representa un grupo COOH y el otro representa hidrógeno o un resto metilo o etilo, ácidos dicarboxílicos de fórmula general (N-I), que portan adicionalmente aún de  
10 1 a 3 sustituyentes metilo o etilo en el anillo de ciclohexeno así como ácidos carboxílicos que se producen a partir de los ácidos dicarboxílicos de acuerdo con la fórmula (N-I) formalmente mediante adición de una molécula de agua al doble enlace en el anillo de ciclohexeno.

Los ácidos dicarboxílicos de fórmula (N-I) se conocen en la bibliografía.

15 Los ácidos dicarboxílicos de fórmula (N-I) pueden prepararse por ejemplo mediante reacción de ácidos dicarboxílicos insaturados varias veces con ácidos monocarboxílicos insaturados en forma de una ciclación de Diels-Alder. Habitualmente se parte de un ácido grasos insaturado varias veces como componente ácido dicarboxílico. Se prefiere el ácido linoleico accesible a partir de grasas y aceites naturales. Como componente ácido monocarboxílico se prefieren en particular ácido acrílico, sin embargo también por ejemplo ácido metacrílico y ácido crotonico.  
20 Habitualmente, en reacciones según Diels-Alder se producen mezclas de isómeros, en las que se encuentra un componente en exceso. Estas mezclas de isómeros pueden usarse de acuerdo con la invención del mismo modo que los compuestos puros.

25 De acuerdo con la invención pueden usarse además de los ácidos dicarboxílicos preferentes de acuerdo con la fórmula (N-I) también aquellos ácidos dicarboxílicos que se diferencian de los compuestos de acuerdo con la fórmula (N-I) por de 1 a 3 sustituyentes metilo o etilo en el anillo de ciclohexeno o se forman a partir de estos compuestos formalmente mediante adición de una molécula de agua al doble enlace del anillo de ciclohexeno.

30 De acuerdo con la invención ha resultado especialmente eficaz el ácido dicarboxílico (la mezcla de ácidos dicarboxílicos), que se produce mediante reacción de ácido linoleico con ácido acrílico. A este respecto se trata de una mezcla de ácido 5- y 6-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico. Tales compuestos pueden obtenerse comercialmente con las denominaciones Westvaco Diacid® 1550 y Westvaco Diacid® 1595 (fabricante: Westvaco).

35 Además de los propios ácidos carboxílicos de cadena corta usados de acuerdo con la invención mencionados anteriormente a modo de ejemplo pueden usarse de acuerdo con la invención también sus sales fisiológicamente compatibles. Los ejemplos de tales sales son las sales alcalinas, alcalinotérreas, de cinc así como sales de amonio, por lo que ha de entenderse en el contexto de la presente solicitud también las sales de mono-, di- y trimetil-, -etil- y -hidroxietil-amonio. De manera muy especialmente preferente pueden usarse en el contexto de la invención sin embargo ácidos neutralizados con aminoácidos que reaccionan de manera alcalina, tales como por ejemplo  
40 arginina, lisina, ornitina e histidina. Además puede ser preferente por motivos de formulación seleccionar el ácido carboxílico de los agentes solubles en agua, en particular las sales solubles en agua.

45 Además es preferente de acuerdo con la invención usar ácidos hidroxicarboxílicos y según esto a su vez en particular los ácidos dihidroxi-, trihidroxi- y polihidroxicarboxílicos así como los ácidos dihidroxi-, trihidroxi- y polihidroxi- di-, tri- y policarboxílicos junto con el principio activo (A). según esto se ha mostrado que además de los ácidos hidroxicarboxílicos pueden ser muy especialmente preferentes también los ésteres de ácido hidroxicarboxílico así como las mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos y sus ésteres como también ácidos hidroxicarboxílicos  
50 poliméricos y sus ésteres. Los ésteres de ácido hidroxicarboxílico preferentes son por ejemplo ésteres completos del ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico. Otros ésteres de ácido hidroxicarboxílico básicamente adecuados son ésteres del ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico, del ácido tartrónico, del ácido D-glucónico, del ácido sacárido, del ácido místico o del ácido glucurónico. Como componente alcohol de estos ésteres son adecuados alcoholes primarios, lineales o ramificados con 8 - 22 átomos de C, o sea por ejemplo alcoholes grasos o alcoholes grasos sintéticos. A este respecto se prefieren especialmente los ésteres de alcoholes grasos C12-C15. Los ésteres de este tipo pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo con la marca registrada Cosmacol® de  
55 EniChem, Augusta Industriale. Los ácidos polihidroxipolicarboxílicos especialmente preferentes son poli(ácido láctico) y poli(ácido tartárico) así como sus ésteres.

Las siliconas representan un grupo especialmente preferente de ingredientes.

5 Los agentes preferentes de acuerdo con la invención se caracterizan por que contienen al menos una silicona, preferentemente una silicona que se selecciona entre:

10 (i) polialquilsiloxanos, poliariilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos, que son volátiles o no volátiles, de cadena lineal, ramificado o cíclico, reticulado o no reticulado;  
 (ii) polisiloxanos, que contienen en su estructura general uno o varios grupos organofuncionales que se seleccionan entre:

- 15 a) grupos aminados sustituidos o no sustituidos;  
 b) grupos (per)fluorados;  
 c) grupos tiol;  
 d) grupos carboxilato;  
 e) grupos hidroxilados;  
 f) grupos alcoxilados;  
 g) grupos aciloxialquilo;  
 20 h) grupos anfóteros;  
 i) grupos bisulfito;  
 j) grupos hidroxilacilamino;  
 k) grupos carboxilo;  
 l) grupos ácido sulfónico; y  
 m) grupos sulfato o tiosulfato;

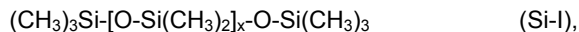
25 (iii) copolímeros de boque lineales de polisiloxano (A)-polioxialquileno (B) del tipo (A-B)<sub>n</sub> con n > 3;  
 (iv) polímeros de silicona injertados con estructura básica orgánica que no contiene silicona, que está compuesta por una cadena principal orgánica que se forma de monómeros orgánicos que no contienen silicona, en la que se injertó en la cadena así como eventualmente en al menos un extremo de cadena al menos un macrómero de  
 30 polisiloxano;  
 (v) polímeros de silicona injertados con estructura básica de polisiloxano, en la que se injertaron monómeros orgánicos que no contienen silicona, que presentan una cadena principal de polisiloxano, en la que se injertó en la cadena así como eventualmente en al menos uno de sus extremos al menos un monómero orgánico que no contiene silicona;

35 o sus mezclas.

Los agentes colorantes especialmente preferentes de acuerdo con la invención contienen la o las siliconas preferentemente en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,25 % al 7 % en peso y en particular del 0,5 % al 5 % en peso, respectivamente con respecto al agente total.

Las siliconas preferentes se describen a continuación.

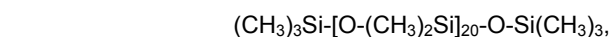
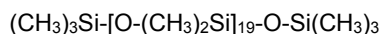
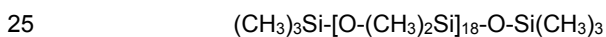
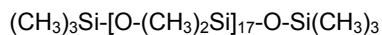
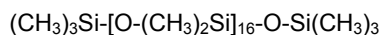
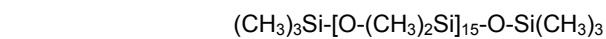
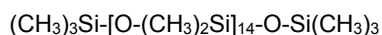
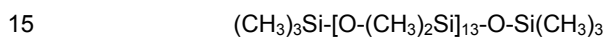
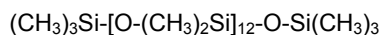
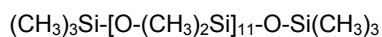
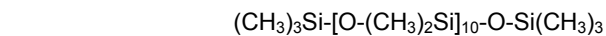
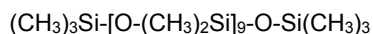
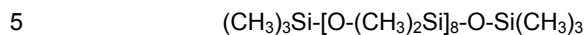
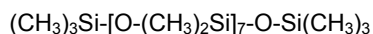
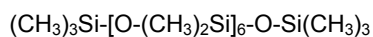
45 Los agentes colorantes de oxidación de acuerdo con la invención especialmente preferentes están caracterizados por que contienen al menos una silicona de fórmula Si-I



50 en la que x representa un número de 0 a 100, preferentemente de 0 a 50, más preferentemente de 0 a 20 y en particular de 0 a 10.

Estas siliconas se designan según la nomenclatura INCI como DIMETICONAS. Se usan en el contexto de la presente invención como silicona de fórmula Si-I preferentemente los compuestos:

- 55  $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$   
 $(CH_3)_3Si-O-(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_3$   
 $(CH_3)_3Si-[O-(CH_3)_2Si]_2-O-Si(CH_3)_3$   
 60  $(CH_3)_3Si-[O-(CH_3)_2Si]_3-O-Si(CH_3)_3$   
 $(CH_3)_3Si-[O-(CH_3)_2Si]_4-O-Si(CH_3)_3$   
 65  $(CH_3)_3Si-[O-(CH_3)_2Si]_5-O-Si(CH_3)_3$

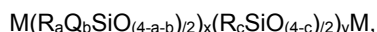


prefiriéndose especialmente (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y/o (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-[O-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

35 Lógicamente pueden estar contenidos también mezclas de las siliconas mencionadas anteriormente en los agentes de acuerdo con la invención.

Las siliconas preferentes que pueden usarse de acuerdo con la invención presentan a 20 °C viscosidades de 0,2 a 2 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, prefiriéndose especialmente siliconas con viscosidades de 0,5 a 1 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>.

40 Los agentes de acuerdo con la invención especialmente preferentes contienen una o varias siliconas aminofuncionales. Tales siliconas pueden describirse por ejemplo mediante la fórmula



45 siendo en la fórmula anterior R un hidrocarburo o un resto hidrocarburo con 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, Q es un resto polar de fórmula general -R<sup>1</sup>HZ, en la que R<sup>1</sup> es un grupo bivalente, de unión que está unido al hidrógeno y al resto Z, compuesto de átomos de carbono e hidrógeno, átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno o átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y Z es un resto orgánico, con funcionalidad amino que contiene al menos un grupo con funcionalidad amino; "a" adopta valores en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 2, "b" valores en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, "a" + "b" es inferior o igual a 3 y "c" es un número en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, y x es un número en el intervalo de 1 a aproximadamente 2.000, preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 y lo más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 25, e y es un número en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 10.000, preferentemente de aproximadamente 125 a aproximadamente 10.000 y lo más preferentemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 1.000, y M es un grupo terminal de silicona adecuado, tal como se conoce en el estado de la técnica, preferentemente trimetilsiloxilo. Los ejemplos no limitativos de los restos representados por R incluyen restos alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, isohexilo y similares; restos alqueno, tales como vinilo, halovinilo, alquilvinilo, alilo, haloalilo, alquilalilo; restos cicloalquilo, tales como ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y similares; restos fenilo, restos bencilo, restos de hidrocarburo halogenado, tales como 3-cloropropilo, 4-bromobutilo, 3,3,3-trifluoropropilo, clorociclohexilo, bromofenilo, clorofenilo y similares así como restos que contienen azufre, tales como mercaptoetilo, mercaptopropilo, mercaptohexilo, mercaptofenilo y similares; preferentemente R es un resto alquilo, que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y lo más preferentemente R es metilo. Los ejemplos de R<sup>1</sup> incluyen metileno, etileno, propileno, hexametileno, decametileno, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, fenileno, naftileno, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-; y -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(O)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

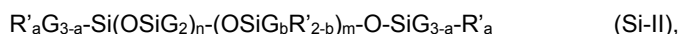
65



Z es un resto orgánico con funcionalidad amino, que contiene al menos un grupo amino funcional. Una posible fórmula para Z es  $\text{NH}(\text{CH}_2)_z\text{NH}_2$ , en la que z es 1 o más. Otra fórmula posible para Z es  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_z(\text{CH}_2)_{zz}-\text{NH}$ , en la que tanto z como zz son independientemente 1 o más, comprendiendo esta estructura estructuras de anillo de diamino, tales como piperazinilo. Z es lo más preferentemente un resto  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Otra posible fórmula para Z es  $-\text{N}(\text{CH}_2)_z(\text{CH}_2)_{zz}\text{NX}_2$  o  $-\text{NX}_2$ , en la que cada X de  $\text{X}_2$  se selecciona independientemente del grupo constituido por hidrógeno y grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, y zz es 0.

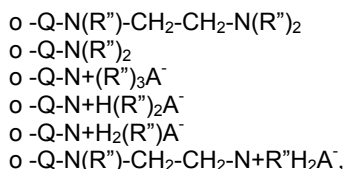
Q es lo más preferentemente un resto polar con funcionalidad amino de fórmula  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . En las fórmulas "a" adopta valores en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 2, "b" adopta valores en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, "a" + "b" es inferior o igual a 3, y "c" es un número en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3. La proporción molar de las unidades  $\text{R}_a\text{Q}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$  con respecto a las unidades  $\text{R}_c\text{SiO}_{(4-c)/2}$  se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1 : 2 a 1 : 65, preferentemente de aproximadamente 1 : 5 a aproximadamente 1 : 65 y lo más preferentemente de aproximadamente 1 : 15 a aproximadamente 1 : 20. Si se usan una o varias siliconas de la fórmula anterior, entonces pueden ser distintos los sustituyentes variables distintos en la fórmula anterior en los distintos componentes de silicona que están presentes en la mezcla de siliconas.

Los agentes colorantes de oxidación de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que contienen una silicona con funcionalidad amino de fórmula (Si-II)



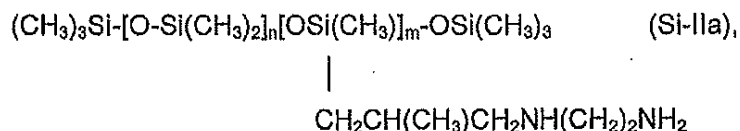
en la que significa:

- G es H, un grupo fenilo, -OH, -O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;
- a representa un número entre 0 y 3, en particular 0;
- b representa un número entre 0 y 1, en particular 1;
- m y n son números cuya suma (m + n) asciende a entre 1 y 2000, preferentemente entre 50 y 150, adoptando n preferentemente valores de 0 a 1999 y en particular de 49 a 149 y m preferentemente valores de 1 a 2000, en particular de 1 a 10,
- R' es un resto monovalente seleccionado de



en el que cada Q representa un enlace químico, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, R'' representa restos iguales o distintos del grupo -H, -fenilo, -bencilo, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)Ph, de los restos alquilo C<sub>1-20</sub>, preferentemente -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y A representa un anión que preferentemente se selecciona de cloruro, bromuro, yoduro o metosulfato.

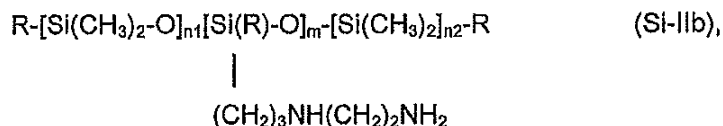
Los agentes de acuerdo con la invención especialmente preferentes están caracterizados por que contienen al menos una silicona con funcionalidad amino de fórmula (Si-IIa)



en la que m y n son números cuya suma (m + n) asciende a entre 1 y 2000, preferentemente entre 50 y 150, adoptando n preferentemente valores de 0 a 1999 y en particular de 49 a 149 y m preferentemente valores de 1 a 2000, en particular de 1 a 10.

Estas siliconas se designan según la declaración INCI como trimetilsililamodimeticonas.

Se prefieren especialmente también agentes de acuerdo con la invención que contengan una silicona con funcionalidad amino de fórmula (Si-IIb)



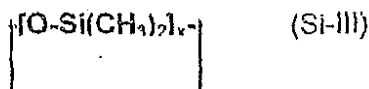
5 en la que R representa -OH, -O-CH<sub>3</sub> o un grupo -CH<sub>3</sub> y m, n1 y n2 son números cuya suma (m + n1+ n2) asciende a entre 1 y 2000, preferentemente entre 50 y 150, adoptando la suma (n1 + n2) preferentemente valores de 0 a 1999 y en particular de 49 a 149 y m preferentemente valores de 1 a 2000, en particular de 1 a 10.

Estas siliconas se designan según la declaración INCI como amodimeticonas.

10 Independientemente de qué siliconas con funcionalidad amino se usen, se prefieren agentes de acuerdo con la invención que contengan una silicona con funcionalidad amino, cuyo índice de amina se encuentra por encima de 0,25 meq/g, preferentemente por encima de 0,3 meq/g y en particular por encima de 0,4 meq/g. El índice de amina representa a este respecto los mili-equivalentes de amina por gramo de la silicona con funcionalidad amino. Éste puede determinarse mediante titulación y puede indicarse en la unidad de mg de KOH/g.

15 Los agentes colorantes preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen, con respecto a su peso, del 0,01 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,25 % al 7,5 % en peso y en particular del 0,5 % al 5 % en peso de silicona(s) con funcionalidad amino.

20 También las dimeticonas cíclicas designadas según INCI como CICLOMETICONAS pueden usarse de acuerdo con la invención con preferencia. En este caso se prefieren agentes colorantes de acuerdo con la invención para fibras queratínicas, que contengan al menos una silicona de fórmula Si-III



25 en la que x representa un número de 0 a 200, preferentemente de 0 a 10, más preferentemente de 0 a 7 y en particular 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

30 Las siliconas descritas anteriormente presentan un segmento principal que está constituido por unidades de -Si-O-Si-. Lógicamente, estas unidades Si-O-Si pueden estar interrumpidas también por cadenas de carbono. Las correspondientes moléculas son accesibles mediante reacciones de alargamiento de cadena y se usan preferentemente en forma de emulsiones de silicona-en-agua.

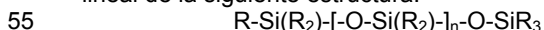
35 Las emulsiones de silicona-en-agua que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden prepararse según procedimientos conocidos, tales como se han dado a conocer por ejemplo en los documentos US 5.998.537 y EP 0 874 017 A1.

40 En resumen, este procedimiento de preparación comprende el mezclado con emulsión de componentes, de los cuales uno contiene al menos un polisiloxano, de los cuales otro contiene al menos un material de organosilicona que reacciona con el polisiloxano en una reacción de alargamiento de cadena, estando presentes al menos un catalizador que contiene ion metálico para la reacción de alargamiento de cadena, al menos un tensioactivo y agua.

45 Las reacciones de alargamiento de cadena con polisiloxanos se conocen y pueden comprender por ejemplo la reacción de hidrosililación, en la que reacciona un grupo Si-H con un grupo alifáticamente insaturado en presencia de un catalizador de platino/rodio con la formación de polisiloxanos con algunos enlaces Si-(C)<sub>p</sub>-Si (p = 1-6), designándose los polisiloxanos también como copolímeros de polisiloxanos-polisilalquilenos.

50 La reacción de alargamiento de cadena puede comprender también la reacción de un grupo Si-OH (por ejemplo de un polisiloxano con hidroxilo terminal) con un grupo alcoxilo (por ejemplo alcoxisilanos, silicatos o alcoxisiloxanos) en presencia de un catalizador que contiene metal con la formación de polisiloxanos.

Los polisiloxanos que se usan en la reacción de alargamiento de cadena comprenden un polímero sustancialmente lineal de la siguiente estructura:



En esta estructura cada R independientemente entre sí representa un resto de hidrocarburo con hasta 20 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 6 átomos de C, tales como por ejemplo un grupo alquilo (por ejemplo metilo, etilo, propilo o butilo), un grupo arilo (por ejemplo fenilo), o el grupo necesario para la reacción de alargamiento de cadena ("grupo reactivo", por ejemplo átomos de H unidos a Si, grupos alifáticamente insaturados tales como vinilo, alilo o hexenilo, hidroxilo, alcoxilo tal como metoxilo, etoxilo o propoxilo, alcoxi-alcoxilo, acetoxilo, amino etc.), con la condición de que se encuentren en promedio de uno a dos grupos reactivos por polímero, n es un número positivo > 1. Preferentemente, una multiplicidad de los grupos reactivos, de manera especialmente preferente > 90 %, y en particular > 98 % de los grupos reactivos, está unido a los átomos de Si terminales en el siloxano. Preferentemente n representa números que describen polisiloxanos que tienen viscosidades entre 1 y 1.000.000 mm<sup>2</sup>/s, de manera especialmente preferente viscosidades entre 1.000 y 100.000 mm<sup>2</sup>/s.

Los polisiloxanos pueden estar ramificados en un grado bajo (por ejemplo < 2 % en mol de las unidades de siloxano), sin embargo preferentemente los polímeros son sustancialmente lineales, de manera especialmente preferente completamente lineales. Además, los sustituyentes R pueden estar sustituidos por su parte, por ejemplo con grupos que contienen N (por ejemplo grupos amino), grupos epoxi, grupos que contienen S, grupos que contienen Si, grupos que contienen O etc. Preferentemente, al menos el 80 % de los restos R son restos alquilo, de manera especialmente preferente grupos metilo.

El material de organosilicona que reacciona con el polisiloxano en la reacción de alargamiento de cadena, puede ser o bien un segundo polisiloxano, o una molécula que reacciona como alargador de cadena. Cuando el material de organosilicona es un polisiloxano, éste tiene la estructura general mencionada anteriormente. En estos casos, un polisiloxano tiene en la reacción (al menos) un grupo reactivo y un segundo polisiloxano tiene (al menos) un segundo grupo reactivo que reacciona con el primero.

En caso de que el material de organosilicona comprenda un agente de alargamiento de cadena, éste puede ser un material como por ejemplo un silano, un siloxano (por ejemplo disiloxano o trisiloxano) o un silazano. Entonces, por ejemplo una composición que comprenda un polisiloxano de acuerdo con la estructura general descrita anteriormente, que presenta al menos un grupo Si-OH, puede alargarse en su cadena haciéndose reaccionar con un alcoxilano (por ejemplo un dialcoxilano o trialcoxilano) en presencia de catalizadores que contienen estaño o titanio.

Los catalizadores que contienen metal en la reacción de alargamiento de cadena son en la mayoría de los casos específicos para una determinada reacción. Tales catalizadores se conocen en el estado de la técnica y contienen por ejemplo metales tales como platino, rodio, estaño, titanio, cobre, plomo, etc.. En una reacción de alargamiento de cadena preferente se lleva a reacción un polisiloxano con al menos un grupo alifáticamente insaturado, preferentemente un grupo terminal, con un material de organosilicona en presencia de un catalizador de hidrosililación, que es un siloxano o polisiloxano con al menos un grupo Si-H (preferentemente terminal). El polisiloxano tiene al menos un grupo alifáticamente insaturado y satisface la fórmula general indicada anteriormente, en la que R y n son tal como se ha definido anteriormente, teniendo en promedio entre 1 y 2 grupos R un grupos alifáticamente insaturado por polímero. Los grupos alifáticamente insaturados representativos son por ejemplo vinilo, alilo, hexenilo y ciclohexenilo o un grupo R<sup>2</sup>CH=CHR<sup>3</sup>, en el que R<sup>2</sup> representa una cadena divalente alifática unida al silicio y R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. El material de organosilicona con al menos un grupo Si-H tiene preferentemente la estructura mencionada anteriormente, en la que R y n son tal como se ha definido anteriormente y en la que en promedio entre 1 y 2 grupos R significa un hidrógeno y n es 0 o un número entero positivo.

Este material puede ser un polímero o un material de bajo peso molecular tal como un siloxano (por ejemplo un disiloxano o un trisiloxano).

El polisiloxano con al menos un grupo alifáticamente insaturado y el material de organosilicona con al menos un grupo Si-H reaccionan en presencia de un catalizador de hidrosililación. Tales catalizadores se conocen por el estado de la técnica y comprenden por ejemplo materiales que contienen platino y rodio. Los catalizadores pueden adoptar cualquier forma conocida, por ejemplo platino o rodio aplicado sobre materiales de soporte (tales como por ejemplo gel de sílice o carbón activo) u otros productos compuestos adecuados tales como cloruro de platino, sales de ácidos platínico o cloroplatínico. Un catalizador preferente debido a la buena dispersabilidad en sistemas de organosilicona y la baja modificación de color es ácido cloroplatínico o bien como hexahidrato disponible comercialmente o en forma libre de agua.

En otra reacción de ampliación de cadena preferente se lleva a reacción un polisiloxano con al menos un grupo Si-OH, preferentemente un grupo terminal, con un material de organosilicona, que tiene al menos un grupo alcoxilo, preferentemente un siloxano con al menos un grupo Si-OR o un alcoxilano con al menos dos grupos alcoxilo. Según esto se usa como catalizador de nuevo un catalizador que contiene metal.

Para la reacción de un grupo Si-OH con un grupo Si-OR existen muchos catalizadores conocidos en la bibliografía, por ejemplo compuestos organometálicos tales como sales de organoestaño, titanatos o quelatos o complejos de titanio. Los ejemplos comprenden octoato de estaño, dilaurato de dibutylestaño, diacetato de dibutylestaño,

dineodecanoato de dimetilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, triceroato de isobutilestaño, dibutirato de dimetilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño, tartrato de trietilestaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, butirato de estaño, acetato de estaño, benzoato de estaño, sebacato de estaño, succinato de estaño, titanato de tetrabutilo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrafenilo, titanato de tetraoctadecilo, naftanato de titanio, titanato de etiltrietañolamina, diisopropil-dietil-acetoacetato de titanio, diisopropoxi-diacetil-acetonato de titanio y tetraalcóxidos de titanio, en los que el alcóxido es butoxilo o propoxilo.

Los agentes colorantes igualmente preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen al menos una silicona de fórmula Si-IV



en la que R representa restos iguales o distintos del grupo -H, -fenilo, -bencilo,  $-CH_2-CH(CH_3)Ph$ , de los restos alquilo  $C_{1-20}$ , preferentemente  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH(CH_3)_2$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ ,  $-C(CH_3)_3$ , x o y representan un número de 0 a 200, preferentemente de 0 a 10, más preferentemente de 0 a 7 y en particular 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6, y n representa un número de 0 a 10, preferentemente de 1 a 8 y en particular representa 2, 3, 4, 5, 6.

Con preferencia, las siliconas son solubles en agua. Los agentes colorantes preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen al menos una silicona soluble en agua.

Otro grupo preferente de sustancias para el cuidado, que puede usarse en los agentes colorantes para cabello de acuerdo con la invención, son vitaminas, provitaminas o precursores de vitaminas. Éstas se describen a continuación:

Al grupo de las sustancias designadas como vitamina A pertenecen el retinol (vitamina A1) así como el 3,4-dideshidrotretinol (vitamina A2). El  $\beta$ -caroteno es la provitamina del retinol. Como componente vitamina A se tienen en consideración de acuerdo con la invención por ejemplo ácido vitamínico A y sus ésteres, aldehído de vitamina A y alcohol de vitamina A así como sus ésteres tales como el palmitato y el acetato. Los agentes de acuerdo con la invención contienen el componente vitamina A preferentemente en cantidades del 0,05-1 % en peso, con respecto a la preparación total.

Al grupo de vitamina B o al complejo de vitamina B pertenecen entre otras

- vitamina B1 (tiamina)
- vitamina B2 (riboflavina)
- vitamina B3. Con esta designación se registran con frecuencia los compuestos ácido nicotínico y amida de ácido nicotínico (niacinamida). Se prefiere de acuerdo con la invención la amida de ácido nicotínico, que está contenida en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,05 % al 1 % en peso, con respecto al agente total.
- vitamina B5 (ácido pantoténico, pantenol y pantolactona). En el contexto de este grupo se usa preferentemente el pantenol y/o la pantolactona. Los derivados del pantenol que pueden usarse de acuerdo con la invención son en particular los ésteres y éteres del pantenol así como pantenoles derivatizados catiónicamente. Los representantes individuales son por ejemplo el triacetato de pantenol, el éter monoetilico de pantenol y su monoacetato así como los derivados de pantenol catiónicos dados a conocer en el documento WO 92/13829. Los compuestos mencionados del tipo vitamina B5 están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,05 - 10 % en peso, con respecto al agente total. Se prefieren especialmente cantidades del 0,1 - 5 % en peso.
- vitamina B6 (piridoxina así como piridoxamina y piridoxal).

Vitamina C (ácido ascórbico). La vitamina C se usa en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,1 % al 3 % en peso, con respecto al agente total. Puede ser preferente el uso en forma del éster de ácido palmítico, de los glucósidos o fosfatos. Puede ser igualmente preferente el uso en combinación con tocoferoles.

Vitamina E (tocoferoles, en particular  $\alpha$ -tocoferol). El tocoferol y sus derivados, entre los cuales se encuentran en particular los ésteres tales como el acetato, el nicotinato, el fosfato y el succinato, están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,05-1 % en peso, con respecto al agente total.

Vitamina F. Por el término "vitamina F" se entiende habitualmente ácidos grasos esenciales, en particular ácido linoleico, ácido linolénico y ácido araquidónico.

Vitamina H. Como vitamina H se designa el compuesto ácido (3aS,4S,6aR)-2-oxohexahidrotienol[3,4-d]-imidazol-4-valérico, para el que se ha impuesto sin embargo mientras tanto el nombre trivial biotina. La biotina está contenida en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,0001 % al 1,0 % en peso, en particular en cantidades del 0,001 % al 0,01 % en peso.

En resumen se prefieren agentes de acuerdo con la invención que contengan las vitaminas, pro-vitaminas y precursores de vitamina que asignan a los grupos A, B, C, E, F y H, conteniendo las composiciones preferentes los compuestos mencionados en cantidades del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,25 % al 4 % en peso y en particular del 0,5 % al 2,5 % en peso, respectivamente con respecto al agente total.

La solicitud describe también un procedimiento para la tinción y/o coloración de fibras de queratina, en particular cabellos humanos, en el que

- se aplica en caso deseado un agente de pretratamiento M1 sobre la fibra, entonces
- se aplica un agente de tinción o colorante M2 sobre la fibra, añadiéndose en caso deseado al agente M2 antes de su aplicación otro agente M3,
- este agente colorante M2 se separa por lavado tras un tiempo de 5-30 minutos de la fibra
- y tras el tratamiento se aplica eventualmente un agente de tratamiento posterior M4 sobre la fibra y tras un tiempo de acción de algunos minutos se separa de nuevo por lavado,

caracterizado por que al menos uno de los agentes M2 o M3 es un agente de acuerdo con la invención.

Preferentemente se enjuaga el cabello a continuación de la aplicación del primer agente, y los procedimientos especialmente preferentes están caracterizados por que la aplicación de agente(s) colorante(s) para cabello se realiza sobre cabello húmedo o el contorno de cabello húmedo. "Húmedo" en el sentido de la presente solicitud es también secado con toalla.

Con respecto a formas de realización preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención se aplica *mutatis mutandis* lo expuesto con respecto a los agentes de acuerdo con la invención. En particular se prefieren procedimientos de acuerdo con la invención, en los que el agente colorante para cabello contiene al menos un colorante directo.

Se prefieren también procedimientos, en los que el agente colorante para cabello contenga al menos un compuesto de carbonilo aromático o heteroaromático activado y/o un compuesto de CH-acida.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la tinción y/o coloración de fibras de queratina, en particular cabellos humanos, en el que la mezcla de color aplicada sobre las fibras contiene al menos un componente acoplador, seleccionado de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metil-resorcina, 2,5-dimetilresorcina, 4-clororesorcina, resorcinamonometiléter, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietyl)amino-2-metilfenol, 3-amino-4-cloro-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 3-amino-2,4-diclorofenol, 2,4-diaminofenoxietanol, sulfato de 2-amino-4-(2'-hidroxietyl)amino-anisol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-3-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-bis-[(2'-hidroxietyl)amino]-tolueno, 4-hidroxi-indol, 6-hidroxi-indol, 6-hidroxibenzomorfolina, y al menos un componente revelador, seleccionado de p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, N,N-bis-(2'-hidroxietyl)amino-p-fenilendiamina, 1,3-bis-[(2'-hidroxietyl-4'-aminofenil)amino]-propan-2-ol, 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, 4-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, bis-(5-amino-2-hidroxifenil)metano, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietyl)pirazol, así como (con respecto a su peso) del 0,01 % al 0,2 % en peso de persulfato(s) y/o peroxidisulfato(s).

Con respecto a formas de realización preferentes de los procedimientos de acuerdo con la invención se aplica *mutatis mutandis* lo expuesto con respecto a los agentes de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención es el uso de persulfato(s) y/o peroxidisulfato(s) en cantidades del 0,01 % al 0,2 % en peso para el aumento de la intensidad de color de coloraciones obtenidas con agentes colorantes de oxidación para el cabello que contienen al menos un componente acoplador seleccionado de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, 4-clororesorcina, resorcinamonometiléter, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietyl)amino-2-metilfenol, 3-amino-4-cloro-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 3-amino-2,4-diclorofenol, 2,4-diaminofenoxietanol, sulfato de 2-amino-4-(2'-hidroxietyl)amino-anisol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-3-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-bis-[(2'-hidroxietyl)amino]-tolueno, 4-hidroxi-indol, 6-hidroxi-indol, 6-hidroxibenzomorfolina, y al menos un componente revelador, seleccionado de p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, N,N-bis-(2'-hidroxietyl)amino-p-fenilendiamina, 1,3-bis-[(2'-hidroxietyl-4'-aminofenil)amino]-propan-2-ol, 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, 4-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, bis-(5-amino-2-hidroxifenil)metano, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietyl)pirazol, preferentemente agentes colorantes de oxidación para el cabello en forma de polvo.

También con respecto a formas de realización preferentes del uso de acuerdo con la invención se aplica *mutatis mutandis* lo expuesto con respecto a los agentes de acuerdo con la invención.

**Ejemplos:**

5 Se mezclaron los productos comerciales Poly®Brillance Saharablond 823, Poly®Brillance Granat 868 y Poly®CountryColors Dunkle Kirsche 69 de acuerdo con las instrucciones de uso. Respectivamente se aplicaron 1,8 g de la crema de color mezclada sobre un mechón de cabello humano de aproximadamente 6 cm de largo (Kerling Euronaturhaar, blanco) y se dejaron allí durante 30 minutos a 30 °C. Tras finalizar el tiempo de acción se enjuago el cabello, se lavó con un producto de lavado para cabello habitual y a continuación se secó (ejemplos comparativos V).

10 Para los ejemplos de acuerdo con la invención E se añadieron a la crema de color respectivamente el 0,05 % en peso o el 0,1 % en peso de peroxidisulfato de amonio (con respecto a la mezcla de aplicación) y se determinó el valor L, con respecto a los valores de calibración negro = 0, blanco = 100:

15 Poly®Brillance Saharablond 823:

|  |         |
|--|---------|
|  | Valor L |
| Producto vendido sin adición:                                  | 49,65   |
| Producto vendido + 0,05 % en peso de peroxidisulfato de amonio | 46,97   |
| Producto vendido + 0,1 % en peso de peroxidisulfato de amonio  | 47,48   |

Poly®Brillance Granat 868:

|  |         |
|--|---------|
|  | Valor L |
| Producto vendido sin adición:                                  | 23,57   |
| Producto vendido + 0,05 % en peso de peroxidisulfato de amonio | 23,13   |
| Producto vendido + 0,1 % en peso de peroxidisulfato de amonio  | 22,27   |

20 Poly®Country Colors Dunkle Kirsche 69:

|  |         |
|--|---------|
|  | Valor L |
| Producto vendido sin adición:                                  | 21,15   |
| Producto vendido + 0,05 % en peso de peroxidisulfato de amonio | 20,21   |
| Producto vendido + 0,1 % en peso de peroxidisulfato de amonio  | 20,83   |

25 Los resultados muestran que la adición de cantidades bajas de peroxidisulfato conducen a una clara intensificación del color.

## REIVINDICACIONES

1. Agente colorante de oxidación para la coloración de fibras de queratina, en particular cabellos humanos, que contiene al menos un componente acoplador seleccionado de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metil-resorcina, 2,5-dimetilresorcina, 4-clororesorcina, resorcinamonometiléter, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2-hidroxi-etil)amino-2-metilfenol, 3-amino-4-cloro-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 3-amino-2,4-diclorofenol, 2,4-diaminofenoxietanol, sulfato de 2-amino-4-(2'-hidroxietil)amino-anisol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-3-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-bis-[(2'-hidroxietil)amino]-tolueno, 4-hidroxi-indol, 6-hidroxi-indol, 6-hidroxibenzomorfolina, y al menos un componente revelador, seleccionado de p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, N,N-bis-(2'-hidroxietil)amino-p-fenilendiamina, 1,3-bis-[(2'-hidroxietil-4'-aminofenil)amino]-propan-2-ol, 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, 4-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, bis-(5-amino-2-hidroxifenil)metano, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)pirazol, caracterizado por que contiene además del 0,01 % al 0,2 % en peso de persulfato(s) y/o peroxodisulfato(s).
2. Agente colorante de oxidación según la reivindicación 1, caracterizado por que contiene del 0,02 % al 0,2 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 0,2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,07 % al 0,2 % en peso y en particular del 0,08 % al 0,12 % en peso de persulfato(s) y/o peroxodisulfato(s), seleccionándose los peroxocompuestos preferentes de persulfatos y peroxodisulfatos de amonio y de metal alcalino.
3. Agente colorante de oxidación según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que contiene al menos 2 peroxodisulfatos distintos.
4. Agente colorante de oxidación según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que contiene el (los) componente(s) acoplador(es) en una cantidad del 0,01 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, y el (los) componente(s) revelador(es) en una cantidad del 0,01 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, respectivamente con respecto al agente colorante de oxidación total.
5. Agente colorante de oxidación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que contiene al menos un colorante directo que se selecciona de nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas o indofenoles, preferentemente del grupo de los colorantes conocidos con las denominaciones internacionales o nombres comerciales HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1 y Acid Black 52 así como 1,4-diamino-2-nitrobenzoceno, 2-amino-4-nitrofenol, 1,4-bis-(β-hidroxietil)-amino-2-nitrobenzoceno, 3-nitro-4-(β-hidroxietil)-aminofenol, 2-(2-hidroxietil)amino-4,6-dinitrofenol, 1-(2'-hidroxietil)amino-4-metil-2-nitrobenzoceno, 1-amino-4-(2-hidroxietil)-amino-5-cloro-2-nitrobenzoceno, 4-amino-3-nitrofenol, 1-(2-ureidoeetil)amino-4-nitrobenzoceno, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamin-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, ácido picrámico y sus sales, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico y 2-cloro-6-etilamino-1-hidroxi-4-nitrobenzoceno.
6. Agente colorante de oxidación según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende como agente de oxidación vehículos sólidos que contienen peróxido de hidrógeno; preferentemente peróxido de urea, peróxido de melamina y/o percarbonato de sodio, y está confeccionado preferentemente como color para cabello en polvo.
7. Procedimiento para la tinción y/o coloración de fibras de queratina, en particular cabellos humanos, caracterizado por que la mezcla de color aplicada sobre las fibras contiene al menos un componente acoplador seleccionado de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metil-resorcina, 2,5-dimetilresorcina, 4-clororesorcina, resorcinamonometiléter, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-amino-4-cloro-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 3-amino-2,4-diclorofenol, 2,4-diaminofenoxietanol, sulfato de 2-amino-4-(2'-hidroxietil)amino-anisol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-3-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-bis-[(2'-hidroxietil)amino]-tolueno, 4-hidroxi-indol, 6-hidroxi-indol, 6-hidroxibenzomorfolina, y al menos un componente revelador seleccionado de p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, N,N-bis-(2'-hidroxietil)amino-p-fenilendiamina, 1,3-bis-[(2'-hidroxietil-4'-aminofenil)amino]-propan-2-ol, 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, 4-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, bis-(5-amino-2-hidroxifenil)metano, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)pirazol, así como (con respecto a su peso) del 0,01 % al 0,2 % en peso de persulfato(s) y/o peroxodisulfato(s).
8. Uso de persulfato(s) y/o peroxodisulfato(s) en cantidades del 0,01 % al 0,2 % en peso para el aumento de la intensidad de color de coloraciones obtenidas con agentes colorantes de oxidación para el cabello que contienen al menos un componente acoplador seleccionado de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metil-resorcina, 2,5-dimetilresorcina, 4-clororesorcina, resorcinamonometiléter, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2-

5 hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-amino-4-cloro-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 3-amino-2,4-diclorofenol, 2,4-diaminofenoxietanol, sulfato de 2-amino-4-(2'-hidroxietil)amino-anisol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-3-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-bis-[(2'-hidroxietil)amino]-tolueno, 4-hidroxi-indol, 6-hidroxi-indol, 6-hidroxibenzomorfolina, y al menos un  
10 componente revelador seleccionado de p-fenilendiamina, p-toluidendiamina, N,N-bis-(2'-hidroxietil)amino-p-fenilendiamina, 1,3-bis-[(2'-hidroxietil-4'-aminofenil)amino]-propan-2-ol, 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, 4-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, bis-(5-amino-2-hidroxifenil)metano, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)-pirazol, preferentemente agentes colorantes de oxidación para el cabello en forma de polvo.