

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 788**

51 Int. Cl.:

A61Q 5/06	(2006.01)
A61K 8/34	(2006.01)
A61K 8/49	(2006.01)
A61K 8/97	(2006.01)
A61Q 5/10	(2006.01)
A61K 8/41	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2010 PCT/FR2010/050337**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2010 WO10097558**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2010 E 10710088 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2401036**

54 Título: **Composición que comprende un colorante sintético o natural y un alcohol monohidroxilado alifático y coloración de fibras queratínicas que la utiliza**

30 Prioridad:

**27.02.2009 FR 0951281
27.02.2009 FR 0951279**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2017

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**LALLEMAN, BORIS y
LAGRANGE, ALAIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

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

ES 2 600 788 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

Composición que comprende un colorante sintético o natural y un alcohol monohidroxilado alifático y coloración de fibras queratínicas que la utiliza

5 La presente invención tiene por objeto unas composiciones acuosas de coloración de fibras queratínicas humanas, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante seleccionado entre los colorantes naturales y al menos un alcohol monohidroxilado de cadena alquilo lineal.

10 Tiene asimismo por objeto un procedimiento de coloración de fibras queratínicas humanas que utiliza tal composición, así como un dispositivo de varios compartimientos.

Se conocen dos grandes modos de coloración de las fibras queratínicas humanas, y en particular del cabello.

15 El primero, denominado coloración por oxidación o permanente, consiste en realizar uno o varios precursores de colorante de oxidación, más particularmente una o varias bases de oxidación eventualmente asociadas a uno o varios acopladores.

20 Habitualmente, unas bases de oxidación son seleccionadas entre las orto- o para-fenilendiaminas, los orto- o para-aminofenoles así como unos compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son unos compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados a productos oxidantes, permiten acceder, mediante un proceso de condensación oxidativa, a especies coloreadas que permanecen atrapadas en el interior de la fibra.

25 A menudo, se hacen variar los matices obtenidos con estas bases de oxidación asociándolos con uno o varios acopladores, siendo estos últimos seleccionados en particular entre las metadiaminas aromáticas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles y algunos compuestos heterocíclicos, tales como unos compuestos indólicos.

La variedad de las moléculas utilizadas en las bases de oxidación y de los acopladores permite la obtención de una rica gama de colores.

30 El segundo modo de coloración, denominado coloración directa o semi-permanente, comprende la aplicación de colorantes directos que son unas moléculas coloreadas y colorantes, que tiene una afinidad para las fibras. Dada la naturaleza de las moléculas empleadas, éstas permanecen más bien en la superficie de la fibra y penetran relativamente poco en el interior de la fibra, comparadas con las pequeñas moléculas de precursores de colorantes de oxidación.

35 Los colorantes directos generalmente empleados se seleccionan entre los colorantes directos nitrados bencénicos, antraquinónicos, nitropiridínicos, azoicos, metínicos, azometínicos, xanténicos, acridínicos, azínicos o triarilmetánicos. Las especies químicas utilizadas pueden ser no iónicas, aniónicas (colorantes ácidos) o catiónicas (colorantes básicos).

La mayoría de los colorantes directos utilizados tienen una solubilidad en medio acuoso suficiente y existen ahora numerosos soportes de coloración adecuados para recibirlos.

45 La situación es diferente en el caso de los colorantes directos hidrófobos sintéticos, o en el caso de los colorantes naturales.

50 En efecto, para teñir eficazmente las fibras queratínicas, algunos de estos colorantes deben ser, en la mayoría de los casos, empleados en presencia de disolventes cuya función es vectorizarlos en la fibra. Entre los disolventes cosméticos conocidos para este efecto, se utilizan frecuentemente los disolventes aromáticos. Se pueden citar particularmente el alcohol bencílico, el benciloxietanol o también el fenoxietanol.

Sin embargo, la presencia de alcoholes aromáticos en estas formulaciones amplifica el problema de manchado del cuero cabelludo y de la piel, encontrado durante el procedimiento de coloración.

55 El documento US20070251024 describe unas composiciones de coloración que comprenden unos colorantes naturales que utilizan un mordiente en forma de una sal metálica o mineral para mejorar los rendimientos tintóreos y que pueden comprender un disolvente.

60 Además, y esto representa otro inconveniente para la utilización de tales colorantes, la presencia de los disolventes aromáticos, muy poco solubles en medio acuoso, necesita el empleo de cantidades importantes de co-disolventes (habitualmente el etanol) para hacerlos compatibles con las formulaciones tintóreas clásicas.

65 Uno de los objetivos de la presente invención es, por lo tanto, proponer unas composiciones de coloración que comprenden al menos un colorante seleccionado entre los colorantes naturales y que presentan unas propiedades tintóreas satisfactorias, en particular por que permiten obtener unas coloraciones potentes, homogéneas entre la

punta y la raíz de una misma fibra y de una fibra a otra, y cromáticas, incluso en cabellos sensibilizados.

5 Estos objetivos y otros se alcanzan mediante la presente invención, que tiene por objeto unas composiciones tintóreas acuosas que comprenden, en un medio cosméticamente aceptable, uno o varios colorantes seleccionados entre los colorantes naturales, o sus mezclas, y uno o varios alcoholes monohidroxilados alifáticos que contienen una cadena alquilo lineal de C₇-C₁₀.

10 Tiene también por objeto un procedimiento de coloración de fibras queratínicas humanas, y en particular el cabello, que consiste en aplicar sobre dichas fibras la composición según la invención.

Tiene también como otro objeto un dispositivo multicompartimentos o kit que comprende al menos una composición según la invención desprovista de agente oxidante y una composición oxidante que comprende uno o varios agentes oxidantes.

15 Otras características y ventajas de la invención aparecerán más claramente a partir de la lectura de la descripción y de los ejemplos.

20 Se señala que, en lo siguiente, y salvo que se indique de otra manera, los límites de un campo de valores están comprendidos en este campo.

Como se ha indicado anteriormente, la composición tintórea según la invención comprende uno o varios colorantes naturales, o sus mezclas.

25 Por colorantes sintéticos, se entiende cualquier colorante cuya estructura química no se encuentra en la naturaleza.

Por colorantes naturales, se entiende cualquier colorante o precursor de colorante que ocurre de forma natural y se produce o bien por extracción (y eventualmente purificación) desde una matriz vegetal, o bien por síntesis química.

30 Los colorantes naturales convenientes para la realización de la invención se seleccionan entre la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido quermésico, la purpurogalina, el antragalol, el protocatecaldehído, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinusolina, las clorofilas, las clorofilinas, las orceínas, la hemateína, la hematoxilina, la brazilina, la brazileína, los colorantes del cántamo (como por ejemplo la cartamina), los flavonoides (con, por ejemplo, la morina, la apigenidina, el sándalo), los antocianos (del tipo apideninidina), los carotenoides, los taninos, el sorgo y el carmín de cochinilla, o sus mezclas.

35 Se pueden utilizar también los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y en particular los extractos a base de henna.

40 Preferentemente, el o los colorantes naturales se seleccionan entre la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido quermésico, la purpurogalina, el protocatecaldehído, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinusolina, la apigenidina, la clorofilina, el sorgo, las orceínas y el carmín de cochinilla, o sus mezclas.

45 El o los colorantes naturales representan más particularmente del 0,001 al 10% en peso, preferentemente del 0,01 al 8% en peso, aún más preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, con respecto al peso de la composición.

50 En lo referente al o a los alcoholes monohidroxilados alifáticos presentes en la composición según la invención, estos últimos contienen una cadena alquilo lineal de C₇-C₁₀. Esta cadena alquilo está no sustituida, es decir que los alcoholes monohidroxilados presentes en la composición según la invención no son ni (poli)oxialquilénados con uno o varios grupos alquilenos de C₂-C₄, ni (poli)glicerolados.

Más precisamente, los alcoholes monohidroxilados de la invención son de fórmula R-OH, designando R una cadena alquilo lineal de C₇-C₁₀.

55 Conforme a un modo de realización preferido de la invención, el alcohol monohidroxilado es el n-decanol.

El contenido en alcohol(es) monohidroxilado(s) en la composición representa más particularmente del 0,1 al 50% en peso con respecto al peso de dicha composición, y preferentemente del 0,1 al 30% en peso, con respecto al peso de la composición.

60 La composición según la invención puede comprender también uno o varios colorantes adicionales diferentes de los colorantes naturales antes citados. En particular, este o estos colorantes adicionales se pueden seleccionar entre los colorantes directos sintéticos de LogP inferior a 2, los precursores de colorante de oxidación, o sus combinaciones.

65 El o los colorantes directos sintéticos adicionales de LoP inferior a 2 se pueden seleccionar entre unas especies iónicas o no iónicas, preferentemente catiónicas o no iónicas.

A título de ejemplos de colorantes directos sintéticos adicionales convenientes, se pueden citar los colorantes directos azoicos; metínicos; carbonilos; azínicos; nitrados (hetero)arilo; tri-(hetero)arilmetanos; las porfirinas y las ftalocianinas, solos o en mezclas.

5 Más particularmente, los colorantes azoicos comprenden una función $-N=N-$ cuyos dos átomos de nitrógeno no están simultáneamente introducidos en un anillo. Sin embargo, no se excluye que uno de los dos átomos de nitrógeno de la cadena $-N=N-$ sea introducido en un anillo.

10 Los colorantes de la familia de los metinos son más particularmente unos compuestos que comprenden al menos una cadena seleccionada entre $>C=C<$ y $-N=C<$ de las cuales los dos átomos no están simultáneamente introducidos en un anillo. Sin embargo, se precisa que uno de los átomos de nitrógeno o de carbono de las cadenas puede estar introducido en un anillo. Más particularmente, los colorantes de esta familia proceden de compuestos de tipo metino verdadero (que comprende una o varias cadenas $-C=C-$ antes citadas); azometino (que comprende al menos una o varias cadenas $-C=N-$) con, por ejemplo, las azacabocianinas y sus isómeros, las diazacabocianinas y sus isómeros, las tetraazacabocianinas; mono- y di-arilmetano; indoaminas (o difenilaminas); indofenoles; indoanalinas.

20 En lo que se refiere a los colorantes de la familia de los carbonilos, se pueden citar por ejemplo los colorantes seleccionados entre la acridona, benzoquinona, antraquinona, naftoquinona, benzantrona, antrantrona, pirantrona, pirazolantrona, pirimidinoantrona, flavantrona, idantrona, flavona, (iso)violantrona, isoindolinona, bencimidazolona, isoquinolinona, antrapiridona, pirazoloquinazolona, perinona, quinacridona, quinoftalona, indigoide, tioíndigo, naftalimida, antrapirimidina, dicetopirrolopirrolo, cumarina.

25 En lo que se refiere a los colorantes de la familia de los azínicos, se puede citar en particular la azina, el xanteno, tioxanteno, fluorindina, acridina, (di)oxazina, (di)tiiazina, pironina.

Los colorantes nitrados (hetero)aromáticos son más particularmente unos colorantes directos nitrados bencénicos o nitrados piridínicos.

30 En los que se refiere a los colorantes de tipo porfirinas o ftalocianinas, se pueden aplicar unos compuestos catiónicos o no, que comprenden eventualmente uno o varios metales o iones metálicos, como por ejemplo unos metales alcalinos y alcalinotérreos, el zinc y el silicio.

35 A título de ejemplo de colorantes directos de síntesis adicional particularmente convenientes, se pueden citar los colorantes nitrados de la serie bencénica; los colorantes directos azoicos; metínicos; azometínicos con más particularmente las diazacabocianinas y sus isómeros y las tetraazacabocianinas (tetraazapentametinas); los colorantes directos quinónicos y en particular antraquinónicos, naftoquinónicos o benzoquinónicos; los colorantes directos azínicos; xanténicos; triarilmetánicos; indoamínicos; indigoideos; ftalocianinas y porfirinas; solos o en mezclas.

40 Preferentemente, los colorantes directos se seleccionan entre los colorantes nitrados de la serie bencénica; azoicos; azometinos con las diazacabocianinas y sus isómeros, las tetraazacabocianinas (tetraazapentametinas); los colorantes directos antraquinónicos; los colorantes directos triarilmetánicos; solos o en mezclas.

45 De manera aún más preferida, estos colorantes directos adicionales se seleccionan entre los colorantes nitrados de la serie bencénica; los colorantes directos azoicos; azometinos con las diazacabocianinas y sus isómeros, las tetraazacabocianinas (tetraazapentametinas); solos o en mezcla.

50 Estos colorantes pueden ser unos colorantes monocromofóricos (es decir que comprenden sólo un colorante) o policromofóricos, preferentemente di- o tri-cromofóricos; pudiendo los cromóforos ser idénticos o no, de la misma familia química o no. Cabe señalar que un colorante policromofórico comprende varios radicales procedentes cada uno de una molécula que absorbe en el campo de lo visible entre 400 y 800 nm. Además, esta absorbancia del colorante no necesita ni oxidación previa de éste, ni asociación con otra(s) especie(s) química(s).

55 En el caso de colorantes policromofóricos, los cromóforos se unen entre sí mediante al menos un brazo de unión que puede ser catiónico o no.

60 Entre los colorantes policromofóricos, se pueden citar más particularmente los colorantes di- o tri-cromofóricos, preferentemente dicromofóricos, azoicos y/o azometínicos, simétricos o no, que comprenden, por un lado, al menos un heterociclo aromático que comprende 5 o 6 cadenas, eventualmente condensado, que comprende al menos un átomo de nitrógeno cuaternizado introducido en dicho heterociclo, y eventualmente al menos otro heteroátomo (tal como el nitrógeno, el azufre, el oxígeno) y, por otro lado, al menos un grupo fenilo o naftilo, eventualmente sustituido, eventualmente portador de al menos un grupo OR, con R representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo eventualmente sustituido de C_1-C_6 , un núcleo fenilo eventualmente sustituido, o de al menos un grupo $N(R')_2$ con R' , idénticos o no, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo eventualmente sustituido de C_1-C_6 , un núcleo fenilo eventualmente sustituido; pudiendo los radicales R' formar con el átomo de nitrógeno al que

están unidos, un heterociclo saturado de 5 o 6 miembros, o también uno y/o los dos radicales R' pueden formar, cada uno con el átomo de carbono del anillo aromático colocado en la posición orto del átomo de nitrógeno, un heterociclo saturado de 5 o 6 miembros.

5 A título de heterociclo catiónico aromático, se pueden citar preferentemente, los anillos de 5 o 6 miembros que comprenden de 1 a 3 átomos de nitrógeno, preferentemente 1 o 2 átomos de nitrógeno, estando uno cuaternizado; estando dicho heterociclo, por otro lado, eventualmente condensado con un núcleo bencénico. Cabe señalar también que el heterociclo puede eventualmente comprender otro heteroátomo distinto del nitrógeno, como el azufre o el oxígeno.

10 Si los heterociclos o grupos fenilo o naftilo están sustituidos, lo están por ejemplo mediante uno o varios radicales alquilo de C₁-C₈ eventualmente sustituidos con un grupo hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, hidroxialcoxi de C₂-C₄, acetilamino, amino sustituido por uno o dos radicales alquilo de C₁-C₄, eventualmente portadores de un grupo hidroxilo o pudiendo formar los dos radicales con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno; un átomo de halógeno; un grupo hidroxilo; un radical alcoxi de C₁-C₂; un radical hidroxialcoxi de C₂-C₄; un radical amino; un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₄ eventualmente portadores de un grupo hidroxilo.

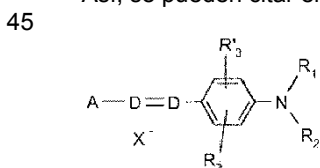
20 Preferentemente, el brazo de unión es una cadena alquilo de C₁-C₂₀, lineal, ramificada o cíclica; eventualmente interrumpida por al menos un heteroátomo (tal como el nitrógeno, el oxígeno) y/o por al menos un grupo que los comprende (CO, SO₂); eventualmente interrumpida por al menos un grupo fenilo o naftilo sustituido o no; eventualmente interrumpida por al menos un heterociclo saturado, insaturado o aromático, condensado o no con un núcleo fenilo, comprendiendo dicho heterociclo al menos un átomo de nitrógeno cuaternizado introducido en dicho anillo y eventualmente otro heteroátomo (tal como el oxígeno, el nitrógeno o el azufre); eventualmente interrumpida por al menos un grupo amonio cuaternario sustituido con dos grupos alquilo de C₁-C₁₅; no comprendiendo el brazo de unión ningún grupo nitro, nitroso o peroxo.

30 Si los heterociclos o núcleos aromáticos están sustituidos, lo están por ejemplo por uno o varios radicales alquilo de C₁-C₈ eventualmente sustituidos con un grupo hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, hidroxialcoxi de C₂-C₄, acetilamino, amino sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₄, eventualmente portadores de un grupo hidroxilo o pudiendo formar los dos radicales, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno; un átomo de halógeno; un grupo hidroxilo; un radical alcoxi de C₁-C₂; un radical hidroxialcoxi de C₂-C₄; un radical amino; un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₄ eventualmente portadores de un grupo hidroxilo.

La unión entre el brazo de unión y cada cromóforo se realiza en general mediante un heteroátomo que sustituye el núcleo fenilo o naftilo o mediante el átomo de nitrógeno cuaternizado del heterociclo catiónico.

40 Entre los colorantes directos monocromofóricos azoicos, azometinos, metinos utilizables según la invención, se pueden citar los colorantes catiónicos descritos en las solicitudes de patentes WO 95/15144, WO 95/01772 y EP 714954; FR 2189006, FR 2285851, FR-2140205, EP 1378544, EP 1674073.

Así, se pueden citar en particular los colorantes directos catiónicos que corresponden a las fórmulas siguientes:



en la que:

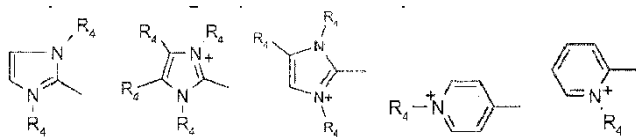
50 D representa un átomo de nitrógeno o el grupo -CH,

R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; pudiendo un radical alquilo de C₁-C₄ estar sustituido con un radical -CN, -OH o -NH₂ o forman, con un átomo de carbono del anillo bencénico, un heterociclo eventualmente oxigenado o nitrogenado, que puede estar sustituido con uno o varios radicales alquilo de C₁-C₄; un radical 4'-aminofenilo,

R₃ y R₃', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno seleccionado entre el cloro, el bromo, el yodo y el flúor, un radical ciano, alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄ o acetiloxi,

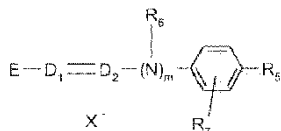
60 X⁻ representa un anión seleccionado preferentemente entre el cloruro, el sulfato de metilo y el acetato,

A representa un grupo seleccionado entre las estructuras siguientes:



en las que R₄ representa un radical alquilo de C₁-C₄ que puede estar sustituido con un radical hidroxilo;

5



en las que:

10 R₅ representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi de C₁-C₄, un átomo de halógeno tal como el bromo, el cloro, el yodo o el flúor,

R₆ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o forma, con un átomo de carbono del anillo bencénico, un heterociclo eventualmente oxigenado y/o sustituido con uno o varios grupos alquilo de C₁-C₄,

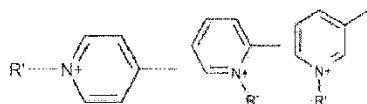
15

R₇ representa un átomo de hidrógeno o de halógeno tal como el bromo, el cloro, el yodo o el flúor,

D₁ y D₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de nitrógeno o el grupo -CH, m = 0 o 1,

20 X⁻ representa un anión cosméticamente aceptable y seleccionado preferentemente entre el cloruro, el sulfato de metilo y el acetato,

E representa un grupo seleccionado entre las estructuras siguientes:

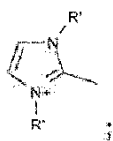


25

en las que R' representa un radical alquilo de C₁-C₄;

cuando m = 0 y que D₁ representa un átomo de nitrógeno, entonces E puede también designar un grupo de estructura siguiente:

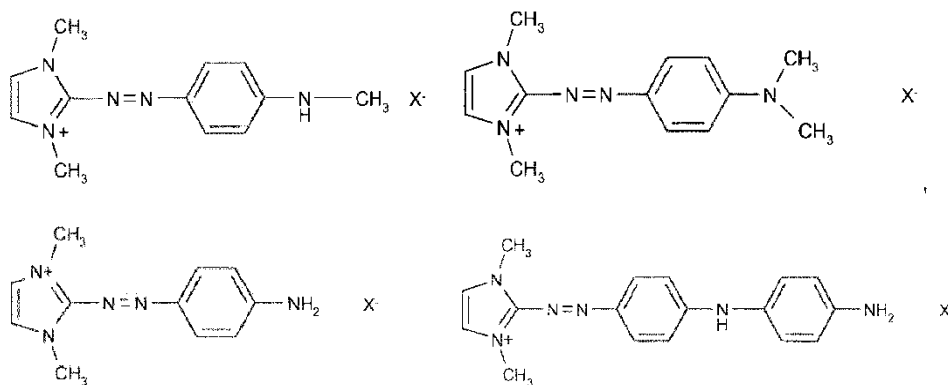
30



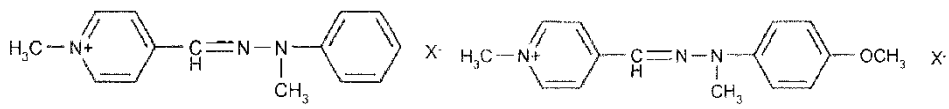
en la que R' representa un radical alquilo de C₁-C₄.

35

Entre los compuestos antes citados, se utilizan muy particularmente los compuestos siguientes:

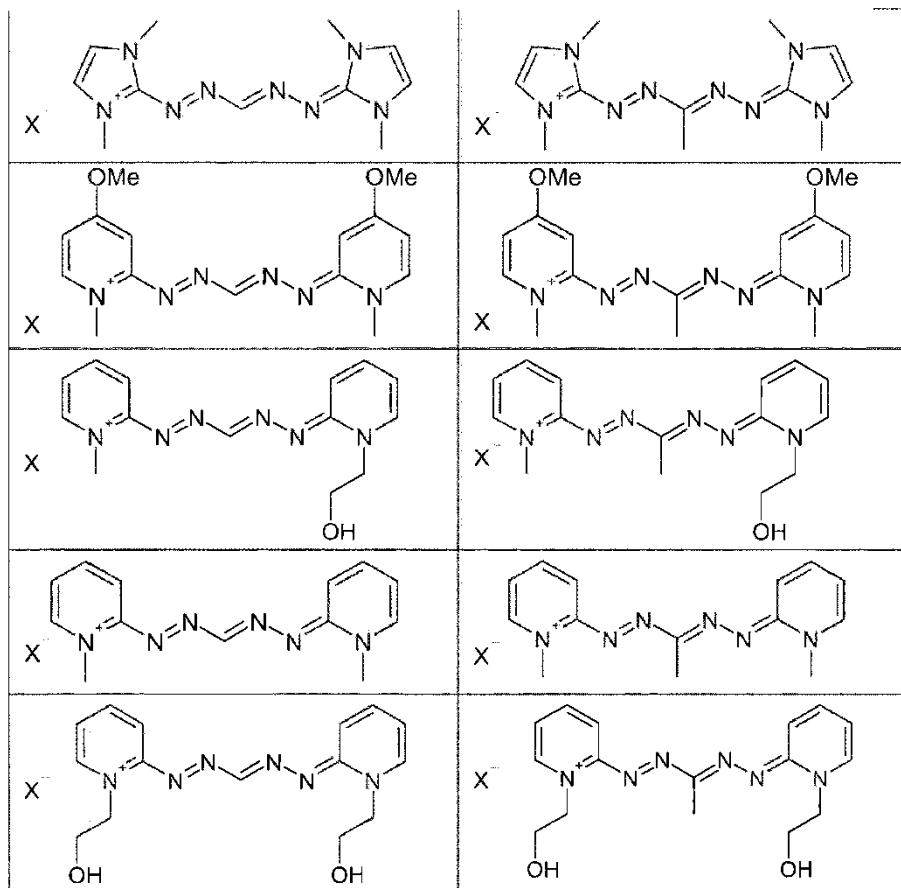


40



siendo X como se ha definido anteriormente.

5 Entre los colorantes de tipo tetraazapentaméticos utilizables según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes, que aparecen en la tabla siguiente,



10 X representa un anión, seleccionado preferentemente entre el cloruro, el yoduro, el sulfato de metilo, el sulfato de etilo, el acetato.

15 Preferentemente, los colorantes directos se seleccionan entre los colorantes directos monocromofóricos de tipo nitrados bencénicos; azoicos; azometinos con las diazacarbocianinas y sus isómeros, las tetraacacarbocianinas (tetraazapentametas); los colorantes directos antraquinónicos; los colorantes directos triarilmetánicos; y aún más particularmente entre los colorantes nitrados bencénicos; azoicos; azometinos con las diazacarbocianinas y sus isómeros, las tetraazacarbocianinas (tetraazapentametas); estando estos colorantes presentes solos o en mezcla.

20 Cuando están presentes, el o los colorantes directos adicionales de síntesis representan del 0,0001 al 10% en peso con respecto al peso de la composición, y preferentemente del 0,005 al 5% en peso con respecto a la misma referencia.

25 Los precursores de colorantes de oxidación eventualmente presentes se seleccionan entre las bases de oxidación y los acopladores.

Preferentemente, los precursores de colorantes de oxidación comprenden una base de oxidación o una mezcla.

30 A título de ejemplo, las bases de oxidación se seleccionan entre las parafenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición

Entre las parafenilendiaminas, se pueden citar, a título de ejemplo, la parafenilendiamina, la paratolulendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,5-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dietilparafenilendiamina, la N,N-dipropilparafenilendiamina, la 4-amino N,N-dietil-3-metil-anilina, la N,N-bis-(β -hidroxietil)parafenilendiamina, la 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino-2-metil-anilina, la 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino-2-cloroanilina, la 2- β -hidroxietilparafenilendiamina, la 2-fluoro parafenilendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la N-(β -hidroxipropil)parafenilendiamina, la 2-hidroximetilparafenilendiamina, la N,N-dimetil-3-metilparafenilendiamina, la N,N-(etil, β -hidroxietil)parafenilendiamina, la N-(β , γ -dihidroxipropil)parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil)parafenilendiamina, la N-fenilparafenilendiamina, la 2- β -hidroxietiloxiparafenilendiamina, la 2- β -acetilaminoetiloxiparafenilendiamina, la N-(β -metoxietil)parafenilendiamina, la 4-aminofenilpirrolidina, la 2-tienilparafenilendiamina, el 2- β -hidroxietilamino-5-aminotolueno, la 3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas citadas anteriormente, la parafenilendiamina, la paratolulendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la 2- β -hidroxietilparafenilendiamina, la 2- β -hidroxietiloxiparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la N,N-bis-(β -hidroxietil)parafenilendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina, la 2- β -acetilaminoetiloxiparafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido, son particularmente preferidas.

Entre las bis-fenilalquilendiaminas, se pueden citar a título de ejemplo, el N,N'-bis-(β -hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) etilendiamina, la N,N'-bis-(4'-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(β -hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(4'-metil-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(etil) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-metilfenil)etilendiamina, el 1,8-bis-(2,5-diamino fenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición.

Entre los para-aminofenoles, se pueden citar a título de ejemplo, el para-aminofenol, el 4-amino 3-metilfenol, el 4-amino 3-fluoro fenol, el 4-amino-3-clorofenol, el 4-amino 3-hidroximetilfenol, el 4-amino 2-metilfenol, el 4-amino 2-hidroximetilfenol, el 4-amino 2-metoximetilfenol, el 4-amino 2-aminometilfenol, el 4-amino 2-(β -hidroxietilaminometil) fenol, el 4-amino 2-fluoro fenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los orto-aminofenoles, se pueden citar a título de ejemplo, el 2-amino fenol, el 2-amino 5-metilfenol, el 2-amino 6-metilfenol, el 5-acetamido 2-amino fenol, y sus sales de adición.

Entre las bases heterocíclicas, se pueden citar a título de ejemplo, los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos.

Entre los derivados piridínicos, se pueden citar, por ejemplo, los compuestos descritos en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, como la 2,5-diamino piridina, la 2-(4-metoxifenil)amino 3-amino piridina, la 3,4-diamino piridina, y sus sales de adición.

Otras bases de oxidación piridínicas útiles en la presente invención son las bases de oxidación 3-amino pirazolo-[1,5-a]-piridinas o sus sales de adición descritos por ejemplo en la solicitud de patente FR 2801308. A título de ejemplo, se puede citar la pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; la 2-acetilamino pirazolo-[1,5-a] piridin-3-ilamina; la 2-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; el ácido 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico; la 2-metoxipirazolo[1,5-a]piridina-3-ilamino; el (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-il)-metanol; el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-5-il)-etanol; el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-il)-etanol; el (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-2-il)-metanol; la 3,6-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina; la 3,4-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina; la pirazolo[1,5-a]piridina-3,7-diamina; la 7-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; la pirazolo[1,5-a]piridina-3,5-diamina; la 5-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-5-ol; 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-4-ol; la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-6-ol; la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-ol; así como sus sales de adición.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar los compuestos descritos por ejemplo en las patentes DE 2359399; JP 88-169571; JP 05-63124; EP 0770375 o en la solicitud de patente WO 96/15765 como la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, la 4-hidroxi 2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi 4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-dihidroxi 5,6-diaminopirimidina, la 2,5,6-triaminopirimidina y sus sales de adición y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar los compuestos descritos en las patentes DE 3843892, DE 4133957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988 como el 4,5-diamino 1-metilpirazol, el 4,5-diamino 1-(β -hidroxietil) pirazol, el 3,4-diamino pirazol, el 4,5-diamino 1-(4'-clorobencil) pirazol, el 4,5-diamino 1,3-dimetilpirazol, el 4,5-diamino 3-metil-1-fenil pirazol, el 4,5-diamino 1-metil 3-fenil pirazol, el 4-amino 1,3-dimetil 5-hidrazino pirazol, el 1-bencil 4,5-diamino 3-metilpirazol, el 4,5-diamino 3-terc-butil 1-metilpirazol, el 4,5-diamino 1-terc-butil 3-metilpirazol, el 4,5-diamino 1-(β -hidroxietil) 3-metilpirazol, el 4,5-diamino 1-etil 3-metilpirazol, el 4,5-diamino 1-etil 3-(4'-metoxifenil) pirazol, el 4,5-diamino 1-etil 3-hidroximetilpirazol, el 4,5-diamino 3-

hidroximetil 1-metilpirazol, el 4,5-diamino 3-hidroximetil 1-isopropilpirazol, el 4,5-diamino 3-metil 1-isopropilpirazol, el 4-amino 5-(2'-aminoetil)amino 1,3-dimetilpirazol, el 3,4,5-triamino pirazol, el 1-metil 3,4,5-triamino pirazol, el 3,5-diamino 1-metil 4-metilamino pirazol, el 3,5-diamino 4-(β-hidroxietil)amino 1-metilpirazol, y sus sales de adición. Se puede utilizar también el 4-5-diamino 1-(β-metoxietil)pirazol.

5 A título de derivados pirazólicos, se pueden citar también los diamino N,N-dihidropirazolopirazolones y en particular los descritos en la solicitud FR 2886136 tales como los compuestos siguientes y sus sales de adición: 2,3-Diamino-6,7-dihidro-1 H,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, 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-dihidro-pirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-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, 4-Amino-1,2-dietil-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 4-Amino-5-(3-dimetilamino-pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 2,3-diamino-6-hidroxi-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona.

15 A título de bases heterocíclicas, se utilizará preferiblemente el 4,5-diamino 1-(β-hidroxietil) pirazol y/o la 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2,A]pirazol-1-ona y sus sales de adición.

20 La composición según la invención puede comprender eventualmente uno o varios acopladores seleccionados ventajosamente entre los convencionalmente utilizados para el tinte de las fibras queratínicas.

Entre estos acopladores, se pueden citar en particular las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos, así como sus sales de adición.

25 A título de ejemplo, se pueden citar el 1,3-dihidroxi benceno, el 1,3-dihidroxi 2-metilbenceno, el 4-cloro 1,3-dihidroxi benceno, el 2,4-diamino 1-(β-hidroxietiloxi) benceno, el 2-amino 4-(β-hidroxietilamino) 1-metoxibenceno, el 1,3-diamino benceno, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi) propano, la 3-ureido anilina, el 3-ureido 1-dimetilamino benceno, el sesamol, el 1-β-hidroxietilamino-3,4-metilendioxibenceno, el α-naftol, el 2 metil-1-naftol, el 6-hidroxi indol, el 4-hidroxi indol, el 4-hidroxi N-metilindol, la 2-amino-3-hidroxi piridina, la 6-hidroxi benzomorfolina, la 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, el 1-N-(β-hidroxietil)amino-3,4-metilendioxibenceno, el 2,6-bis-(β-hidroxietilamino)tolueno, la 6-hidroxi indolina, la 2,6-dihidroxi 4-metilpiridina, la 1-H 3-metilpirazol 5-ona, la 1-fenil 3-metilpirazol 5-ona, el 2,6-dimetilpirazolo [1,5-b]-1,2,4-triazol, el 2,6-dimetil[3,2-c]-1,2,4-triazol, el 6-metilpirazolo [1,5-a]-benzimidazol, sus sales de adición con un ácido, y sus mezclas.

35 De manera general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores utilizables en el ámbito de la invención se seleccionan en particular entre las sales de adición con un ácido tales como los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos.

40 La o las bases de oxidación, cuando están presentes en la composición, representan ventajosamente del 0,0001 al 10% en peso con respecto al peso de la composición, y preferentemente del 0,005 al 5% en peso con respecto al peso de la composición.

45 El o los acopladores, si están presentes, representan ventajosamente del 0,0001 al 10% en peso con respecto al peso de la composición, y preferentemente del 0,005 al 5% en peso con respecto al peso de la composición.

La composición tintórea según la invención puede también comprender uno o varios agentes de acondicionamiento.

50 A título de ejemplo, se pueden citar las siliconas lineales, cíclicas, ramificadas o no ramificadas, volátiles o no volátiles. Estas siliconas pueden presentarse en forma de aceites, de resinas o de gomas, pueden en particular ser unos poliorganosiloxanos insolubles en el medio cosméticamente aceptable.

55 Los organosiloxanos son definidos más en detalle en el documento de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academic Press. Pueden ser volátiles o no volátiles.

Cuando son volátiles, las siliconas son más particularmente seleccionadas entre las que poseen un punto de ebullición comprendido entre 60°C y 260°C.

60 A título de agente de acondicionamiento, se pueden utilizar también los polímeros catiónicos tales como los policuaternios 22, 6, 10, 11, 35 y 37 y el cloruro de hexadimetrina.

65 La concentración en agente(s) de acondicionamiento en la o las composiciones útiles en la invención puede variar del 0,01 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,05 al 5% y más preferiblemente aún del 0,1 al 3%.

Las composiciones según la invención pueden contener además uno o varios agentes espesantes orgánicos.

Los agentes espesantes orgánicos se pueden seleccionar entre las amidas de ácidos grasos (dietanol- o monoetanol-amida de copra, monoetanolamida de ácido alquiléter carboxílico oxietileno), los espesantes poliméricos tales como los espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa), la goma de guar y sus derivados (hidroxipropilguar), las gomas de origen microbiano (goma de xantana, goma de escleroglucano), los homopolímeros reticulados de ácido acrílico o de ácido acrilamidopropanosulfónico y los polímeros asociativos (polímeros anfífilos que comprenden unas zonas hidrófilas, y unas zonas hidrófobas de cadena grasa capaces, en un medio acuoso, de asociarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas).

Según un modo de realización particular, el espesante es polimérico y se selecciona entre los espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa), la goma de guar y sus derivados (hidroxipropilguar), las gomas de origen microbiano (goma de xantana, goma de escleroglucano), los homopolímeros reticulados de ácido acrílico o de ácido acrilamidopropanosulfónico.

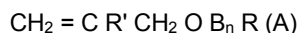
En lo que se refiere a los agentes espesantes asociativos, se pueden utilizar uno o varios polímeros de naturaleza no iónica o iónica, preferentemente aniónica o catiónica.

Su estructura química comprende más particularmente al menos una zona hidrófila y al menos una zona hidrófoba. Por grupo hidrófobo, se entiende un radical o polímero de cadena hidrocarbonada, saturada o no, lineal o ramificada, que comprende al menos 8 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 30 átomos de carbono, en particular de 12 a 30 átomos de carbono y más preferiblemente de 18 a 30 átomos de carbono.

Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado proviene de un compuesto monofuncional. A título de ejemplo, el grupo hidrófobo puede proceder de un alcohol graso tal como el alcohol estearílico, el alcohol dodecílico, el alcohol decílico. Puede también designar un polímero hidrocarbonado tal como, por ejemplo el polibutadieno.

Entre los polímeros anfífilos aniónicos que comprenden al menos una cadena grasa (hidrófobo), se pueden citar:

(I) los polímeros que comprenden al menos una unidad hidrófila, y al menos una unidad éter de alilo de cadena grasa, más particularmente aquellos cuya unidad hidrófila está constituida por un monómero aniónico, insaturado etilénico, ventajosamente por un ácido carboxílico vinílico y muy particularmente por un ácido acrílico o un ácido metacrílico o las mezclas de éstos, y cuya unidad éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de fórmula (A) siguiente:



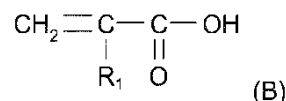
en la que R' designa H o CH₃, B designa el radical etilenoxi, n es nulo o designa un número entero que va de 1 a 100, R designa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilo, que comprende de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 24, y más particularmente aún de 12 a 18 átomos de carbono. Una unidad de fórmula (A) más particularmente preferida es una unidad en la que R' designa H, n es igual a 10, y R designa un radical estearilo (C₁₈).

Entre estos polímeros aniónicos de cadena grasa, se prefieren los polímeros formados a partir del 20 al 60% en peso de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, del 5 al 60% en peso de (met)acrilatos de alquilos inferiores, del 2 al 50% en peso de éter de alilo de cadena grasa de fórmula (A), y del 0 al 1% en peso de un agente reticulante que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien conocido, como el ftalato de dialilo, el (met)acrilato de alilo, el divinilbenceno, el dimeacrilato de (poli)etilenglicol, y la metilen-bis-acrilamida.

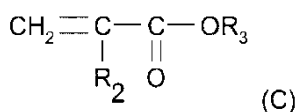
Entre estos últimos, se prefieren muy particularmente los terpolímeros reticulados de ácido metacrílico, de acrilato de etilo, de polietilenglicol (10 OE) éter de alcohol estearílico (Stearth 10), en particular los vendidos por la compañía ALLIED COLLOIDS bajo las denominaciones SALCARE SC 80 y SALCARE SC90, que son unas emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero reticulado de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de steareth-10-alil-éter (40/50/10).

(II) los polímeros que comprenden al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico, y al menos una unidad hidrófoba de tipo éster de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado.

Preferentemente, estos polímeros se seleccionan entre aquellos cuya unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico corresponde al monómero de fórmula (B) siguiente:



en la que R₁ designa H o CH₃ o C₂H₅, es decir unas unidades ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico, y cuya unidad hidrófoba de tipo éter de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de fórmula (C) siguiente:



en la que R₂ designa H o CH₃ o C₂H₅ (es decir unas unidades acrilatos, metacrilatos o etacrilatos) y preferentemente H (unidades acrilatos) o CH₃ (unidades metacrilatos), designando R₃ un radical alquilo de C₁₀-C₃₀ y preferentemente de C₁₂-C₂₂.

Los ésteres de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácidos carboxílicos insaturados son, por ejemplo, el acrilato de laurilo, el acrilato de estearilo, el acrilato de decilo, el acrilato de isodecilo, el acrilato de dodecilo, y los metacrilatos correspondientes, el metacrilato de laurilo, el metacrilato de estearilo, el metacrilato de decilo, el metacrilato de isodecilo, y el metacrilato de dodecilo.

Entre este tipo de polímeros aniónicos de cadena grasa, se utilizarán más particularmente unos polímeros formados a partir de una mezcla de monómero que comprende:

(i) esencialmente ácido acrílico,

(ii) un éster de fórmula (C) descrita anteriormente y en la que R₂ designa H o CH₃, designando R₃ un radical alquilo que tiene de 12 a 22 átomos de carbono,

(iii) y un agente reticulante, que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien conocido, como el ftalato de dialilo, el (met)acrilato de alilo, el divinilbenceno, el dimetacrilato de (poli)etilenglicol, y la metilen-bis-acrilamida.

Entre este tipo de polímeros aniónicos de cadena grasa, se utilizarán más particularmente los constituidos del 95 al 60% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), del 4 al 40% en peso de acrilato de alquilo de C₁₀-C₃₀ (unidad hidrófoba) y del 0 al 6% en peso de monómero polimerizable reticulante, o bien los constituidos del 98 al 96% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), del 1 al 4% en peso de acrilato de alquilo de C₁₀-C₃₀ (unidad hidrófoba) y del 0,1 al 0,6% en peso de monómero polimerizable reticulante, tal como los descritos anteriormente.

Entre dichos polímeros anteriores, se prefieren muy particularmente, según la presente invención, los productos vendidos por la compañía GOODRICH bajo las denominaciones comerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, y aún más preferiblemente el PEMULEN TR1, y el producto vendido por la compañía S.E.P.I.C. bajo la denominación COATEX SX.

- (III) los terpolímeros de anhídrido maleico/ α -olefina de C₃₀-C₃₈/maleato de alquilo tal como el producto (copolímero anhídrido maleico/ α -olefina de C₃₀-C₃₈/maleato de isopropilo) vendido bajo el nombre de PERFORMA V 1608 por la compañía NEWPHASE TECHNOLOGIES.

- (IV) los terpolímeros acrílicos que comprenden:

(a) del 20% al 70% en peso de un ácido carboxílico de insaturación α,β -monoetilénica,

(b) del 20 al 80% en peso de un monómero de insaturación α,β -monoetilénica no tensioactivo diferente de (a),

(c) del 0,5 al 60% en peso de un monouretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato de insaturación monoetilénica,

tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0173109 y más particularmente un terpolímero ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetilmetaisopropanilbencil isocianato de alcohol behenilo etoxilado (40OE) en dispersión acuosa al 25%.

- (V) los copolímeros que comprenden, entre sus monómeros un ácido carboxílico de insaturación α,β -monoetilénica y un éster de ácido carboxílico de insaturación α,β -monoetilénica y de un alcohol graso (C₈-C₃₀)oxialquilenado.

Preferiblemente, estos compuestos comprenden también como monómero un éster de ácido carboxílico de insaturación α,β -monoetilénica y de alcohol de C₁-C₄.

A título de ejemplo de este tipo de compuesto, se puede citar el ACULYN 22 vendido por la compañía ROHM y HAAS, que es un terpolímero ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquilenado.

Los polímeros anfífilos no iónicos de cadena grasa (hidrófobo) se seleccionan preferentemente entre:

- (1) las celulosas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa, como en particular:

- las hidroxietilcelulosas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como unos grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, o sus mezclas, y en los que los grupos alquilo son preferentemente de C₈-C₂₂, como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alquilos de C₁₆) vendido por la compañía AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100 vendido por la compañía BEROL NOBEL,

- las modificadas por unos grupos polialquilenglicol éter de alquilfenol, tal como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500 (polietilenglicol (15) éter de nonilfenol) vendido por la compañía AMERCHOL.

- (2) los hidroxipropilgumar modificados por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa tal como el producto ESAFLOR HM 22 (cadena alquilo de C₂₂) vendido por la compañía LAMBERTI, los productos RE210-18 (cadena alquilo de C₁₄) y RE205-1 (cadena alquilo de C₂₀) vendidos por la compañía RHONE POULENC.

- (3) los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómero hidrófobos de cadena grasa,

con, por ejemplo:

- los productos ANTARON V216 o GANEX V216 (copolímero vinilpirrolidona/hexadeceno) vendido por la compañía I.S.P.

- los productos ANTARON V220 o GANEX V220 (copolímero vinilpirrolidona/eicoseno) vendido por la compañía I.S.P.

- (4) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo de C₁-C₆ y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa tales como, por ejemplo, el copolímero acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado vendido por la compañía GOLDSCHMIDT bajo la denominación de ANTIL 208.

- (5) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa tales como, por ejemplo, el copolímero metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo.

- (6) los polímeros de esqueleto de éter aminoplástico éter que poseen al menos una cadena grasa, tales como los compuestos PURE THIX propuestos por la compañía SUD-CHEMIE.

- (7) los poliéter poliuretanos que comprenden en su cadena, al mismo tiempo unas secuencias hidrófilas de naturaleza lo más frecuentemente polioxietilenada y unas secuencias hidrófobas que pueden ser unas cadenas alifáticas solas y/o unas cadenas cicloalifáticas y/o aromáticas.

Preferentemente, los poliéteres poliuretanos comprenden al menos dos cadenas grasas hidrocarbonadas, que tienen de 8 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, pudiendo las cadenas hidrocarbonadas ser unas cadenas colgantes o unas cadenas en final de secuencia hidrófila.

A título de ejemplo de poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa utilizables en la invención, se puede utilizar el Rhéolate 205 con función urea vendido por la compañía RHEOX o también los Rhéolates 208, 204 o 212, así como el Acrysol RM 184, el Aculyl o Acrysol 44 y el Aculyl o Acrysol 46 de la compañía ROHM & HAAS [el ACULYN 46 es un policondensado de polietilenglicol con 150 o 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metileno bis(4-ciclohexil-isocianato) (SMDI), al 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y de agua (81%); el ACULYN 44 es un policondensado de polietilenglicol con 150 o 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de metileno bis(4-ciclohexil-isocianato) (SMDI), al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%)].

Se puede citar también el producto ELFACOS T210 de cadena alquilo de C₁₂-C₁₄ y el producto ELFACOS T212 de cadena alquilo de C₁₈ de AKZO, así como el producto DW 1206B de ROHM & HAAS de cadena alquilo de C₂₀ y una unión uretano, propuesta al 20% de materia seca en agua.

Se pueden utilizar también unas soluciones o dispersiones de estos polímeros, en particular en agua o en medio hidroalcohólico. A título de ejemplo de tales polímeros se pueden citar el Rhéolate 255, el Rhéolate 278 y el Rhéolate 244 vendidos por la compañía RHEOX. Se puede utilizar asimismo el producto DW 1206F y el DW 1206J propuestos por la compañía ROHM & HAAS.

Los poliéteres poliuretanos utilizables según la invención son en particular los descritos en el artículo de G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

Los polímeros anfífilos catiónicos que comprenden al menos una cadena grasa (hidrófobo) utilizados pueden ser

seleccionados entre los derivados de celulosa cuaternizada, los poliuretanos catiónicos, las polivinillactamas catiónicas, y preferentemente entre los derivados de celulosa cuaternizada.

A título de ejemplo de polímeros de este tipo, se pueden citar en particular:

- 5
- las celulosas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o unas mezclas de éstos,
 - 10 - las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o unas mezclas de éstos.

15 Los radicales alquilo portados por las celulosas o las hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores comprenden preferentemente de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo designan preferentemente los grupos fenilo, bencilo, baftilo o antrilo.

20 Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas de cadenas grasas de C₈-C₃₀, los productos QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alquilo de C₁₂) y QUATRISOFT LM-X 529-8 (alquilo de C₁₈) comercializados por la compañía AMERCHOL y los productos CRODACEL QM, CRODACEL QL (alquilo de C₁₂) y CRODACEL QS (alquilo de C₁₈) comercializados por la compañía CRODA.

25 El contenido en polímeros espesantes, si están presentes, varía habitualmente del 0,05 al 5% en peso, con respecto al peso de la composición de coloración.

Según un modo de realización particularmente ventajoso, la composición tintórea comprende uno o varios agentes tensioactivos. Estos últimos pueden ser indiferentemente seleccionados, solos o en mezcla, entre unos tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.

30 En lo referente a los tensioactivos aniónicos, se utilizan habitualmente las sales, en particular las sales de metales alcalinos tales como las sales de sodio, las sales de amonio, las sales de aminas, las sales de aminoalcoholes o las sales de metales alcalinotérreo, por ejemplo de magnesio, unos compuestos siguientes, solos o en mezcla:

- 35
- los alquilsulfatos, los alquiletersulfatos, los alquilamidoetersulfatos, los alquilarilpolietersulfatos;
 - los alquilsulfonatos, los alquilamidesulfonatos, los alquil-arilsulfonatos;
 - los alquilsulfosuccinatos, los alquiletersulfosuccinatos, los alquilamida-sulfosuccinatos;
 - 40 - los alquilsulfoacetatos;
 - los acilsarconisatos; y los acilglutamatos:
 - 45 - los ésteres de alquilo y de ácidos poliglicósido-carboxílicos tales como los glucósido-citratos de alquilo, los poliglicósido-tartratos de alquilo, y los poliglicósido-sulfosuccinatos de alquilo;
 - los alquilsulfosuccinamatos;
 - 50 - los acilisetionatos, los N-acilauratos; los acillactilatos;
 - los ácidos de alquil-D-galactósido urónicos;
 - 55 - los ácidos alquiléter-carboxílicos polioxialquilenos, los ácidos alquilariléter-carboxílicos polioxialquilenos, los ácidos alquilamidoéter carboxílicos polioxialquilenos;
 - el grupo alquilo o acilo (RCO-) de estos compuestos comprenden de 10 a 24 átomos de carbono y el grupo arilo que designa preferentemente un grupo fenilo o bencilo; el número de grupos oxialquilenos, y preferentemente oxietilenos, está comprendido entre 2 y 50.

60 En lo referente a los tensioactivos no iónicos, estos últimos se pueden seleccionar ventajosamente entre los compuestos siguientes, solos o en mezcla:

- 65
- los alcoholes grasos polietoxilados, polipropoxilados o poliglicerolados,
 - los alfa-dioles polietoxilados, polipropoxilados o poliglicerolados,

- yendo el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno de 2 a 50; yendo el número de grupos glicerol de 2 a 30;
- 5 - los condensados de óxido de etileno y de óxido de propileno sobre unos alcoholes grasos;
- las amidas grasas polietoxiladas que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno;
- las amidas grasas poligliceroladas que comprenden de 1 a 5 grupos glicerol;
- 10 - los ésteres etoxilados de ácidos grasos de sorbitán que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno, los ésteres de ácidos grasos de la sacarosa;
- los alquilpoliglucósidos, los derivados de N-alquilglucamina;
- 15 comprendiendo estos compuestos al menos una cadena alquilo o alqueno que comprende de 10 a 24 átomos de carbono.
- los copolímeros de óxido de etileno y de óxido de propileno.
- 20 Los tensioactivos catiónicos que entran en la composición según la invención se pueden seleccionar en particular entre los compuestos siguientes, solos o en mezcla:
- las aminas grasas primarias, secundarias o terciarias eventualmente polietoxiladas (2 a 30 moles de óxido de etileno) y sus sales
- 25 - las sales de amonio cuaternario que comprenden o no una o varias funciones éster, tales como los cloruros o los bromuros de tetraalquilamonio, de alquilamidoalquiltrialquilamonio, de trialquilbencil-amonio, de trialquilhidroxialquilamonio, de alquilpiridinio, y los diésteres cuaternarios,
- 30 - los derivados de alquil-imidazolina;
- comprendiendo estos compuestos al menos una cadena alquilo que comprende de 10 a 24 átomos de carbono.
- Finalmente, los tensioactivos anfóteros se pueden seleccionar entre los compuestos siguientes, solos o en mezcla:
- 35 - los derivados de aminas alifáticas secundarias o terciarias, en las que el grupo alifático es una cadena lineal o ramificada que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y que comprende al menos un grupo aniónico hidrosolubilizante tal como, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato,
- 40 - las alquilbetainas, las sulfobetainas, las alquilamidoalquil(C₆-C₈)betainas, las alquilamidoalquil(C₆-C₈)sulfobetainas;
- comprendiendo estos compuestos al menos una cadena alquilo que comprende de 10 a 24 átomos de carbono.
- Preferentemente, los tensioactivos son no iónicos, aniónicos o anfóteros y de manera aún más preferida no iónicos.
- 45 Habitualmente, los agentes tensioactivos representan una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 50% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 25% en peso con respecto al peso de la composición.
- 50 La composición tintórea conforme a la invención puede contener también diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido del cabello, tales como, por ejemplo, unos polímeros aniónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos, diferentes de los espesantes mencionados anteriormente, o sus mezclas; unos agentes espesantes minerales como, en particular las arcillas; unos agentes antioxidantes tales como, por ejemplo, el ácido ascórbico, el ácido eritórbito; unos agentes reductores con, entre otros, el sulfito, bisulfito o metabisulfito de amonio, el tiolactato de amonio; unos agentes de penetración, unos agentes secuestrantes como el etilendiamina tetraacética o sus sales; unos perfumes; unos agentes matificantes con, por ejemplo, los óxidos de titanio; unos tampones; unos agentes dispersantes; unos agentes filmógenos; unas ceramidas; unos ácidos carboxílicos, en particular aromáticos como el ácido benzoico; y unos agentes conservantes.
- 55 Los adyuvantes anteriores están generalmente presentes en una cantidad comprendida, para cada uno de ellos, entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.
- 60 El medio cosméticamente aceptable de la composición, que es un medio apropiado para la coloración de las fibras queratínicas humanas, comprende agua y eventualmente uno o varios disolventes adicionales orgánicos diferentes del o de los alcoholes monohidroxilados que contienen una cadena alquilo lineal de C₇-C₁₀.
- 65 A título de ejemplos de tales disolventes adicionales, se pueden citar por ejemplo los alcanoles, lineales o

ramificados, de C₂-C₄, tales como el etanol y el isopropanol; los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el hexilenglicol, el propilenglicol, el dipropilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monoetiléter y el monometiletiléter de dietilenglicol, el glicerol así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico, el benciloxietanol o el fenoxietanol, y sus mezclas.

5 El o los disolventes adicionales pueden estar presentes en proporciones que van preferentemente del 0,1 al 40% en peso con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente del 5 al 30% en peso.

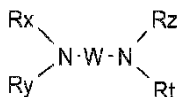
10 Cabe señalar que la cantidad de agua en la composición según la invención es preferentemente superior al 10% en peso con respecto al peso de la composición, y más ventajosamente superior o igual al 25% en peso. Preferentemente, el contenido en agua está comprendido entre el 25 y el 98% en peso con respecto al peso de la composición.

15 El pH de la composición según la invención puede estar comprendido entre 2 y 13. Está preferentemente comprendido entre 2 y 11, aún más preferiblemente es inferior a 7 y mejor entre 2 y 6.

Se puede ajustar al valor deseado mediante uno o varios agentes acidificantes o de uno o varios agentes alcalinizantes habitualmente utilizados en el campo.

20 Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a título de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos como el ácido acético, el ácido tártrico, el ácido cítrico, el ácido láctico, los ácidos sulfónicos.

25 Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a título de ejemplo, los carbonatos alcalinos, las alcanolaminas tales como las mono-, di- y trietanolaminas así como sus derivados, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de la fórmula siguiente:



30 en la que W es un resto de propileno eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C₁-C₆; Rx, Ry, Rz y Rt, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₆ o hidroxialquilo de C₁-C₆.

35 La composición según la invención puede también comprender uno o varios agentes oxidantes. Se habla en este caso de composición lista para el uso.

40 En particular, la composición lista para el uso se obtiene mediante mezcla extemporánea antes de la aplicación, de una composición anteriormente descrita, con al menos una composición que comprende uno o varios agentes oxidantes.

45 El agente oxidante se selecciona preferentemente entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, las sales peroxigenadas, como por ejemplo los persulfatos, los perboratos y los percarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, como el sodio, el potasio y el magnesio.

Es particularmente preferida la utilización del peróxido de hidrógeno.

50 Este agente oxidante está ventajosamente constituido del peróxido de hidrógeno en solución acuosa (agua oxigenada) cuya graduación puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes, y aún más preferiblemente de 5 a 40 volúmenes.

Las composiciones según la invención pueden resultar de la mezcla extemporánea de varias composiciones.

55 Otro objeto de la invención está por lo tanto constituido por un procedimiento de coloración de fibras queratínicas que consiste en aplicar la composición descrita anteriormente.

Conforme a un primer modo de realización, la composición aplicada no comprende agente oxidante. Este modo de realización es apropiado, en particular, en el caso en el que la composición no comprende precursor de colorante de oxidación (bases, acoplador).

60 Conforme a un segundo modo de realización, la composición se aplica en presencia de al menos un agente oxidante.

Este modo de realización se puede realizar si la composición comprende, a título de colorantes, sólo unos colorantes

naturales y eventualmente uno o varios colorantes directos adicionales de síntesis, o también si la composición comprende uno o varios colorantes naturales, eventualmente uno o varios colorantes directos adicionales de síntesis combinados con uno o varios precursores de colorantes de oxidación (base/acoplador).

5 Según una primera variante de este modo de realización, se aplica sobre las fibras la composición lista para su uso que se acaba de detallar y que se obtiene por mezcla extemporánea antes de la aplicación, de una composición según la invención desprovista de agente oxidante con una composición oxidante.

10 Según una segunda variante de este modo de realización, se aplica la composición según la invención desprovista de agente oxidante, y una composición oxidante, sucesivamente y sin aclarado intermedio.

La composición oxidante utilizada comprende uno o varios agentes oxidantes tales como se han definido anteriormente.

15 En lo referente a los disolventes orgánicos eventualmente presentes en la composición oxidante, se podrá remitir a la lista indicada antes en el ámbito de la descripción de la composición según la invención. Se debe señalar que el disolvente orgánico puede también ser el o los alcoholes monohidroxilados antes citados.

20 Habitualmente, el pH de la composición oxidante es inferior a 7.

La composición oxidante puede presentarse en forma de una solución, una emulsión o un gel.

25 Puede eventualmente comprender uno o varios aditivos utilizados clásicamente en el campo de la coloración de las fibras queratínicas humanas, en función de la forma galénica deseada. Se podrá aquí también remitir a la lista de los aditivos dada anteriormente.

Sea cual sea el modo de realización elegido (con o sin oxidante), la mezcla aplicada sobre las fibras se deja *in situ* durante una duración, en general, del orden de 1 minuto a 1 hora, preferentemente de 10 minutos a 30 minutos.

30 La temperatura durante el procedimiento está clásicamente comprendida entre 10 y 200°C y más particularmente comprendida entre la temperatura ambiente (entre 15 y 25°C) y 80°C, preferentemente entre la temperatura ambiente y 60°C.

35 Al final del tratamiento, las fibras queratínicas humanas son eventualmente aclaradas con agua, lavadas con champú, aclaradas de nuevo con agua y después secadas o se dejan secar.

Preferentemente, las fibras queratínicas humanas son los cabellos.

40 Se presentarán ahora unos ejemplos concretos pero no limitativos de la invención.

Ejemplos

Se preparan las composiciones A', B', C' y D' siguientes (las proporciones son indicadas en % en peso):

	A'	B'	C'	D' (fuera de la invención)
Decanol	5%	-	-	-
Octanol	-	5%	-	-
Heptanol	-	-	5%	-
Hexanol				5%
Natural Red 28 (Orceine)*	0,5%			
Etanol	15%			
Laurilsulfato de sodio	2% de materia activa			
Perfume	cs			
Agente de pH	Cs pH 2,7			
Agua	csp 100 %			
* comercializado bajo la referencia DC251324 por PANREAC				

45 Se aplica después cada una de las composiciones sobre unos mechones de cabello con el 90% de cabellos blancos naturales.

50 El tiempo de aplicación es de 20 minutos a temperatura ambiente. Al final de este tiempo de pausa, los mechones se escurren, se aclaran, se lavan con champú y se secan.

Se constata que las composiciones conformes a la invención permiten obtener unas coloraciones intensas, persistentes y homogéneas.

5 Si se sustituyen los alcoholes monohidroxilados de la invención por etanol, los rendimientos tintóreos son claramente inferiores.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición tintórea acuosa que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, uno o varios colorantes naturales seleccionados entre:
- 10 la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido quermésico, la purpurogalina, el antragalol, el protocatecaldehído, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinusolina, las clorofilas, las clorofilinas, las orceínas, la hemateína, la hematoxilina, la brazilina, la brazileína, los colorantes de cártamo, los flavonoides, los antocianos, los carotenoides, los taninos, el sorgo y el carmín de cochinilla, o sus mezclas,
- 15 y uno o varios alcoholes monohidroxilados alifáticos que contienen una cadena alquilo lineal de C₇-C₁₀.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que los alcoholes monohidroxilados son de fórmula R-OH, designando R una cadena alquilo lineal de C₇-C₁₀.
3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el alcohol monohidroxilado es el n-decanol.
- 20 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el contenido en alcohol(es) monohidroxilado(s) representa del 0,1 al 50% en peso, y preferentemente del 0,1 al 30% en peso con respecto al peso de la composición.
- 25 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el contenido en colorante(s) varía del 0,001 al 10% en peso, con respecto al peso de la composición.
- 30 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un colorante adicional diferente de los colorantes directos sintéticos de log P superior o igual a 2 o unos colorantes naturales, seleccionado entre los colorantes directos sintéticos de LogP inferior a 2, los precursores de colorante de oxidación, o sus combinaciones.
- 35 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende uno o varios disolventes orgánicos adicionales diferentes de los alcoholes monohidroxilados alifáticos que contiene una cadena alquilo lineal de C₇-C₁₀.
- 40 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende uno o varios agentes espesantes orgánicos, preferentemente poliméricos, y/o uno o varios agentes tensioactivos.
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende uno o varios agentes oxidantes.
- 45 10. Procedimiento de coloración que consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas humanas una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Dispositivo multicompartimientos que comprende al menos una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y una composición oxidante que comprende uno o varios agentes oxidantes.