



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 528 329

51 Int. Cl.:

A61Q 5/10 (2006.01) A61K 8/73 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 07.11.2008 E 08168554 (7)
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.12.2014 EP 2060301
- (54) Título: Composición que comprende un derivado de celulosa modificada y colorantes de oxidación, procedimiento de tinción de oxidación y uso
- (30) Prioridad:

09.11.2007 FR 0758914

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **06.02.2015** 

(73) Titular/es:

L'OREAL (100.0%) 14, RUE ROYALE 75008 PARIS, FR

(72) Inventor/es:

**AUDOUSSET, MARIE-PASCALE** 

(74) Agente/Representante:

**BERCIAL ARIAS, Cristina** 

#### Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

## **DESCRIPCIÓN**

Composición que comprende un derivado de celulosa modificada y colorantes de oxidación, procedimiento de tinción de oxidación y uso.

5

10

30

50

La presente solicitud tiene por objeto una composición de tinción de oxidación de fibras queratínicas, y en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende uno o varios derivados no iónicos de celulosa modificada por uno o varios grupos hidrófobos particlares, uno o varios colorantes de tipo diaminopirazolona y uno o varios acopladores de oxidación.

La invención también tiene por objeto el uso de esta composición para la tinción de fibras queratínicas así como el procedimiento de tinción que aplica esta composición.

Se conoce el teñido de fibras queratínicas y en particular del cabello humano con composiciones de tinción que contienen precursores de colorante de oxidación, llamados en general bases de oxidación, tales como orto o parafenilendiaminas, orto o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados con productos oxidantes, pueden dar origen a compuestos coloreados por un procedimiento de condensación oxidativa.

- 20 También se sabe que se pueden hacer variar los matices obtenidos con estas bases de oxidación asociándolas con acopladores o modificadores de la coloración, seleccionándose estos últimos en particular de las meta-diaminas aromáticas, meta-aminofenoles, meta-difenoles y algunos compuestos heterocíclicos tales como los compuestos indólicos.
- 25 La variedad de moléculas implicadas en las bases de oxidación y acopladores, permite obtener una rica paleta de colores.

La coloración llamada "permanente" obtenida gracias a estos colorantes de oxidación, por otra parte debe cumplir un determinado número de exigencias.

Así, no debe tener inconvenientes en el plano toxicológico, debe permitir obtener matices en la intensidad deseada y presentar un buen comportamiento frente a agentes exteriores tales como la luz, intemperie, lavado, ondulaciones permanentes, transpiración y rozamiento.

35 Los colorantes deben permitir también cubrir el cabello blanco, y finalmente ser lo menos selectivos posibles, es decir permitir obtener diferencias de coloración lo más pequeñas posibles a lo largo de una misma fibra queratínica, que en general consta de zonas con diferente sensibilidad (es decir, dañadas) desde la punta a la raíz.

Por otra parte, las composiciones obtenidas deben presentar además buenas propiedades reológicas a la vez que 40 conserven buenas propiedades de coloración. En particular, estas composiciones no deben caer por la cara o fuera de las zonas que se quieren teñir, cuando se aplican, en particular después de la mezcla con un agente oxidante.

Ya se conoce de la solicitud WO 98/03150 la mejora de la potencia de la coloración asociando una base de oxidación de para-fenilendiamina y al menos un polímero anfifílico no iónico de tipo hidroxialquilcelulosa modificada 45 por un grupo hidrófobo.

Se conoce de la solicitud EP 1733716 A1 la mejora de las propiedades de una coloración usando una composición colorante de fibras queratínicas que comprende un derivado de la diamino-N,N-dihidro-pirazolona, un acoplador y polímero asociativo de tipo poliuretano.

Sin embargo, estas composiciones no cumplen plenamente las exigencias citadas antes y se pueden mejorar, en particular, en términos de propiedades de tinción, en particular a nivel de la selectividad y las tenacidades. El objetivo de la presente invención es obtener composiciones colorantes capilares estables, en particular en forma de cremas, fáciles de preparar y aplicar, que tengan buenas cualidades reológicas y conduzcan a coloraciones intensas, poco selectivas y resistentes a diversas agresiones que puedan sufrir las fibras queratínicas.

Este objetivo se logra mediante la presente invención que tiene por objeto una composición de tinción para fibras queratínicas, y en particular para fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende, en un medio adecuado para la tinción:

- (A) uno o varios derivados no iónicos de celulosa que comprenden uno o varios sustituyentes hidrófobos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono;
- 5 (B) una o varias bases de oxidación seleccionadas de los derivados de diaminopirazolona de fórmula (I) y sus sales de adición;
  - (C) uno o varios acopladores de oxidación.

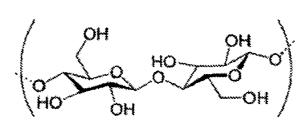
15

20

25

40

- 10 Las composiciones de tinción de acuerdo con la invención presentan en particular las siguientes propiedades:
  - permiten obtener composiciones de viscosidad correspondiente a una crema, que son estables en el tiempo,
  - se distinguen por una facilidad de mezcla con la composición oxidante,
  - se distinguen por las calidades reológicas de las cremas obtenidas (buena viscosidad de crema en la mezcla),
  - son fáciles de aplicar después de la mezcla con la composición oxidante en el momento de llevar a cabo la coloración (calidad de uso en la cabeza).
  - Además, las composiciones de acuerdo con la invención, permiten obtener composiciones capaces de conducir a coloraciones de matices variados, cromáticas, potentes, estéticas, poco selectivas, uniformes en el conjunto de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, y resistentes a las diversas agresiones que pueden sufrir las fibras.
  - Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de tinción de fibras queratínicas, en el que se aplica la composición cosmética de acuerdo con la invención.
- Un tercer objeto de la invención se refiere al uso de esta composición cosmética para la tinción de fibras queratínicas, y en particular de fibras queratínicas humanas, tales como el cabello.
  - Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención aparecerán más claramente con la lectura de la siguiente descripción y ejemplos.
- 35 A menos que se indique otra cosa, los límites de los intervalos de valores que se dan en el marco de la presente inverición están incluidos en estos intervalos.
  - Por "derivado(s) de celulosa" se entiende un compuesto(s) que consta(n) de al menos un motivo de celobiosa de la siguiente estructura:



en la que, uno o varios grupos hidroxilo pueden estar sustituidos.

- 45 El o los derivados no iónicos de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A) de acuerdo con la presente inverición, son polímeros anfifílicos que presentan un carácter asociativo. En efecto, comprenden motivos hidrófilos y motivos hidrófobos y pueden interaccionar y asociarse entre ellos o con otras moléculas, de forma reversible, en particular, gracias a la presencia de sus cadenas hidrófobas.
- 50 Preferiblemente, el derivado de celulosa de la invención es un éter de celulosa que comprende uno o varios sustituyentes hidrófobos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono.

El o los derivados no iónicos de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) de acuerdo con la presente invención, se preparan en general a partir de éteres de celulosa no iónicos hidrosolubles, en los cuales se sustituyen todas o parte de las funciones hidroxilo reactivas por una o varias cadenas hidrófobas que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 22 átomos de carbono, y todavía mejor 16 átomos de carbono. Las etapas de reacciones en juego en la preparación de los derivados de celulosa de la invención son conocidas para el experto en la materia.

Los éteres de celulosa no iónicos seleccionados para preparar los derivados de celulosa no iónicos con sustituyente(s) hidrófobo(s) de acuerdo con la invención, preferiblemente tienen un grado de sustitución no iónica, 10 por ejemplo en grupo(s) metilo, hidroxietilo o hidroxopropilo, suficiente para ser hidrosolubles, es decir, formar una solución prácticamente transparente cuando se disuelven en agua a 25°C en una concentración de 1% en peso.

Los éteres de celulosa no iónicos seleccionados para preparar los derivados de celulosa no iónicos con sustituyente(s) hidrófobo(s) de acuerdo con la invención, preferiblemente tienen una masa molecular media en 15 número relativamente pequeña, inferior a 800.000 g/mol, preferiblemente de 50.000 a 700.000 g/mol y más preferiblemente de 200.000 a 600.000 g/mol.

Preferiblemente, el derivado de celulosa de la invención es una hidroxietilcelulosa que comprende uno o varios sustituyentes hidrófobos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono.

20

Los derivados de celulosa no iónicos usados de acuerdo con la invención están sustituidos, con una o varias cadenas hidrocarbonadas C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, lineales, ramificadas o cíclicas, saturadas o insaturadas, alifáticas o aromáticas, y pueden estar unidas al sustrato éter de celulosa por un enlace éter, éster o uretano, preferiblemente éter.

25 De acuerdo con un modo de realización, el o los sustituyentes hidrófobos usados como sustituyentes de los derivados de celulosa no iónicos de acuerdo con la presente invención, son grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, preferiblemente C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>.

Preferiblemente, el o los sustituyentes hidrófobos de acuerdo con la presente invención son cadenas alquilo 30 saturadas.

De acuerdo con un modo de realización preferido, el o los sustituyentes hidrófobos de acuerdo con la presente invención son grupos cetilo.

- 35 Los derivados de celulosa no iónicos con sustituyente(s) hidrófobo(s) de acuerdo con la invención, presentan una viscosidad preferiblemente comprendida entre 100 y 100.000 mPa.s, y preferiblemente entre 200 y 20.000 mPa.s, medida a 25°C en una disolución al 1% en peso de polímero en agua, siendo determinada esta viscosidad de forma convencional con ayuda de un viscosímetro de tipo Brookfield LVT de 6 revoluciones por minuto con el disco nº 3.
- 40 El grado de sustitución hidrófoba de los derivados de celulosa no iónicos hidrófilos usados de acuerdo con la invención, preferiblemente va de 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso y de forma particularmente preferida de 0,4 a 0,8% en peso, del peso total del polímero.

Entre los derivados de celulosa no iónicos con sustituyente(s) hidrófobo(s) que se pueden usar en las composiciones de la invención, se pueden citar, las cetil-hidroxietilcelulosas comercializadas con las denominaciones Natrosol Plus Grade 330 CS y Polysurf 67 CS (INCI: cetil hidroxietilcelulosa) de la empresa Aqualon/Hercules.

La concentración de derivado(s) de celulosa no iónico(s) con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A), de las composiciones de acuerdo con la invención va preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, en particular de 0,05 a 3% en peso, y de 50 forma más preferida de 0,1 a 1% en peso, en relación con el peso total de la composición.

El o los derivados de diaminipirazolona de acuerdo con la invención responden a la siguiente fórmula general (I):

$$\begin{array}{c|c}
O & NH_2 \\
R_1 & N & NR_3R_4 \\
R_2 & (I)
\end{array}$$

en la que:

- 5 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí:
  - un átomo de hidrógeno;
- un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos OR<sub>5</sub>, NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, carboxi, grupos sulfónicos, carboxamido CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, sulfonamido SO<sub>2</sub>NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, heterociclos alifáticos tales como piperidina, arilos opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos seleccionados de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino y (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino;
- un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, 15 alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino y (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino;
  - un grupo heteroarilo de 5 o 6 eslabones, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- 20 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, iguales o diferentes, representan:
  - un átomo de hidrógeno;
- un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos 25 seleccionados de los grupos hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxamido CONR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, sulfonilo SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>, arilo opcionalmente sustituidos con un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino;
  - un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino;
  - un grupo carboxamido CONR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>;
  - un grupo sulfonilo SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>;
- 35 R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos hidroxi y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- R₁ y R₂ por una parte, y R₃ y R₄ por otra parte, también pueden formar junto con el (o los) átomo(s) de nitrógeno al (a los) que están unidos, un heterociclo, saturado o insaturado, que consta de 5 a 7 eslabones, opcionalmente sustituido o N-sustituido con uno o varios grupos seleccionados de átomos de halógeno, grupos amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, (di)hidroxialquil(C₁-C₂)amino, hidroxi, carboxi, carboxamido, (di)alquil(C₁-C₂)carboxamido, alcoxi C₁-C₂ y grupos alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos seleccionados de grupos hidroxi, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi y sulfonilo; pudiendo dichos heterociclos formados por R₁ y R₂ por una parte, y R₃ y R₄ por otra parte, con el (o los) átomo(s) de nitrógeno al (a los) que están unidos, ser iguales o diferentes, y pudiendo ser seleccionados los eslabones que forman dichos heterociclos de átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno.

De acuerdo con un modo de realización particular,  $R_1$  y  $R_2$ , iguales o diferentes, se seleccionan independientemente entre sí, de:

50

- un grupo alquilo  $C_1$ - $C_6$ , opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos hidroxi, alcoxi  $C_1$ - $C_2$ , amino y (di)alquil( $C_1$ - $C_2$ )amino; y
- un grupo fenilo, metoxifenilo, etoxifenilo o bencilo.

5

25

- Preferiblemente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, iguales o diferentes, se seleccionan independientemente entre sí, de los grupos metilo, etilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxiprop
- De acuerdo con otro modo de realización, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman junto con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, 10 un ciclo de 5 o 6 eslabones, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de átomos de halógeno, grupos amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, (di)hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino, hidroxi, carboxi, carboxamido, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)carboxamido, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos seleccionados de los grupos hidroxi, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi y sulfonilo.
- 15 Preferiblemente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman junto con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, un ciclo de pirazolidina o piridazolidina, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxi, carboxamido, amino y (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino.
- Preferiblemente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman junto con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, un ciclo de pirazolidina o 20 piridazolidina, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxi, carboxamido, amino y (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino.
  - De forma todavía más ventajosa,  $R_1$  y  $R_2$  forman junto con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, un ciclo de pirazolidina, piridazolidina o piridazolidina.
- En lo que se refiere a R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, estos últimos iguales o diferentes, se seleccionan más en particular de un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino y (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino y heterociclos alifáticos tales como piperidina; un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos hidroxi, 30 amino y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.
  - Preferiblemente,  $R_3$  y  $R_4$ , iguales o diferentes, se seleccionan de un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, isopropilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxiprilo, 2-dimetilaminoetilo, pirrolidin-1-ilo, 3-hidroxipirrolidin-1-ilo, 4-piperidin-1-ilo, 4-metilpiperidin-1-ilo, y 3-dimetilaminopiperidin-1-ilo.
  - De acuerdo con un modo de realización particular, los grupos R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan un átomo de hidrógeno.
- De acuerdo con otro modo de realización, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un ciclo que consta de 5 a 7 eslabones seleccionado de los heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina y homopiperazina; pudiendo estar dicho ciclo sustituido o N-sustituido con uno o varios grupos seleccionados de grupos hidroxi, amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino, (di)hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino, carboxi, carboxamido, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)carboxamido y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de hidroxi, amino y (di)alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.
- 45 Más en particular, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un ciclo que consta de 5 a 7 eslabones seleccionado de pirrolidina, 2,5-dimetilpirrolidina, ácido pirrolidina-2-carboxílico, ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, ácido 4-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, 2,4-dicarboxipirrolidina, 3-hidroxi-2-hidroximetilpirrolidina, 2-carboxamidopirrolidina, 3-hidroxi-2-carboxamidopirrolidina, 2-(dietilcarboxamido)pirrolidina, 2-hidroximetilpirrolidina, 3,4-dihidroxi-2-hidroximetilpirrolidina, 3-hidroxipirrolidina, 3-aminopirrolidina, 3-metilaminopirrolidina, 3-dimetilaminopirrolidina, 4-amino-3-hidroxipirrolidina, 3-hidroxi-4-(2-hidroxietil)aminopirrolidina,
- piperidina, 2,6-dimetilpiperidina, 2-carboxipiperidina, 2-carboxamidopiperidina, 2-hidroximetilpiperidina, 3-hidroxi-2-hidroximetilpiperidina, 2-hidroxipiperidina, 3-hidroxipiperidina, 4-hidroxipiperidina, 3-hidroximetilpiperidina, homopiperidina, 2-carboximopiperidina, 2-carboxamidohomopiperidina, homopiperazina, N-metilhomopiperazina y N-(2-hidroxietil)homopiperazina.
  - Preferiblemente,  $R_3$  y  $R_4$  forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un ciclo que consta de 5 a 7 eslabones seleccionado de pirrolidina, 3-hidroxipirrolidina, 3-aminopirrolidina, 3-dimetilaminopirrolidina, ácido pirrolidina-2-carboxílico, ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, piperidina, hidroxipiperidina, homopiperidina, 1,4-diazepano, N-metilhomopiperazina y N- $\beta$ -hidroxietilhomopiperazina.

De acuerdo con un modo de realización todavía más preferido de la invención,  $R_3$  y  $R_4$  forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un ciclo que consta de 5 eslabones tal como pirrolidina, 3-hidroxipirrolidina, 3-aminopirrolidina o 3-dimetilaminopirrolidina.

Los compuestos de fórmula (I) opcionalmente pueden formar sales con ácidos minerales fuertes tales como, por ejemplo, HCI, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, o ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, ácido acético, láctico, tartárico, cítrico, succínico, bencenosulfónico, para-toluenosulfónico, fórmico, o metanosulfónico.

10 También pueden estar en forma de solvatos, por ejemplo, un hidrato, o un solvato de alcohol lineal o ramificado, tal como etanol o isopropanol.

A modo de ejemplos de derivados de fórmula (I), se pueden citar los siguientes compuestos y sus sales de adición:

15 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;

20

30

40

- 4-amino-5-metilamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 4-amino-5-dimetilamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 25 4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-metilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-dimetilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 35 4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-1,2-difenil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-1-etil-2-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 45 4,5-diamino-2-etil-1-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-1-fenil-2-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-2-fenil-1-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-2-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-2-(2-hidroxietil)-1-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 55 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;
  - 2-amino-3-metilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;
  - 2-amino-3-dimetilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;

```
2-amino-3-etilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;
    2-amino-3-isopropilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;
 5
    2-amino-3-(2-hidroxietil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]-pirazol-1-ona;
    2-amino-3-(2-hidroxipropil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]-pirazol-1-ona;
10 2-amino-3-bis(2-hidroxietil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]-pirazol-1-ona;
    2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;
    2-amino-3-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]-pirazol-1-ona;
15
    2-amino-3-(piperidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;
    2,3-diamino-6-hidroxi-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;
20 2,3-diamino-6-metil-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;
    2,3-diamino-6,6-dimetil-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;
    2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona;
25
    2,3-diamino-5,8-dihidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona;
    4-amino-5-dimetilamino-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
30 4-amino-1,2-dietil-5-etilamino-1,2-dihidropirazol-3-ona;
    4-amino-1,2-dietil-5-isopropilamino-1,2-dihidropirazol-3-ona;
    4-amino-1,2-dietil-5-(2-hidroxietilamino)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
35
    4-amino-5-(2-dimetilaminoetilamino)-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
    4-amino-5-[bis(2-hidroxietil)amino]-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
40 4-amino-1,2-dietil-5-(3-imidazol-1-il-propilamino)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
    4-amino-1,2-dietil-5-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
    4-amino-5-pirrolidin-1-il-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
45
```

4-amino-5-(3-dimetilaminopirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;

50 de los cuales algunos figuran a continuación para ilustrar los nombres de las estructuras químicas:

4-amino-1,2-dietil-5-(4-metilpiperazin-1-il)pirazolidin-3-ona;

H <sub>3</sub> C-N <sub>N</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona
Ph NH <sub>2</sub>	4,5-diamino-1,2-difenil-1,2-dihidropirazol-3-ona
$H_3C$ $N$	4,5-diamino-1-etil-2-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona
H <sub>3</sub> C N NH <sub>2</sub>	4,5-diamino-1-fenil-2-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona
$C_2H_5$ $N$ $C_2H_5$ $N$ $C_2H_5$	4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona
$C_2H_5$ $N$ $C_2H_5$ $N$ $C_2H_5$ $N$ $CH_3$	4-amino-5-(3-dimetilaminopirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona
O NH <sub>2</sub>	2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo [1,2-a]pirazol-1-ona

O NH <sub>2</sub>	2-amino-3-metilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
O NH <sub>2</sub>	2-amino-3-etilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
ONNH <sub>2</sub>	2-amino-3-(2-hidroxietil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1- ona
N NH OH	2-amino-3-(2-hidroxipropil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol- 1-ona
O NH₂ OH	2-amino-3-bis(2-hidroxietil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
O NH <sub>2</sub>	2-amino-3-isopropilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
O NH <sub>2</sub>	2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
ONNH2 OH	2-amino-3-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol- 1-ona

N NH <sub>2</sub>	2,3-diamino-6-hidroxi-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
но	
N NH <sub>2</sub>	2,3-diamino-6-metil-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
O NH <sub>2</sub>	2,3-diamino-6,6-dimetil-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
O NH <sub>2</sub> N NH <sub>2</sub>	2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona
O NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2,3-diamino-5,8-dihidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona
H <sub>3</sub> C N NH <sub>2</sub>	4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-2-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona
O NH <sub>2</sub> N NH <sub>2</sub> HO CH <sub>3</sub>	4,5-diamino-2-(2-hidroxietil)-1-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona

Entre estos compuestos, los derivados de diaminopirazolina de fórmula (I) particularmente preferidos son los siguientes:

 $5\ \ 2, 3\text{-}diamino-6, 7\text{-}dihidro-1, 5H-pirazolo[1, 2\text{-}a]pirazol-1\text{-}ona;$ 

2-amino-3-etilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;

2-amino-3-isopropilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;

2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]-pirazol-1-ona;

4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;

10 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;

4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;

2-amino-3-(2-hidroxietil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]-pirazol-1-ona;

2-amino-3-dimetilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona;

2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona;

20 4-amino-1,2-dietil-5-pirrolidin-1-il-1,2-dihidropirazol-3-ona;

4-amino-5-(3-dimetilamino-pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;

2,3-diamino-6-hidroxi-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona.

Se prefiere de forma todavía más particular la 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona y sus sales, tal como el dimetanosulfonato de 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]pirazol-1-ona, de fórmula:

30

5

15

25

Las bases de oxidación de tipo diaminopirazolona pueden estar presentes solas o mezcladas en las composiciones de la invención.

La (o las) base(s) de oxidación (B) de tipo diaminopirazolona, está(n) presente(s), en general, en concentraciones que van de 0,001 a 20% en peso, preferiblemente de 0,005 a 10% en peso, y de forma más preferida de 0,01 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

El (o los) acoplador(es) de oxidación (C) presente(s) en las composiciones de la invención, se puede (o se pueden) seleccionar de acopladores bencénicos, acopladores heterocíclicos, acopladores naftalénicos, y sus sales de 40 adición.

Como acopladores bencénicos que se pueden usar en las composiciones de acuerdo con la invención, se pueden citar aminofenoles, meta-fenilendiaminas, meta-difenoles, así como sus sales de adición.

45 Entre los acopladores bencénicos preferidos, se pueden citar el 2-metil-5-aminofenol, 5-N-(β-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, 3-aminofenol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2,4-diamino-1-(β-hidroxietiloxi)benceno, 2-amino-4-(β-hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 3-ureido-anilina, 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, sesamol, 1-β-hidroxietilamino-3,4-metilendioxibenceno, α-naftol, 2-metil-1-naftol, 6-hidroxi-indol, 4-hidroxi-indol, 4-hidroxi-N-metil-indol, 2-amino-3-hidroxi-piridina, 6-hidroxi-benzomorfolina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-N-(β-hidroxietil)amino-3,4-metilen-dioxibenceno, 2,6-bis-(β-hidroxietilamino)tolueno y sus sales de adición de un ácido.

La concentración del(los) acoplador(es) de oxidación (C) va de 0,001% a 20% en peso, preferiblemente de 0,005 a 10% en peso, y todavía más preferiblemente de 0,01 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones de la invención pueden comprender además, una o varias bases de oxidación adicionales.

Por "base(s) de oxidación adicional(es)" se entiende una base o bases de oxidación diferentes de la (o las) base(s) de oxidación de tipo diaminopirazolona (B) previamente citadas.

Como ejemplo, estas bases de oxidación adicionales se seleccionan de para-fenilendiaminas, bis-10 fenilalquilendiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles, bases heterocíclicas distintas de las bases de oxidación de diaminopirazolona y sus sales de adición.

Entre las para-fenilendiaminas, se pueden citar como ejemplo, la para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dipropil-para-fenilendiamina, N,N-dipropil-para-fenilendiamina, N,N-dipropil-para-fenilendiamina, 4-n,N-bis-(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, 4-n,N-bis-(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, 2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(β-hidroxipropil)-para-fenilendiamina, 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N,N-(etil,β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxipropil)-para-fenilendiamina, N-(β-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, N-fenil-para-

25 Entre las para-fenilendiaminas citadas antes, son particularmente preferidas la para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2-ß-hidroxietil-para-fenilendiamina, 2-ß-hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis-(ß-hidroxietil)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2-ß-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, y sus sales de adición de ácido.

30

50

Entre las bis-fenilalquilendiaminas, se pueden citar como ejemplo, la N,N'-bis-(\(\beta\)-hidroxietil)-N,N'-bis-(\(\delta\)-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis-(\(\beta\)-hidroxietil)-N,N'-bis-(\(\delta\)-aminofenil)etilendiamina, N,N'-bis-(\(\delta\)-hidroxietil)-N,N'-bis-(\(\delta\)-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis-(\(\delta\)-hidroxietil)-N,N'-bis-(\(\delta\)-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis-(\(\delta\)-metil-aminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los para-aminofenoles, se pueden citar como de ejemplo, el para-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-fluorofenol, 4-amino-2-fluorofenol, y sus sales de adición de ácido.

Entre los orto-aminofenoles, se pueden citar como ejemplo, el 2-aminofenol, 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-6-metilfenol, 5-acetamido-2-aminofenol, y sus sales de adición de ácido.

45 Entre las bases heterocíclicas, se pueden citar como ejemplo, los derivados piridínicos, derivados pirimidínicos y sus sales de adición. Entre los derivados piridínicos se pueden citar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1026978 y GB 1153196, como la 2,5-diaminopiridina, 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 2-(β-metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, 3,4-diaminopiridina, y sus sales de adición de ácido.

Otras bases de oxidación piridínicas útiles en la presente invención son las bases de oxidación 3-aminopirazolo-[1,5-a]-piridinas o sus sales de adición, descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2801308. Como ejemplo se pueden citar la pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-acetilaminopirazolo-[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; ácido 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico; 2-metoxipirazolo[1,5-a]piridina-3-ilamino; (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-il)-metanol; 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-5-il)-etanol; 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-3,4-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina; pirazolo[1,5-a]piridina-3,7-diamina; 7-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridina-3-ilamina; pirazolo[1,5-a]piridina-3,5-diamina; 5-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol;

pirazolo[1,5-a]piridina-5-ol; 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-4-ol; 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-6-ol; 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-ol; así como su adición de un ácido o de una base.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 2359399;

JP 88-169571; JP 05-63124; EP 0770375 o la solicitud de patente WO 96/15765 como la 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolo-pirimidínicos tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2750048 y entre los que se pueden citar la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; 2,5-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; 2,7-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; 3-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; 3-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; 2-(3-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, 2-[(7-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, 2,5,N7,N7-tetrametilipirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilamino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, 2-girimidina-3,7-diamina, 2-gi

La o las bases de oxidación adicionales presentes en la composición de la invención, en general están presentes en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10% en peso aproximadamente, del peso total de la composición de tinción, preferiblemente entre 0,005 y 6%.

20

25

De una forma general, las sales de adición de las bases de oxidación y los acopladores que se pueden usar en el marco de la invención se seleccionan, en particular, de las sales de adición de ácido tal como los clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos, acetatos y las sales de adición de base tales como la sosa, potasa, amoniaco, aminas o alcanoalaminas.

De forma particularmente preferida, las bases de oxidación adicionales usadas en las composiciones de la invención, se seleccionan de para-fenilendiaminas y para-amiofenoles, y sus sales de adición.

La composición de tinción de acuerdo con la invención puede contener, además, uno o varios colorantes directos, 30 que se pueden seleccionar en particular, de los colorantes bencénicos nitrados, colorantes azoicos directos, colorantes metínicos directos, colorantes antraquinónicos, colorantes xanténicos, colorantes triarilmetánicos y sus sales de adición. Estos colorantes directos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica.

El medio usado en las composiciones de acuerdo con la presente invención es un medio acuoso o un medio que 35 contiene agua y al menos un disolvente orgánico.

El (o los) disolvente(s) orgánico(s) usado(s) en las composiciones de acuerdo con la invención se puede(n) seleccionar de alcoholes monohidroxilados y polioles.

40 Como alcoholes monohidroxilados que se pueden usar, se pueden citar alcoholes inferiores C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como etanol, isopropanol, terc-butanol, n-butanol y sus mezclas. Preferiblemente, el alcohol usado es etanol.

Como polioles que se pueden usar, se pueden citar el propilenglicol, polietilenglicoles, glicerina. Como disolventes orgánicos, se pueden citar también los éteres de polioles como el butoxietanol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter y monometiléter de dietilenglicol, así como alcoholes aromáticos como alcohol bencílico o fenoxietanol, y sus mezclas.

La concentración de disolvente(s) orgánico(s) en las composiciones de acuerdo con la presente invención, está comprendida preferiblemente entre 0 y 30%, y de forma más preferida entre 0 y 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones de acuerdo con la presente solicitud pueden contener también, uno o varios agentes espesantes llamados también "agente(s) de ajuste de la reología", diferentes de los derivados de celulosa no iónicos con sustituyente(s) hidrófobo(s) de la invención.

El agente (o los agentes) de ajuste de la reología se puede (o se pueden) seleccionar de agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular de espesantes asociativos poliméricos, alcoholes grasos (alcohol oleico), derivados celulósicos distintos de los derivados de celulosa no iónicos con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A) de acuerdo con la invención (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa) y las gomas de origen

microbiano (goma de xantano, goma de escleroglucano).

El agente (o los agentes) de ajuste de la reología preferido(s) se selecciona (o se seleccionan) de alcoholes grasos, en particular C20-C22, y derivados de celulosa, distintos de los derivados de celulosa no iónicos con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A) de acuerdo con la invención.

La concentración del (de los) agente(s) espesante(s) está comprendida preferiblemente entre 0,01 y 20% en peso, y de forma más preferida entre 1 y 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

10 La composición de tinción de acuerdo con la invención puede contener también uno o varios adyuvantes usados de forma clásica en las composiciones para la tinción del cabello.

Por "adyuvante(s)" se entiende un aditivo (o aditivos) diferente(s) de los compuestos citados antes, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, de ion híbrido, o sus mezclas; polímeros no iónicos, anfóteros, de ion híbrido, aniónicos, catiónicos distintos de los derivados de celulosa no iónicos con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A) de acuerdo con la invención, o sus mezclas; agentes de penetración; agentes secuestrantes; perfumes; tampones; agentes dispersantes; agentes acondicionadores tales como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas; agentes de formación de película; ceramidas; agentes conservantes; agentes opacificantes; vitaminas; aminoácidos; oligopéptidos; péptidos; proteínas 20 hidrolizadas o no, modificadas o no; enzimas; ácidos y alcoholes grasos ramificados o no; ceras animales, vegetales o minerales; ácidos orgánicos hidroxilados; filtros UV, agentes antioxidantes y agentes anti-radicales libres; agentes antipeliculares; agentes reguladores de la seborrea; agentes calmantes; aceites minerales, vegetales o animales;

poliisobutenos y poli(α-olefinas); pigmentos; ácidos, bases, plastificantes, cargas minerales, perlas, escamas; agentes antiestáticos y agentes reductores.

25

El (o los) adyuvante(s) anteriores está (o están) presente(s) en general, en una cantidad comprendida, para cada uno de ellos, preferiblemente entre 0,01 y 40% en peso, y de forma más preferida entre 0,1 y 25% en peso con respecto al peso de la composición.

- 30 Por supuesto, el experto en la materia tendrá cuidado para seleccionar este (o estos) compuesto(s) opcional(es) complementario(s) de forma que las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente a la composición de tinción de oxidación de acuerdo con la invención, no sean, o no sean sustancialmente alteradas por la (o las) adición(es) prevista(s).
- 35 El pH de la composición de tinción de acuerdo con la invención en general va de aproximadamente 3 a 12, y preferiblemente aproximadamente de 5 a 11. Se puede ajustar al valor deseado mediante agente(s) acidificante(s) o alcalinizante(s), usados habitualmente en tintes de fibras queratínicas, o incluso mediante la ayuda de sistema(s) de tamponamiento clásico(s).
- 40 Entre los agentes acidificantes se pueden citar, a modo de ejemplo, ácidos minerales u orgánicos, como el ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y ácidos carboxílicos como el ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido láctico.
- Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, como ejemplo, el amoniaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas 45 tales como las mono, di y trietanolaminas así como sus derivados, hidróxidos de sodio o de potasio y los siguientes compuestos de fórmula (III):

$$R_a$$
  $N-W-N$   $R_c$   $R_d$ 

## 50 en la que:

■ W es un resto de propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un grupo alquilo C₁-C₄;

- $\blacksquare$  R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 5 La composición de tinción de acuerdo con la invención se puede presentar en diversas formas, tal como en forma de cremas, geles, o en cualquier otra forma adecuada para realizar una tinción de fibras queratínicas, y en particular de cabello humano.
- El procedimiento de tinción de las fibras queratínicas de la presente invención, es un procedimiento en el que se aplica sobre las fibras la composición de acuerdo con la invención, tal como se ha definido previamente, preferiblemente en presencia de al menos un agente oxidante, durante un tiempo suficiente para desarrollar el color deseado. El color puede aparecer a pH ácido, neutro o alcalino y el agente (o los agentes) oxidante(s) puede (o pueden) añadirse a la composición de la invención justo en el momento de uso o se puede (o se pueden) aplicar a partir de una composición oxidante que lo(s) contiene, aplicada de forma simultánea o secuencial con la tomposición de la invención.
- De acuerdo con un modo de realización particular, la composición de acuerdo con la presente invención es una composición lista para usar, mezclada, preferiblemente en el momento de uso, con una composición que contiene, en un medio adecuado para la tinción, al menos un agente oxidante, estando presente(s) este agente (o estos agentes) oxidante(s) en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración. La mezcla obtenida después se aplica a las fibras queratínicas. Después de un tiempo de pausa de aproximadamente 3 a 50 minutos, preferiblemente aproximadamente de 5 a 30 minutos, las fibras queratínicas se aclaran, se lavan con champú, se aclaran de nuevo, y después se secan.
- 25 Los agentes oxidantes usados de forma clásica para el tinte de oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidasas entre las cuales se pueden citar las peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones, tales como las uricasas y las oxigenasas de 4 electrones como las lacasas, estando estas oxidorreductasas opcionalmente asociadas a sus cofactores habituales tales como el ácido úrico para las uricasas.
  30 El agente oxidante preferido es el peróxido de hidrógeno.
  - La composición oxidante también puede contener diversos adyuvantes usados clásicamente en las composiciones para el tinte del cabello, tales como se han definido anteriormente.
- 35 El pH de la composición oxidante que contiene el agente oxidante es tal que después de la mezcla con la composición de tinción, el pH de la composición resultante aplicada sobre las fibras queratínicas varía, preferiblemente, de 3 a 12 aproximadamente, y preferiblemente de 5 a 10. Se puede ajustar al valor deseado mediante agente(s) acidificante(s) o alcalinizante(s) comúnmente usado(s) en la tinción de fibras queratínicas, tal(es) como se define(n) anteriormente.
  - La composición lista para usar que se aplica finalmente sobre las fibras queratínicas, puede presentarse en diversas formas, tales como en forma de cremas, geles o cualquier otra forma adecuada para realizar una tinción de fibras queratínicas, y en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello.
- 45 La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimientos o "kit" de tinte que comprende al menos un primer compartimiento que contiene la composición de tinción definida anteriormente y al menos un segundo compartimiento que contiene una composición oxidante. Este dispositivo puede estar equipado de un medio que permite liberar sobre el cabello la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la solicitud de patente FR-A-2586913.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin, no obstante, presentar un carácter limitante.

## **EJEMPLOS**

40

50

55 EJEMPLO 1: Composición colorante según la invención

Se ha realizado la siguiente composición 1.

Composición colorante	Composición 1
Cetil hidroxietilcelulosa (Polysurf 67 comercializada por la empresa Aqualon)	0,4 g
Cetil hidroxietilcelulosa (Natrosol Plus Grade 330 CS comercializada por la empresa Aqualon)	-
2,3-Diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]-pirazol-1-ona, 2 CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	1,9 g
4,5-Diamino-1-(2-hidroxietil)-1H-pirazol, sulfato	-
para-Aminofenol	0,1 g
4-Amino-2-hidroxitolueno	0,2 g
5-Amino-6-cloro-orto-cresol	0,8 g
para-Fenilendiamina	-
Monoetanolamida de ácido esteárico	4,8 g
Ácido oleico	3 g
Disolución acuosa de NH₃ al 20% en peso	7 g
TiO <sub>2</sub>	0,3 g
Monoetanolamina	6,5 g
Oleth-10	1,8 g
Disolución acuosa de policuaternio-6 al 40% en peso (Merquat 100 comercializado por la empresa Ondéo)	1,6 g
Ácido etilendiaminatetraacético (EDTA)	0,2 g
Disolución acuosa de cloruro de hexadimetrina al 60% en peso (Mexomero PO comercializado por la empresa Chimex)	1,2 g
Hidroxipropilmetilcelulosa	0,2 g
Oleth-30	1,5 g
Steareth-2	5,5 g
Alcoholes C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub> (Nafol 2022 EN comercializados por la empresa Sasol)	3 g
Reductor	C.S.
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g

## Protocolo de aplicación

10

5 La composición 1 se diluye inmediatamente antes de usar, con una vez y media su peso de una composición oxidante de pH cercano a 3 (agua oxigenada de 20 volúmenes) (6% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La mezcla se hace fácilmente y presenta una buena viscosidad; se aplica fácilmente sobre el cabello gris, con 90% de cabellos blancos, en una proporción de 10 g por 1 g de cabellos, durante 30 min. Después el cabello se aclara, se lava con champú estándar y se seca.

La coloración capilar se evalúa de forma visual. Los resultados obtenidos en el cabello gris natural, con 90% de cabellos blancos, después de tratamiento, son los siguientes:

Matiz	
Composición 1	Cobrizo intenso

15 Esta coloración tiene buenas propiedades, en particular, en términos de selectividad y tenacidad. Tiene también una buena intensidad. La composición obtenida es estable en el tiempo.

## EJEMPLO 2: ejemplo comparativo

20 Se realizaron la composición 3 de acuerdo con la invención y la composición 4 comparativa.

Composición colorante	Composición 3 (invención)	Composición 4 (comparativa)
Alcohol oleocetílico oxietilenado con 30 moles de óxido de etileno	1,5 g	1,5 g
2,3-Diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, dimetanosulfonato	1 g	1 g
Monoetanolamina de estearamida, monoetanolamina, ácido esteário (96:2:2)	co 5 g	5 g
Polímero de bis(4-ciclohexil-isocianato) de metiler	10 -	0,45 g ma

(SMDI)/polietilenglicol con terminación de decilo en solución hidroglicólica al 35% en peso de materia activa (ma) con respecto al peso total de la solución		
Sulfito sódico	0,5 g	0,5 g
Ácido etilendiaminatetraacético (EDTA)	0,2 g	0,2 g
Monoetanolamina pura	1,05 g	1,05 g
1-Metil-2-hidroxi-4-aminobenceno	0,36 g	0,36 g
Ácido eritórbico (o ácido D-isoascórbico)	0,5 g	0,5 g
Hidroxietilcelulosa con sustituyente alquilo C <sub>14</sub> /C <sub>16</sub>	0,45 g ma	-
Amoniaco (concentración de referencia amoniaco al 20%)	10 g	10 g
Alcohol estearílico oxietilenado con 2 moles de óxido de etileno	5,5 g	5,5 g
Ácido oleico	3 g	3 g
Agua desionizada	c.s.p. 100 g	c.s.p. 100 g

#### Protocolo de aplicación

En el momento de usar, cada una de las composiciones 3 y 4 se mezcla con una vez y media su peso de una 5 composición oxidante (agua oxigenada de 20 volúmenes) (6% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Cada mezcla se aplica sobre mechones de cabello con 90% de cabellos blancos naturales (BN) y permanentados (BP) en una proporción de 15 g de mezcla por gramo de mechones de cabello. Después de 30 minutos de pausa a temperatura ambiente, los mechones se aclaran, se lavan con champú estándar, se aclaran de nuevo y se secan.

Las mediciones colorimétricas se realizan con ayuda del espetrocolorímetro Konica Minolta CM - 2600d, en el sistema CIE L\*a\*b\*. En el sistema L\*a\*b\*, L\* representa la intensidad de la coloración obtenida, cuanto menor es el valor de L\*, más intensa es la coloración obtenida. La cromaticidad se mide por los valores a\* y b\*, indicando a\* el valor en el eje de color verde/rojo e indicando b\* el valor en el eje de color azul/amarillo.

Para cada composición, se evalúa la selectividad de la coloración. La selectividad de la coloración es la variación del color entre unos cabellos naturales y unos cabellos permanentados. Los cabellos naturales son representativos de la naturaleza de los cabellos en la raíz, mientras que los cabellos permanentados son representativos de la naturaleza de los cabellos en la punta.

La selectividad se mide por  $\Delta E$ , que es la variación de color entre los cabellos naturales y los cabellos permanentados, y se obtiene a partir de la fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2}$$

en la que:

10

15

20

- L\*, a\* y b\*, representan los parámetros de los cabellos permanentados teñidos y

30 - L<sub>0</sub>\*, a<sub>0</sub>\* y b<sub>0</sub>\* representan los parámetros de los cabellos naturales teñidos.

Cuanto menor es el valor de  $\Delta E$ , menor es la selectividad y por lo tanto la coloración a lo largo del cabello es más uniforme.

### 35 Resultados

	Tipo de cabello	Ľ*	a*	b*	ΔE
Composición 3	BN teñido	43,68	21,04	31,14	13,19
	BP teñido	39,04	31,56	37,61	
Composición 4	BN teñido	48,28	21,78	34,65	40.45
	BP teñido	33,78	24,16	27,96	16,15

La composición 3 de acuerdo con la invención, conduce a una coloración más potente sobre el cabello natural así

como a una selectividad más débil.

## **REIVINDICACIONES**

- 1. Composición de tinción para fibras queratínicas, que comprende, en un medio adecuado para la tinción:
- (A) uno o varios derivados no iónicos de celulosa que comprenden uno o varios sustituyentes hidrófobos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono;
- (B) una o varias bases de oxidación seleccionadas de los derivados de diaminopirazolona y sus sales de adición;
- (C) uno o varios acopladores de oxidación,

respondiendo el o los derivados de diaminopirazolona a la siguiente fórmula (I):

15

20

30

5

10

en la que:

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí:
- un átomo de hidrógeno;
- un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos OR<sub>5</sub>, NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, carboxi, grupos sulfónicos, carboxamido CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, sulfonamido SO<sub>2</sub>NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, heterociclos alifáticos tales como piperidina, arilos opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos seleccionados de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino y (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino;
  - un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$ , hidroxi, alcoxi  $C_1$ - $C_2$ , amino y (di)alquil( $C_1$ - $C_2$ )amino;
  - un grupo heteroarilo de 5 o 6 eslabones, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$  y alcoxi  $C_1$ - $C_2$ ;
  - R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, iguales o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxamido CONR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, sulfonilo SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>, arilo opcionalmente 40 sustituido con un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino;
  - un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$ , hidroxi, alcoxi  $C_1$ - $C_2$ , amino, (di)alquil( $C_1$ - $C_2$ )amino;
- 45 un grupo carboxamido CONR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>;
  - un grupo sulfonilo SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>;
- R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lineal o ramificado, 50 opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados de los grupos hidroxi y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

- y R<sub>2</sub> por una parte, y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> por otra parte, también pueden formar junto con el o los átomos de nitrógeno a los que están unidos, un heterociclo, saturado o insaturado, que consta de 5 a 7 eslabones, opcionalmente sustituido o N-sustituido con uno o varios grupos seleccionados de átomos de halógeno, grupos amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, (di)hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino, hidroxi, carboxi, carboxamido, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)carboxamido, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos seleccionados de grupos hidroxi, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi y sulfonilo; pudiendo dichos heterociclos formados por R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> por una parte, y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> por otra parte, con el o los átomos de nitrógeno a los que están unidos, ser iguales o diferentes, y pudiendo ser seleccionados los eslabones que forman dichos heterociclos, preferiblemente, de átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno.
  - 2. Composición de tinción de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el derivado de celulosa no iónico es una hidroxietilcelulosa sustituida con uno o varios sustituyentes hidrófobos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono.
  - 3. Composición de tinción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el sustituyente hidrófobo es un grupo alquilo  $C_{10}$ - $C_{22}$ .

15

25

- 4. Composición de tinción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, 20 caracterizada porque el sustituyente hidrófobo es un grupo cetilo.
  - 5. Composición de tinción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el grado de sustitución hidrófoba va de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso y de forma más preferida de 0,4 a 0,8% en peso, del peso total del polímero.
  - 6. Composición de tinción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la concentración de derivado(s) de celulosa no iónico(s) con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A), va de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,05 a 3% en peso, y de forma más preferida de 0,1 a 1% en peso, con respecto al peso total de la composición.
  - 7. Composición de tinción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la concentración de bases de oxidación (B) va de 0,001 a 20% en peso, preferiblemente de 0,005 a 10% en peso, y de forma más preferida de 0,01 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 35 8. Composición de tinción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la concentración de acoplador(es) de oxidación (C) va de 0,005 a 15% en peso, preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, y todavía más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 40 9. Composición de tinción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende una o varias bases de oxidación adicionales, distintas de las derivadas de diaminodiazaciclopenteno (B), seleccionadas de bases de oxidación bencénicas y bases heterocíclicas.
- 10. Procedimiento de tinción de oxidación de fibras queratínicas, **caracterizado porque** se aplica sobre las fibras una composición de tinción como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en presencia de al menos un agente oxidante, durante un tiempo suficiente para desarrollar el color deseado.
- 11. Dispositivo de varios compartimentos, **caracterizado porque** comprende al menos un primer compartimento que contiene una composición de tinción tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 50 1 a 9, y al menos un segundo compartimento que contiene al menos un agente oxidante.
  - 12. Uso de la composición definida en una de las reivindicaciones 1 a 9, para la tinción de fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello.