

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 540**

51 Int. Cl.:

**A61Q 5/06** (2006.01)

**A45D 19/00** (2006.01)

**A61K 8/81** (2006.01)

**A61K 8/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014 PCT/EP2014/078848**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15097098**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014 E 14820860 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3086856**

54 Título: **Artículo de envasado que comprende un sobre y una composición de tinte anhídrico que comprende un tinte directo, uso del mismo y procedimiento para teñir fibras queratínicas**

30 Prioridad:

**23.12.2013 FR 1363395**

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

**23.01.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AUBERT, FABIEN y  
GUERIN, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 738 540 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

Artículo de envasado que comprende un sobre y una composición de tinte anhidra que comprende un tinte directo, uso del mismo y procedimiento para teñir fibras queratínicas

5 La presente invención se refiere a un artículo de envasado que comprende un tinte directo para teñir fibras queratínicas, en particular cabello humano.

Muchas personas han buscado desde hace mucho tiempo la modificación del color de su cabello y en particular ocultar su cabello gris.

10 Se conoce en la práctica la obtención de un teñido "*permanente*" o por oxidación con composiciones de tinte que contienen precursores de tintes de oxidación, que generalmente se conocen como bases de oxidación, tales como orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son inicialmente compuestos incoloros o débilmente coloreados, que, cuando se combinan con productos oxidantes, pueden dar lugar a compuestos coloreados a través de un procedimiento de condensación oxidativa.

15 La variedad de moléculas usadas como bases de oxidación y acopladores permite obtener una amplia gama de colores.

20 También es una práctica común teñir fibras queratínicas temporalmente con tintes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen afinidad para las fibras. Los tintes directos usados generalmente se eligen de tintes directos de nitrobenzoceno, antraquinona, nitropiridina, azoicos, de metino, azometino, xanteno, acridina, azina y triarilmetano. La presencia de estos compuestos permite que la coloración obtenida se enriquezca adicionalmente con matices o permite que se incremente la cromaticidad de la coloración obtenida. Esta tinción directa se puede realizar a pH ácido, neutro o alcalino y en presencia o ausencia de un agente oxidante.

25 Por otra parte, el teñido, ya sea teñido directo o teñido por oxidación, debe satisfacer un cierto número de requisitos. Así, debe estar libre de problemas toxicológicos, debe permitir que se obtengan los tonos deseados y debe mostrar buena resistencia a factores agresivos externos tales como luz, mal tiempo, lavado, ondulado permanente, transpiración y cepillado.

30 El procedimiento de teñido también debe hacer posible obtener tonos que sean tan indiscriminados como sea posible, es decir, debe producir las menores diferencias de color posibles en la misma fibra queratínica, que generalmente comprende zonas que están sensibilizadas (es decir, dañadas) de forma diferente desde su extremo hasta su raíz.

35 Las composiciones usadas en el procedimiento de teñido también deben tener buenas propiedades de mezclado y aplicación sobre fibras queratínicas, y en particular buenas propiedades reológicas a fin de que no se escurran, cuando se aplican, sobre la cara, sobre el cuero cabelludo o más allá de las zonas que se propone teñir.

40 El teñido directo se realiza habitualmente en un procedimiento de teñido con aclarado usando al menos una composición de tinte que comprende un tinte directo y al menos una composición oxidante, que se mezclan entre sí en el momento del uso justo antes de la aplicación a las fibras. Específicamente, no es posible almacenar en la misma composición todos los ingredientes excepto el agua, a fin de evitar la degradación del peróxido de hidrógeno en medio acuoso alcalino o neutro, y la desnaturalización de los tintes directos mediante contacto prolongado en medio oxidante y por consiguiente una reducción del poder de teñido de dichos tintes sobre las fibras queratínicas.

45 Así, según la práctica habitual, la composición o las composiciones de tinte, por una parte, y la composición acuosa oxidante, por otra parte, que tiene un pH ácido para asegurar la estabilidad del peróxido de hidrógeno, se almacenan separadamente, y no se ponen en contacto hasta el momento del uso.

50 La necesidad de usar varias composiciones implica en primer lugar las desventajas inherentes al almacenamiento de varias composiciones, con una zona de almacenamiento mayor.

55 Por otra parte, esto implica la necesidad de medir las composiciones antes de ponerlas en contacto. Para vencer este problema, se propone usar estuches (o dispositivos de múltiples compartimentos), pero esto sin embargo complica el uso de las composiciones e incrementa los costes. Por otra parte, en ciertos casos, las composiciones de tinte y las composiciones oxidantes están en diferentes formas galénicas, por ejemplo polvos, gránulos, pastas o cremas, lo que puede complicar la mezclado y la producción de una composición final homogénea (véanse, por ejemplo, los documentos US 2007/0006, US 2008/0 263 786, US 2009/0 056 039, US 2010/064 449, EP 23601604, WO 2012/015 034, WO 11/059 027, US 2011/203 604, FR 0 756 173 y EP 2 011 474). El documento US 2004/152610 A1 divulga una bolsa de tinte capilar hidrosoluble. Además, se observa que las composiciones derivadas de estos polvos, gránulos, pastas y cremas no siempre dan composiciones con texturas que sean fáciles de aplicar. Por otra parte, las mezclas obtenidas no siempre dan colores satisfactorios a las fibras queratínicas,

especialmente en cuanto a la intensidad, el poder de teñido, la cromaticidad y/o las coloraciones poco selectivas, es decir, coloraciones que son poco homogéneas entre la raíz y la punta de la fibra. Por otro lado, no siempre conducen a una aplicación fácil con una consistencia adecuada.

5 Por otra parte, durante el uso de composiciones de tinte pulverulentas, puede haber un riesgo de que el usuario entre en contacto con los tintes y los agentes alcalinos.

Así, un objetivo de la presente invención es proponer una composición que se vaya a usar en un procedimiento de teñido directo, que haga posible simultáneamente resolver el problema de la zona de almacenamiento, la estabilidad del almacenamiento, que evite cualquier contacto directo con los tintes y otros ingredientes usados en el teñido directo, tales como los agentes alcalinos y los agentes oxidantes químicos, con el usuario, y que sea fácil de usar al mezclar con una composición oxidante antes de su uso, o simplemente con una solución acuosa tal como agua, o con una sustancia grasa líquida tal como vaselina líquida. La mezcla es agradable de manipular y tiene una reología de composición que evita que la composición de tinte se escurra fuera de las zonas que se desea teñir. También es un objetivo de la presente invención que los colores obtenidos sobre fibras queratínicas tratadas con el artículo de envasado sean poco selectivos, intensos, potentes, cromáticos y persistentes, especialmente con respecto al lavado con champú y la luz.

Este o estos objetivos se alcanzan mediante la presente invención, una materia de la cual es un artículo de envasado que comprende:

i) un sobre que define al menos una cavidad, comprendiendo el sobre fibras hidrosolubles y/o liposolubles, preferiblemente fibras poliméricas hidrosolubles;

ii) al menos una composición de tinte anhidra, preferiblemente en forma de pasta o polvo, que contiene al menos un tinte directo de los siguientes tintes: acridinas; acridonas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azos, hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinos; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazolonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bisoindolininas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas, tales como azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianinas o tetraazacarbocianinas; diazinas; dicetopirrolpirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiазinas; flavonoides, tales como flavantronas y flavonas; fluorindinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudoindigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolininas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinos, tales como dimetinos de tipo estilbeno o estililo; naftalimidias; naftanilidas; naftolactamas; naftoquinonas; nitro, en particular compuestos nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perinonas; perileno; fenazinas; fenoxazinas; fenotiazinas; ftalocianinas; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazolonas; pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolininas; quinoftalonas; escuaranos; tetrazolios; tiazinas; tioíndigos; tiopironinas; triarilmetanos o xantenos; y

iii) opcionalmente al menos un agente oxidante anhidro, preferiblemente en forma de pasta o polvo;

entendiéndose que la composición de tinte ii) y el agente oxidante iii), cuando está presente, están en una de las cavidades definidas por el sobre i).

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para tratar fibras queratínicas, especialmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende al menos una etapa de conseguir un artículo de envasado según se define anteriormente en la presente. Más particularmente, un procedimiento para teñir fibras queratínicas, especialmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende las siguientes etapas: i) mezclar el artículo de envasado de la invención con una composición que es capaz de disolver el artículo de envasado, ii) aplicar la composición resultante a las fibras queratínicas, iii) dejar que la composición repose sobre las fibras, iv) enjuagar dichas fibras, v) opcionalmente lavar con champú las fibras, enjuagarlas y secarlas, la composición que es capaz de disolver el artículo de envasado conteniendo posiblemente un agente oxidante.

Otra materia de la invención es el uso del artículo de envasado que se define previamente para teñir fibras queratínicas, preferiblemente el cabello.

El uso del artículo de envasado hace posible obtener composiciones de tinte para fibras queratínicas cuya consistencia es agradable durante el uso, que sean fáciles de aplicar y que no se escurran fuera de las zonas que se van a tratar. Las coloraciones obtenidas en las fibras queratínicas tienen excelentes propiedades de teñido especialmente en cuanto a la cromaticidad, selectividad, intensidad o persistencia, que son idénticas, comparables con o incluso mejores que las de composiciones con envasado estándar, es decir en una forma líquida separada. Además, el artículo de envasado de la invención hace posible que ya no haya contacto directo entre el usuario y los ingredientes en polvo.

Por otro lado, el artículo de envasado tiene un tamaño que se reduce hasta su mínimo estricto, muy compacto, sin envasado voluminoso.

5 Otras características y ventajas de la invención surgirán más claramente al leer la descripción y los ejemplos que siguen.

En el texto posterior, y a menos que se indique otra cosa, los límites de un intervalo de valores se incluyen dentro de ese intervalo.

10 Dentro del significado de la presente invención y a menos que se indique otra cosa:

- los radicales "*arilo*" o "*heteroarilo*" o la parte arílica o heteroarílica de un radical pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente soportado por un átomo de carbono, elegido de:

15 • un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> y preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos de hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poli)hidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, soportando opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, o formando posiblemente los dos radicales, con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros y preferiblemente de 5 o 6 miembros saturado o insaturado opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente otro nitrógeno o heteroátomo distinto de nitrógeno;

20 • un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor o bromo;

• un grupo hidroxilo;

• un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

• un radical (poli)hidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

• un radical amino;

25 • nitro;

• un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;

• un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferentemente metilo;

30 • un radical amino sustituido con uno o más radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> idénticos o diferentes que soportan opcionalmente al menos:

i) un grupo hidroxilo,

35 ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> opcionalmente sustituidos, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro nitrógeno o heteroátomo distinto de nitrógeno,

• un radical acilamino (-NR-C(O)R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

40 • un radical carbamoilo ((R)<sub>2</sub>N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;

• un radical ácido o éster carboxílico, (-O-C(O)R') o (-C(O)OR'), en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

- estando posiblemente el radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);

5 • un radical alquilsulfonilamino ( $R'SO_2-NR-$ ) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $C_1-C_4$  que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo  $C_1-C_4$  o un radical fenilo;

- un radical aminosulfonilo ( $(R)_2N-SO_2-$ ) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $C_1-C_4$  que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;

- un grupo ciano (CN);

10 • un grupo (poli)haloalquilo, preferiblemente trifluorometilo ( $CF_3$ );

- la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituida con al menos un sustituyente soportado por un átomo de carbono, elegido de los grupos:

- hidroxilo,

- alcoxi  $C_1-C_4$  o (poli)hidroxialcoxi  $C_2-C_4$ ,

15 • alquilcarbonilamino ( $(RC(O)-NR')$ ) en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $C_1-C_4$  que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo  $C_1-C_2$  o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo  $C_1-C_4$ , que pueden ser idénticos o diferentes, que soportan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro nitrógeno o heteroátomo distinto de nitrógeno;

20

25 • alquilcarboniloxi ( $(RC(O)-O-)$ ) en el que el radical R es un radical alquilo  $C_1-C_4$  o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo  $C_1-C_4$  idénticos o diferentes que soportan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están ligados un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro nitrógeno o heteroátomo distinto de nitrógeno;

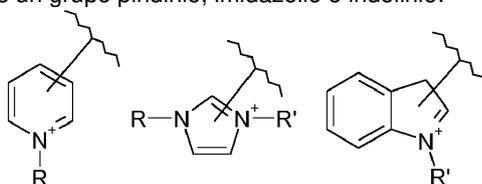
30 • alcocarbonilo ( $(RO-C(O)-)$ ) en el que el radical R es un radical alquilo  $C_1-C_4$  o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo  $C_1-C_4$  idénticos o diferentes que soportan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están ligados un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro nitrógeno o heteroátomo distinto de nitrógeno;

- un radical cíclico o heterocíclico o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo también puede estar sustituido con uno o más grupos oxo;

- un "radical *heterocicloalquilo*" es un radical heterocíclico saturado;

35 - un "radical *heteroarilo catiónico*" es un grupo heteroarilo según se define anteriormente que comprende un grupo catiónico endocíclico o exocíclico,

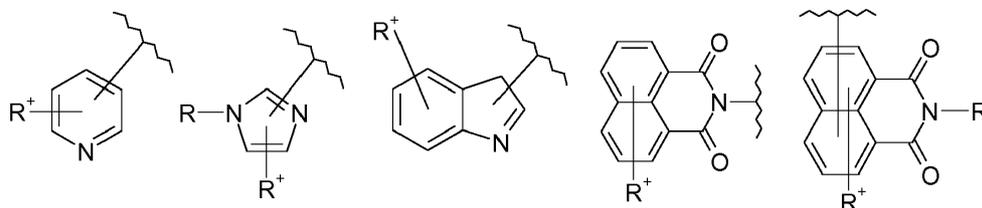
- cuando la carga es endocíclica, se incluye en la deslocalización electrónica a través del efecto mesómero; por ejemplo, es un grupo piridinio, imidazolio o indolinio:



40

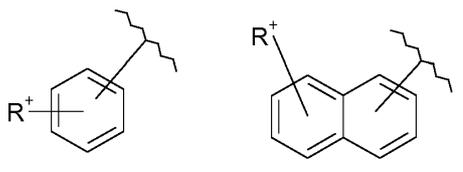
siendo R y R' un sustituyente heteroarilo según se define previamente y particularmente un grupo (hidroxi)-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) tal como metilo;

5      ◦ cuando la carga es exocíclica, no se incluye en la deslocalización electrónica a través del efecto mesómero; por ejemplo, es un sustituyente amonio o fosfonio R<sup>+</sup>, tal como trimetilamonio, que está fuera del heteroarilo, tal como piridilo, indolilo, imidazolilo o naftalimidilo, en cuestión:



10      con R un sustituyente heteroarilo según se define previamente y R<sup>+</sup> un grupo amonio R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>N<sup>+</sup>-, fosfonio R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>P<sup>+</sup>- o amonio R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>N<sup>+</sup>-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino, representando R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) tal como metilo;

15      - un "arilo catiónico que soporta una carga exocíclica" significa un anillo arílico cuyo grupo catiónico está fuera de dicho anillo; especialmente es un sustituyente amonio o fosfonio R<sup>+</sup> tal como trimetilamonio fuera del arilo tal como fenilo o naftilo:



20      - un radical "arilo" representa un grupo monocíclico o policíclico condensado o no condensado que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, al menos uno de cuyos anillos es aromático; el radical arilo es en particular un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo y más preferiblemente fenilo;

25      - un radical "heteroarilo" representa un grupo monocíclico o policíclico condensado o no condensado, de 5 a 22 miembros que comprende de 1 a 6 heteroátomos elegidos de átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, al menos uno de cuyos anillos es aromático; preferentemente, un radical heteroarilo se elige de acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridacinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftoxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenacínilo, fenoxazolilo, piracínilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantilo y sus sales de amonio;

30      - un radical "cíclico" es un radical "cicloalquilo", es decir radical monocíclico o policíclico condensado o no condensado no aromático que contiene de 5 a 22 átomos de carbono, que puede comprender una o más insaturaciones, tal como ciclohexilo o ciclopentilo;

35      - un radical "heterocíclico" es un radical de 5 a 22 miembros monocíclico o policíclico condensado o no condensado no aromático que comprende de 1 a 6 heteroátomos elegidos de átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidilo, piperacínilo, pirrolidinilo, tetrahidrofurilo, tetrahidrotiofenilo, azepanilo, tioazepanilo; preferentemente pirrolidinilo y morfolino;

40      - un radical "alquilo" es un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lineal o ramificado, tal como metilo o etilo;

40      - un radical "alqueno" es un radical hidrocarbonado C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado que comprende uno o más dobles enlaces conjugados o no conjugados, en particular un radical C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> que comprende uno, dos o tres dobles enlaces, preferentemente solamente un doble enlace;

- 5 - el término "*opcionalmente sustituido*" atribuido al radical alquilo significa que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno que los soporta, un heterociclo de 5 a 7 miembros, que comprende opcionalmente otro nitrógeno o heteroátomo distinto de nitrógeno;
- un radical "*alcoxi*" es un radical alquil-oxi o alquil-O- para el que el radical alquilo es un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> y preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado; particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metoxi o etoxi, y cuando el grupo alcoxi está opcionalmente sustituido, esto significa que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido según se define anteriormente;
- 10 - un radical "*(poli)haloalquilo*" es un radical "*alquilo*" según se define previamente, en el que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos o reemplazados por uno o más átomos de halógeno tales como el átomo de flúor, cloro o bromo; un polihaloalquilo que se puede mencionar es el grupo trifluorometilo;
- un radical "*alquiltio*" es un radical alquil-S- para el que el radical alquilo es un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> y preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado; particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metiltio o etiltio, y cuando el grupo alquiltio está opcionalmente sustituido, esto significa que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido según se define anteriormente;
- 15 - un ion conjugado catiónico es orgánico o mineral y preferentemente se elige de cationes de metales alcalinos o metales alcalinotérreos tales como Na, Mg, K y Ca, y cationes orgánicos tales como amonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;
- cuando se usa la expresión "*al menos un*", está implícito "*uno o más*".
- 20 Según la presente invención, el término "tinte directo" significa un compuesto que tiene la capacidad de impartir color y que está en la forma de un compuesto coloreado que se puede observar a simple vista, es decir que absorbe luz a una longitud de onda en el intervalo visible, a una longitud de onda  $\lambda_{\text{abs}}$  en el espectro visible entre 400 y 700 nm.
- 25 Se dice que una composición es "*anhidra*" cuando comprende un contenido de agua de no más de 3% y preferiblemente no más de 1% en peso con relación al peso de la composición. Preferiblemente, este contenido de agua no es mayor de 0,5% en peso con relación al peso de la composición o el polvo. Más particularmente, el contenido de agua varía de 0 a 1% en peso y preferiblemente de 0 a 0,5% en peso con relación al peso total de la composición o el polvo.
- 30 El término "*pasta anhidra*" significa una composición anhidra con una viscosidad de más de 5 poises y preferiblemente más de 10 poises, medida a 25°C y a una velocidad de cizalladura de 1 s<sup>-1</sup>; esta viscosidad se puede determinar usando un reómetro de cono-placa.
- 35 El término "*en forma de polvo anhidro*" se refiere a una composición o ingrediente anhidro en forma pulverulenta, que preferiblemente está sustancialmente libre de harina (o partículas finas). En otras palabras, la distribución del tamaño de partícula de las partículas es tal que la relación en peso de partículas menores que o iguales a 100 micrómetros de tamaño (contenido de finos) y preferiblemente menores de o iguales a 65 micrómetros de tamaño (contenido de finos) es ventajosamente menor que o igual a 5%, preferiblemente menor que 2% y más particularmente menor que 1% (tamaño de partícula evaluado usando un analizador del tamaño de partícula Retsch AS 200 Digit; altura de oscilación: 1,25 mm/tiempo de cribado: 5 minutos). Ventajosamente, el tamaño de partícula está entre 100  $\mu\text{m}$  y 3 mm y más particularmente entre 65  $\mu\text{m}$  y 2 mm.
- 40 Según una realización preferida de la invención, la composición de tinte que comprende el tinte o los tintes directos y opcionalmente el agente oxidante químico son anhidos en forma de pasta o polvo y se introducen en una o más cavidades formadas por el sobre.
- 45 El sobre puede consistir en una solapa que consiste en fibras hidrosolubles y/o liposolubles y que está plegada sobre sí misma, o alternativamente el sobre puede consistir en una primera solapa que está cubierta con una segunda solapa que también consiste en fibras hidrosolubles y/o liposolubles. La solapa plegada sobre sí misma o las dos solapas se ensamblan a continuación herméticamente de modo que las pastas o los polvos no puedan salir por difusión, estando así las pastas o los polvos envueltos herméticamente por el sobre i).
- 50 El término "*hidrosoluble*" significa soluble en agua, en particular en una proporción de al menos 10 gramos por litro de agua, preferiblemente al menos 20 g/l y mejor aún al menos 50 g/l, a una temperatura de menos de o igual a 35°C.
- 55 El término "*liposoluble*" significa soluble en una sustancia grasa líquida según se define posteriormente, en particular en una proporción de al menos 10 gramos por litro de sustancia grasa líquida, en particular en un aceite vegetal o

aceite mineral tal como vaselina líquida, preferiblemente al menos 20 g/l en una sustancia grasa líquida, mejor aún al menos 50 g/l en una sustancia grasa, a una temperatura de menos de o igual a 35°C.

5 El término "*temperatura de menos de o igual a 35°C*" significa una temperatura que no supera 35°C y preferiblemente mayor de o igual a 0°C, por ejemplo que varía de más de 1,0°C a 35°C, mejor aún de 5°C a 30°C y todavía mejor de 10°C a 30°C o de 10°C a 20°C. Se entiende que todas las temperaturas se dan a presión atmosférica.

10 El artículo de envasado según la invención es preferiblemente hidrosoluble o liposoluble a una temperatura de menos de o igual a 35°C.

**i) un sobre que comprende fibras hidrosolubles y/o liposolubles**

15 El artículo de envasado según la invención comprende un sobre que define al menos una cavidad, conteniendo la cavidad o las cavidades al menos una composición de tinte anhidra que contiene al menos un tinte directo, conteniendo opcionalmente el artículo de envasado al menos un agente oxidante químico en una de sus cavidades. Preferiblemente, el artículo de envasado comprende una sola cavidad.

20 El sobre de la presente invención comprende una o más solapas de fibras hidrosolubles y/o liposolubles y una o más cavidades que contienen la composición de tinte anhidra, estando la composición de tinte separada de la solapa o del sobre. Este sobre es diferente de películas delgadas hidrosolubles o liposolubles en las que la composición de tinte se incorporaría en la solapa o las solapas formando el sobre. Con relación a estas películas delgadas hidrosolubles o liposolubles, el sobre según la invención tiene la ventaja de permitir la incorporación de constituyentes que sean incompatibles con el mismo, y de ser más simple de usar ya que no requiere ninguna premezcla o disolución en un disolvente de los constituyentes, o ningún calentamiento para evaporar el disolvente. El procedimiento de fabricación del artículo de envasado de la invención también es más rápido y menos costoso que el procedimiento para fabricar películas delgadas.

25 Por otra parte, cuando los agentes activos, en este caso en particular los tintes, se usan en dispersión para formar una película delgada, esto da lugar a problemas de compatibilidad y problemas mecánicos (rotura de la película) y puede imponer límites a la concentración de agentes activos. Además, el sobre y las solapas que son útiles para la invención tienen la ventaja de permitir una diversidad más amplia en la elección de la conformación y la apariencia del artículo, ya que la solapa o las solapas hidrosolubles y/o liposolubles pueden tener un grosor variable y una densidad variable, dando acceso a una amplia variedad de conformaciones y tamaños, mientras que la película delgada es difícil de secar si el grosor es demasiado grande, y es frágil y difícil de manipular si el tamaño es demasiado grande.

30 Ventajosamente, el sobre o las solapas son "*deformables al tacto*", lo que significa especialmente que el sobre y las solapas se deforman cuando se sostienen y se aprietan entre los dedos de un usuario.

35 Preferiblemente, la composición de tinte anhidra en forma de polvo o pasta y opcionalmente el agente o los agentes oxidantes anhidros en forma de polvo o pasta están presentes en una cavidad generada por al menos dos solapas que constituyen el sobre y que definen entre ellas una cavidad, comprendiendo preferiblemente dichas solapas fibras hidrosolubles.

40 Según una realización particular de la invención, al menos una de las solapas del artículo de envasado consiste exclusivamente en fibras hidrosolubles, y más preferentemente todas las solapas del artículo de envasado de la invención consisten exclusivamente en fibras hidrosolubles, preferiblemente hidrosolubles a una temperatura de menos de o igual a 30°C.

45 El término "*fibra*" significa cualquier objeto cuya longitud sea mayor que su sección transversal. En otras palabras, se debe entender que significa un objeto de longitud L y de diámetro D tal que L sea mayor y preferiblemente mucho mayor (es decir al menos tres veces mayor) que D, siendo D el diámetro del círculo en el que está inscrita la sección transversal de la fibra. En particular, la relación L/D (o relación de dimensiones) se elige en el intervalo de 3,5 a 2500, preferiblemente de 5 a 500 y mejor aún de 5 a 150. La sección transversal de una fibra puede tener cualquier conformación redonda, dentada o estriada, o alternativamente una conformación reniforme, pero también multilobular, en particular trilobular o pentalobular, conformación de X, conformación de cinta, cuadrada, triangular, elíptica o similar. Las fibras de la invención pueden ser huecas o no. Las fibras usadas según la presente invención pueden ser de origen natural, sintético o incluso artificial. Ventajosamente, dichas fibras son de origen sintético.

50 Una "*fibra natural*" es por definición una fibra que está presente naturalmente en la naturaleza, directamente o después de un tratamiento físico o mecánico. Están incluidas en esta categoría fibras de origen animal, fibras celulósicas, en particular extraídas de madera, plantas o algas, y fibras de rayón.

Las "fibras artificiales" bien son totalmente sintéticas o bien se derivan de fibras naturales que se han sometido a uno o más tratamientos químicos a fin de mejorar especialmente sus propiedades mecánicas y/o fisicoquímicas.

5 Las "fibras sintéticas" incluyen fibras obtenidas mediante síntesis química y son generalmente fibras que consisten en uno o más polímeros y/o copolímeros de un solo componente o de múltiples componentes, compuestos o no compuestos, que generalmente se extruyen y/o se estiran hasta el diámetro deseado de la fibra.

Preferiblemente, las fibras de la invención consisten en uno o más polímeros hidrosolubles.

10 El polímero o los polímeros hidrosolubles de la invención contienen en sus esqueletos unidades hidrosolubles. Las unidades hidrosolubles se obtienen a partir de uno o más monómeros hidrosolubles.

15 El término "monómero hidrosoluble" significa un monómero cuya solubilidad en agua es mayor de o igual a 1% y preferiblemente mayor de o igual a 5% a 25°C y a presión atmosférica (760 mm Hg).

Dichos polímeros hidrosolubles sintéticos usados en el contexto de la presente invención se obtienen ventajosamente a partir de monómeros hidrosolubles que comprenden al menos un doble enlace. Estos monómeros se pueden elegir de monómeros catiónicos, aniónicos e iónicos, y sus mezclas.

20 Como monómeros hidrosolubles que se pueden usar como precursores de las unidades hidrosolubles, solos o como una mezcla, ejemplos que se pueden mencionar incluyen los siguientes monómeros, que pueden estar en forma libre o salificada:

- ácido (met)acrílico,

- ácido estirenosulfónico,

25 - ácido vinilsulfónico y ácido (met)alilsulfónico,

- ácido vinilfosfónico,

- N-vinilacetamida y N-metil-N-vinilacetamida,

-N-vinilformamida y N-metil-N-vinilformamida,

30 - N-vinil-lactamas que comprenden un grupo alquilo cíclico que contiene de 4 a 9 átomos de carbono, tales como N-vinilpirrolidona, N-butirolactama y N-vinilcaprolactama,

- anhídrido maleico,

- ácido itacónico,

- alcohol vinílico de fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ ,

35 - ésteres vinílicos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  en la que R es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado o insaturado que contiene de 1 a 6 carbonos,

- haluros (cloruro) de dimetildialilamonio,

- metacrilato de dimetilaminoetil (DMAEMA) cuaternizado,

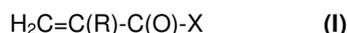
- haluros (cloruro) de (met)acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC y MAPTAC),

- haluros (cloruro) de metilvinilimidazolío,

40 - 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina,

- acrilonitrilo,

- (met)acrilato de glicidilo,
- haluros (cloruro) de vinilo y cloruro de vinilideno,
- monómeros vinílicos de la fórmula (I) posterior:



5 fórmula (I) en la que:

- R se elige de H y alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) tal como metilo, etilo y propilo;

- X se elige de:

10 - alcoxi de tipo -OR' en el que R' es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado o insaturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo sulfónico (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfato (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), fosfato (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); hidroxilo (-OH); amina primaria (-NH<sub>2</sub>); amina secundaria (-NHR<sub>6</sub>), amina terciaria (-NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) o amina cuaternaria (-N<sup>+</sup>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>), siendo R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, independientemente unos de otros, un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado o insaturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono de R' + R<sub>6</sub> + R<sub>7</sub> + R<sub>8</sub> no supere 6;

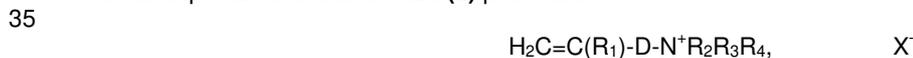
15 - grupos -NH<sub>2</sub>, -NHR' y -NR'R'' en los que R' y R'' son, independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados lineales o ramificados saturados o insaturados que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono de R' + R'' no supere 6, estando dichos R' y R'' opcionalmente sustituidos con un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo hidroxilo (-OH); sulfónico (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfato (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), fosfato (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); amina primaria (-NH<sub>2</sub>); amina secundaria (-NHR<sub>6</sub>), amina terciaria (-NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) y/o amina cuaternaria (-N<sup>+</sup>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>), siendo R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, independientemente unos de otros, un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado o insaturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono de R' + R'' + R<sub>6</sub> + R<sub>7</sub> + R<sub>8</sub> no supere 6. Como compuestos correspondientes a esta fórmula, ejemplos que se pueden mencionar incluyen N,N-dimetilacrilamida y N,N-dietilacrilamida;

25 - y sus mezclas.

Monómeros aniónicos que se pueden mencionar especialmente incluyen ácido (met)acrílico, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido itacónico y sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio o sus sales derivadas de una amina orgánica tal como una alcanolamina.

30 Monómeros iniónicos que se pueden mencionar especialmente incluyen (met)acrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, (met)acrilato de hidroxipropilo y el alcohol vinílico de fórmula CH<sub>2</sub>=CHOH.

Los monómeros catiónicos se eligen preferiblemente de sales de amonio cuaternario derivadas de una dialilamina y las correspondientes a la fórmula (II) posterior:



fórmula (II) en la que:

- R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,
- 40 • R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado,
- R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado o un grupo arilo,
- D representa la siguiente unidad divalente: -(Y)<sub>n</sub>-(A)- en la que:

- Y representa una función amida, un éster (O-C(O) o C(O)-O), un uretano o una urea,

5 - A representa un grupo alquileo cíclico o acíclico C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, que puede estar sustituido o interrumpido con un grupo aromático o heteroaromático divalente. Los grupos alquileo pueden estar interrumpidos con un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre o un átomo de fósforo; el alquileo puede estar interrumpido con una función cetona, una amida, un éster (O-C(O) o C(O)-O), un uretano o una urea,

- n es un número entero que varía de 0 a 1,

• X representa un ion conjugado aniónico, por ejemplo un cloruro o un sulfato.

10 Ejemplos de monómeros catiónicos hidrosolubles que se pueden mencionar especialmente incluyen los siguientes compuestos, y también sus sales: dimetilaminoetilo, (met)acrililoxietiltrimetilamonio, (met)acrililoxietildimetilbencilamonio, N-[dimetilaminopropil](met)acrilamida, (met)acrilamidopropiltrimetilamonio, (met)acrilamidopropildimetilbencilamonio, dimetilaminohidroxipropilo, (met)acrililoxihidroxipropiltrimetilamonio, (met)acrililoxihidroxipropildimetilbencilamonio y (met)acrilato de dimetildialilamonio.

15 Preferiblemente, el polímero según la invención se polimeriza a partir de al menos un monómero catiónico según se define anteriormente.

Preferiblemente, los polímeros se polimerizan a partir de los siguientes monómeros que comprenden al menos un doble enlace como sigue:

- de 0 a 30% en moles de ácido acrílico,

20 - de 0 a 95,5% en moles de acrilamida, y

- de 0,5% en moles a 100% en moles de al menos un monómero catiónico representado en la fórmula (II) según se define anteriormente.

Como polímeros que se prefieren particularmente en la invención, se pueden mencionar especialmente los polimerizados a partir de:

25 - 10% cloruro de acrililoxietildimetilbencilamonio y 90% de acrilamida,

- 30% de cloruro de acrililoxitrimetilamonio, 50% de cloruro de acrililoxietildimetilbencilamonio y 20% de acrilamida,

- 10% de cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio y 90% de acrilamida,

- 30% de cloruro de dialildimetilamonio y 70% de acrilamida,

30 - 30% de ácido acrílico y 70% de acrilamida.

Según una realización particular, los polímeros se polimerizan a partir de un monómero catiónico y ácido acrílico, siendo el número de moles del monómero catiónico mayor que el número de moles de ácido acrílico.

35 Como polímeros hidrosolubles derivados de productos naturales, se pueden mencionar polisacáridos, es decir polímeros que soportan una unidad sacarina o unidades sacarinas.

40 El término "*unidad sacarina*" significa una unidad derivada de un carbohidrato de fórmula C<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub> o (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, que puede estar opcionalmente modificada mediante sustitución y/o mediante oxidación y/o mediante deshidratación. Las unidades sacarinas que se pueden incluir en la composición de los polímeros de la invención se derivan preferiblemente de los siguientes azúcares: glucosa, galactosa, arabinosa, ramnosa, manosa, xilosa, fucosa, fructosa, anhidrogalactosa, ácido galacturónico, ácido glucurónico, ácido manurónico, sulfato de galactosa o sulfato de anhidrogalactosa.

45 Los polímeros que soportan una unidad sacarina o unidades sacarinas según la invención pueden ser de origen natural o sintético. Pueden ser iniónicos, aniónicos, anfóteros o catiónicos. Las unidades básicas de los polímeros que soportan una unidad sacarina de la invención pueden ser monosacáridos o disacáridos.

## ES 2 738 540 T3

Como polímeros que se pueden usar, se pueden mencionar especialmente las siguientes gomas naturales, y también sus derivados:

a) exudados de árboles o arbustos, incluyendo:

- goma arábica (polímero ramificado de galactosa, arabinosa, ramnosa y ácido glucurónico);
- 5 - goma ghatti (polímero derivado de arabinosa, galactosa, manosa, xilosa y ácido glucurónico);
- goma karaya (polímero derivado de ácido galacturónico, galactosa, ramnosa y ácido glucurónico);
- goma de tragacanto (o tragacanto) (polímero de ácido galacturónico, galactosa, fucosa, xilosa y arabinosa);

b) gomas derivadas de algas, incluyendo:

- 10 - agar (polímero derivado de galactosa y anhidrogalactosa);
- alginatos (polímeros de ácido manurónico y de ácido glucurónico);
- carrageninas y furceleranos (polímeros de sulfato de galactosa y de sulfato de anhidrogalactosa);

c) gomas derivadas de semillas o tubérculos, incluyendo:

- goma guar (polímero de manosa y galactosa);
- 15 - goma de algarroba (polímero de manosa y galactosa);
- goma de fenogreco (polímero de manosa y galactosa);
- goma de tamarindo (polímero de galactosa, xilosa y glucosa);
- goma de konjac (polímero de glucosa y manosa) en la que el principal constituyente es glucomanano, un polisacárido de alto peso molecular ( $500.000 < M_{\text{glucomanano}} < 2.000.000$ ) compuesto por unidades de D-manosa y D-glucosa con una ramificación cada 50 o 60 unidades aproximadamente;
- 20

d) gomas microbianas, incluyendo:

- goma de xantano (polímero de glucosa, acetato de manosa, manosa/ácido pirúvico y ácido glucurónico);
- goma de gelano (polímero de glucosa parcialmente acilada, ramnosa y ácido glucurónico);
- 25 - goma de escleroglucano (polímero de glucosa);
- goma de biosacárico (polímero de ácido galacturónico, fucosa y D-galactosa), por ejemplo el producto vendido bajo el nombre Fucogel 1.5P de Solabia (polisacárido rico en fucosa (20%) al 1,1% en agua y estabilizado (fenoxietanol al 1,5%));

e) extractos vegetales, incluyendo:

- 30 - celulosa (polímero de glucosa);
- almidón (polímero de glucosa);
- inulina (polímero de fructosa y glucosa).

Estos polímeros pueden estar físicamente o químicamente modificados. Un tratamiento físico que se puede mencionar especialmente es la temperatura. Tratamientos químicos que se pueden mencionar incluyen reacciones de esterificación, eterificación, amidación u oxidación. Estos tratamientos pueden conducir a polímeros que pueden ser iniónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros.

5 Preferiblemente, estos tratamientos químicos o físicos se aplican a gomas guar, gomas de algarroba, almidones y celulosas.

10 Las gomas guar iniónicas que se pueden usar según la invención pueden estar modificadas con grupos hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Entre los grupos hidroxialquilo que se pueden mencionar están grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo.

15 Estas gomas guar son muy conocidas en la técnica anterior y se pueden preparar, por ejemplo, al hacer reaccionar los correspondientes óxidos de alqueno, por ejemplo óxidos de propileno, con la goma guar a fin de obtener una goma guar modificada con grupos hidroxipropilo.

El grado de hidroxialquilación varía preferiblemente de 0,4 a 1,2, y corresponde al número de moléculas de óxido de alqueno consumidas por el número de funciones hidroxilo libres presentes en la goma guar.

20 Estas gomas guar iniónicas opcionalmente modificadas con grupos hidroxialquilo son vendidas, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Jaguar HP8, Jaguar HP60 y Jaguar HP120 por la compañía Rhodia Chimie.

25 Las gomas guar modificadas con grupos catiónicos que se pueden usar más particularmente según la invención son gomas guar que comprenden grupos catiónicos trialquilamonio. Preferiblemente, de 2% a 30% en número de las funciones hidroxilo de estas gomas guar soportan grupos catiónicos trialquilamonio. Aún más preferentemente, de 5% a 20% en número de las funciones hidroxilo de estas gomas guar está ramificado con grupos catiónicos trialquilamonio. Entre estos grupos trialquilamonio, se pueden mencionar lo más particularmente grupos trimetilamonio y trietilamonio. Aún más preferentemente, estos grupos representan de 5% a 20% en peso con relación al peso total de la goma guar modificada.

30 Según la invención, se puede hacer uso de gomas guar modificadas con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio.

35 Estas gomas guar modificadas con grupos catiónicos son productos ya conocidos de por sí y se describen, por ejemplo, en las patentes US 3 589 578 y US 4 013 307. Por otra parte, estos productos son vendidos especialmente bajo los nombres comerciales Jaguar C13 S, Jaguar C 15 y Jaguar C 17 por la compañía Rhodia Chimie.

40 Una goma de algarroba modificada que se puede usar es goma de algarroba catiónica que contiene grupos hidroxipropiltrimonio, tal como Catinal CLB 200 vendida por la compañía Toho.

45 Las moléculas de almidón usadas en la presente invención se pueden originar a partir de cualquier fuente vegetal de almidón, especialmente cereales y tubérculos; más particularmente, pueden ser almidones de maíz, arroz, mandioca, cebada, patata, trigo, sorgo, guisante, avena o tapioca. También es posible usar los hidrolizados de almidón mencionados anteriormente. Preferiblemente, el almidón se deriva de patata.

Los almidones pueden estar químicamente o físicamente modificados, especialmente mediante una de las siguientes reacciones: pregelatinización, oxidación, reticulación, esterificación, eterificación, amidación, tratamientos térmicos.

50 Más particularmente, estas reacciones se pueden realizar del siguiente modo:

- pregelatinización al dividir los gránulos de almidón (por ejemplo secado y cocción en un tambor de secado);

- oxidación con agentes oxidantes fuertes, que conduce a la introducción de grupos carboxilo en la molécula de almidón y a la despolimerización de la molécula de almidón (por ejemplo al tratar una solución acuosa de almidón con hipoclorito sódico);

55 - reticulación con agentes funcionales capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón, que así se unirán entre sí (por ejemplo con grupos glicerilo y/o fosfato);

- esterificación en medio alcalino para el injerto de grupos funcionales, especialmente acilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (acetilo), hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (hidroxietilo o hidroxipropilo), carboximetilo u octenilsuccínico.

Los fosfatos de monoalmidón (del tipo Am-O-PO-(OX)<sub>2</sub>), los fosfatos de dialmidón (del tipo Am-O-PO-(OX)-O-Am) o incluso los fosfatos de trialmidón (del tipo Am-O-PO-(O-Am)<sub>2</sub>) o sus mezclas se pueden obtener especialmente mediante reticulación con compuestos de fósforo, significando Am almidón y X indicando especialmente metales alcalinos (por ejemplo sodio o potasio), metales alcalinotérreos (por ejemplo calcio o magnesio), sales amónicas, sales de amina, por ejemplo las de monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-amino-1,2-propanodiol, o sales amónicas derivadas de aminoácidos básicos tales como lisina, arginina, sarcosina, ornitina o citrulina.

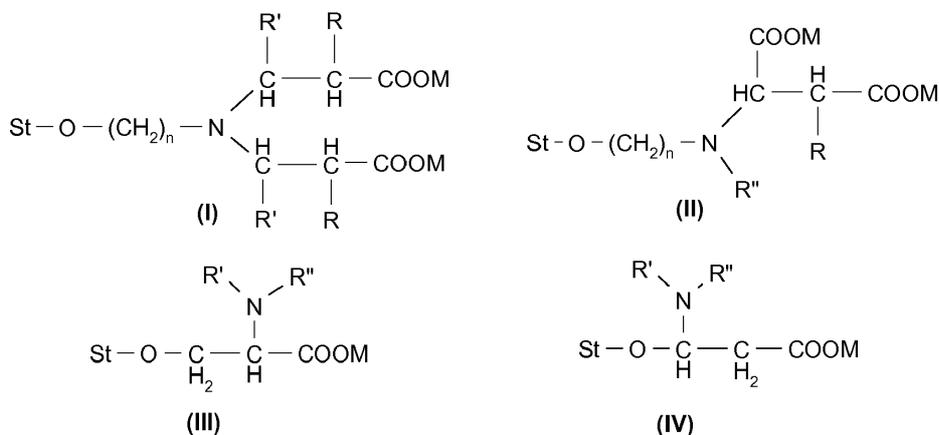
Los compuestos de fósforo pueden ser, por ejemplo, tripolifosfato sódico, ortofosfato sódico, oxiclورو de fósforo o trimetafosfato sódico.

Se usarán preferentemente fosfatos de dialmidón o compuestos ricos en fosfato de dialmidón, por ejemplo el producto vendido bajo las referencias Prejel VA-70-T AGGL (fosfato de dialmidón de mandioca hidroxipropílico gelatinizado), Prejel TK1 (fosfato de dialmidón de mandioca gelatinizado) y Prejel 200 (fosfato de dialmidón de mandioca acetílico gelatinizado) por la compañía Avebe, o Structure Zea de National Starch (fosfato de dialmidón de maíz gelatinizado).

Un almidón preferido es un almidón que ha sufrido al menos una modificación química tal como al menos una esterificación.

Según la invención, también se pueden usar almidones anfóteros que comprenden uno o más grupos aniónicos y uno o más grupos catiónicos. Los grupos aniónicos y catiónicos pueden estar conectados al mismo centro reactivo de la molécula de almidón o a diferentes centros reactivos; preferiblemente están conectados al mismo centro reactivo. Los grupos aniónicos pueden ser de tipo carboxílico, fosfato o sulfato, preferiblemente carboxílico. Los grupos catiónicos pueden ser de tipo amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria.

Los almidones anfóteros se eligen especialmente de los compuestos que tienen las siguientes fórmulas:



fórmulas (I) a (IV) en las que:

- St-O representa una molécula de almidón,
- R, que puede ser idéntico o diferente, representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo,
- R', que puede ser idéntico o diferente, representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo o un grupo -C(O)-OH,
- n es un número entero igual a 2 o 3,
- M, que puede ser idéntico o diferente, indica un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo tal como Na, K o Li, un amonio cuaternario NH<sub>4</sub> o una amina orgánica,
- R'' representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

Estos compuestos se describen especialmente en los documentos US 5 455 340 y US 4 017 460.

Se hace uso particularmente de los almidones de fórmula (II) o (III); y preferentemente almidones modificados con ácido 2-cloroetilaminodipropiónico, es decir almidones de fórmula (II) o (III) en la que R, R', R" y M representan un átomo de hidrógeno y n es igual a 2. El almidón anfótero preferido es un cloroetilamidodipropionato de almidón.

5 Las celulosas y los derivados de celulosa pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o iniónicos.

Entre estos derivados, se distinguen éteres de celulosa, ésteres de celulosa y éster-éteres de celulosa.

10 Entre los ésteres de celulosa, se pueden mencionar ésteres de celulosa minerales (nitratos, sulfatos y fosfatos de celulosa), ésteres de celulosa orgánicos (monoacetatos, triacetatos, amidopropionatos, acetato-butiratos, acetato-propionatos y acetato-trimelitados de celulosa), y ésteres de celulosa orgánicos/minerales mixtos, tales como acetato-butirato-sulfatos de celulosa y acetato-propionato-sulfatos de celulosa.

15 Entre los éster-éteres de celulosa, se pueden mencionar ftalatos de hidroxipropilmetilcelulosa y sulfatos de etilcelulosa.

20 Entre los éteres de celulosa iniónicos que se pueden mencionar están alquilcelulosas tales como metilcelulosas y etilcelulosas (por ejemplo Ethocel Standard 100 Premium de Dow Chemical); hidroxialquilcelulosas tales como hidroximetilcelulosas e hidroxietilcelulosas (por ejemplo Natrosol 250 HHR vendida por Aqualon) e hidroxipropilcelulosas (por ejemplo Klucel EF de Aqualon); hidroxialquilalquilcelulosas mixtas tales como hidroxipropilmetilcelulosas (por ejemplo Methocel E4M de Dow Chemical), hidroxietilmetilcelulosas, hidroxietilcelulosas (por ejemplo Bermocoll E 481 FQ de Akzo Nobel) e hidroxibutilmetilcelulosas.

25 Entre los éteres de celulosa aniónicos, se pueden mencionar carboxialquilcelulosas y sus sales. Ejemplos que se pueden mencionar incluyen carboximetilcelulosas, carboximetilmetilcelulosas (por ejemplo Blanose 7M de la compañía Aqualon) y carboximetilhidroxietilcelulosas, y también sus sales sódicas.

30 Entre los éteres de celulosa catiónicos, se pueden mencionar hidroxietilcelulosas cuaternizadas reticuladas o no reticuladas. El agente de cuaternización puede ser especialmente cloruro de dialildimetilamonio (por ejemplo Celquat L200 de National Starch). Otro éter de celulosa catiónico que se puede mencionar es hidroxipropiltrimetilamoniohidroxietilcelulosa (por ejemplo Ucare Polymer JR 400 de Amerchol).

35 Entre los polímeros espesantes asociativos que soportan una unidad sacarina o unidades sacarinas, se pueden mencionar celulosas o sus derivados, modificados con grupos que comprenden al menos un cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo o sus mezclas, en los que los grupos alquilo son de C8-C22; alquilhidroxietilcelulosas iniónicas tales como los productos Natrosol Plus Grade 330 CS y Polysurf 67 (alquilo C<sub>16</sub>) vendidos por la compañía Aqualon; alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas (catiónicas), tales como los productos Quatrisoft LM 200, Quatrisoft LM-X 529-18-A, Quatrisoft LM-X 529-18-B (alquilo C<sub>12</sub>) y Quatrisoft LM-X 529-8 (alquilo C<sub>18</sub>) vendidos por la compañía Amerchol, los productos Crodacel QM y Crodacel QL (alquilo C<sub>12</sub>) y Crodacel QS (alquilo C<sub>18</sub>) vendidos por la compañía Croda y el producto Softcat SL 100 vendido por la compañía Amerchol; nonoxinilhidroxietilcelulosas iniónicas tales como el producto Amercell HM-1500 vendido por la compañía Amerchol; alquilcelulosas iniónicas tales como el producto Bermocoll EHM 100 por la compañía Berol Nobel.

45 Como polímeros asociativos que soportan unidades sacarinas derivadas de guar, se pueden mencionar hidroxipropilguares modificados con una cadena grasa, tales como el producto Esaflor HM 22 (modificado con una cadena alquílica C<sub>22</sub>) vendido por la compañía Lamberti; el producto Miracare XC 95-3 (modificado con una cadena alquílica C<sub>14</sub>) y el producto RE 205-146 (modificado con una cadena alquílica C<sub>20</sub>) vendido por Rhodia Chimie.

50 El polímero o los polímeros que soportan una unidad sacarina o unidades sacarinas de la invención se eligen preferiblemente de gomas guar, gomas de algarroba, gomas de xantano, almidones y celulosas, en su forma modificada (derivados) o no modificada.

55 Preferiblemente, los polímeros que soportan una unidad sacarina o unidades sacarinas según la invención son iniónicos.

Más preferiblemente, el polímero o los polímeros que soportan una unidad sacarina o unidades sacarinas de la invención se eligen de gomas guar iniónicas modificadas, especialmente modificadas con grupos hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

60 Los polímeros descritos anteriormente tienen más particularmente un peso molecular medio en peso de más de 1.000.000 y preferiblemente entre 1.000.000 y 50.000.000. El peso molecular se determina mediante el método de la RSV (viscosidad específica reducida) que se define en "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca, NY 1953 Capítulo VII "Determination of molecular weight" pp. 266-316.

65 Las fibras se pueden hilar, cardar o retorcer. Ventajosamente, las fibras usadas en el contexto de la presente invención se hilan. El diámetro medio de las fibras usadas según la presente invención, que pueden ser idénticas o

diferentes, es menor de 500  $\mu\text{m}$ . Ventajosamente, este diámetro es menor de 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor de 100  $\mu\text{m}$  o incluso menor de 50  $\mu\text{m}$ .

5 Se pueden mencionar más particularmente fibras hidrosolubles que incluyen fibras basadas en poli(alcohol vinílico) PVA, fibras de polisacáridos tales como glucomanos, almidones o celulosas tales como carboximetilcelulosas, fibras de poli(ácido algínico), fibras de poli(ácido láctico) y fibras de poli(óxido de alquileno), y también sus mezclas. Más preferentemente, la fibra o las fibras hidrosolubles usadas en la invención se eligen de fibras basada en PVA.

10 Más particularmente, el sobre i) comprende fibras poliméricas hidrosolubles naturales, artificiales o sintéticas, preferiblemente elegidas de fibras de poli(alcohol vinílico) (PVA), fibras de polisacárido tales como celulosa y más específicamente hidroxialquilcelulosas, fibras de poli(ácido láctico) y fibras de poli(óxido de alquileno), y sus mezclas; más preferiblemente seleccionadas de PVA e hidroxil-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-celulosas.

15 Las fibras del sobre o de las solapas generalmente están enmarañadas. Según se indica anteriormente, el término "sobre o solapa que comprende fibras hidrosolubles" significa un sobre o solapas que pueden consistir enteramente en fibras hidrosolubles o una solapa que puede comprender tanto fibras hidrosolubles como fibras que son insolubles en agua a una temperatura de menos de o igual a 35°C, estando necesariamente las fibras solubles en una cantidad mayor que las fibras insolubles. La solapa de fibras debe comprender al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 70% y mejor aún al menos 80% en peso de fibras solubles con relación al peso total de las fibras. Así, puede comprender, por ejemplo, más de 95% en peso, o incluso más de 99% en peso e incluso 100% en peso de fibras hidrosolubles con relación al peso total de fibras en el sobre o las solapas.

20 Cuando la solapa de fibras contiene fibras insolubles, las últimas fibras pueden estar hechas de cualquier material usado habitualmente como fibras insolubles; pueden ser, por ejemplo, fibra de seda, fibra de algodón, fibra de lana, fibra de lino, fibra de poliamida (Nylon®), fibra de poli(ácido láctico), fibra de celulosa modificada (rayón, viscosa o acetato de rayón), fibra de poli-p-fenilentereftalamida, especialmente fibra de Kevlar®, fibra de poliolefina y especialmente fibra de polietileno o polipropileno, fibra de vidrio, fibra de sílice, fibra de aramida, fibra de carbono, especialmente en forma de grafito, fibra de Teflon®, fibra de colágeno insoluble, fibra de poliéster, fibra de poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilideno), fibra de poli(tereftalato de etileno), y fibras formadas a partir de los compuestos mencionados anteriormente, por ejemplo fibras de poliamida/poliéster o viscosa/poliéster.

Además, el sobre y las solapas de la invención pueden estar tejidos o no tejidos.

35 Según una realización particular, el sobre y las envueltas de la invención están tejidos. En el contexto de la presente invención, un "tejido" resulta de un ensamblaje organizado de fibras, en particular de fibras poliméricas hidrosolubles, y más particularmente de un entrecruzamiento, en el mismo plano, de dichas fibras, dispuestas en la dirección de la urdimbre y de fibras dispuestas perpendiculares a las fibras de urdimbre, en la dirección de la trama. La unión obtenida entre estas fibras de urdimbre y trama se define mediante una tejedura.

40 Este material tejido resulta de una operación dirigida a ensamblar las fibras de un modo organizado tal como tejedura de por sí, pero también puede resultar de tricotado.

45 Más particularmente, las dos capas o solapas que comprenden las fibras hidrosolubles poliméricas tejidas que constituyen el sobre del artículo de envasado de la invención no comprenden ninguna otra capa adicional superpuesta sobre las mismas.

Según otro modo particularmente ventajoso de la invención, el sobre y las envueltas son géneros no tejidos.

50 Los géneros no tejidos se describen en general en Riedel's Nonwoven Bonding Methods & Materials, Nonwoven World (1987), que se incorpora en la presente mediante referencia.

55 Para los propósitos de la presente invención, la expresión "género no tejido" significa un sustrato que comprende fibras, en particular fibras poliméricas hidrosolubles, sustrato en el que las fibras individuales están dispuestas de un modo desordenado en una estructura en la forma de una solapa y que no están ni tejidas ni tricotadas. Generalmente, las fibras del género no tejido están unidas entre sí, bien bajo el efecto de una acción mecánica (por ejemplo punzonado, chorro de aire, chorro de agua, etc.), o bajo el efecto de un acción térmica, o mediante la adición de un aglutinante.

60 Este género no tejido se define, por ejemplo, mediante el estándar ISO 9092 como un sobre o una solapa de fibras orientadas direccionalmente o aleatoriamente, unidas mediante fricción y/o cohesión y/o adhesión, excluyendo papel y productos obtenidos mediante tejedura, tricotado, empenachado o cosido que incorporan hilos o filamentos de unión.

65 Un género no tejido difiere de un papel en virtud de la longitud de las fibras usadas. En el papel, las fibras son más cortas. Sin embargo, existen géneros no tejidos basados en fibra de celulosa, que se fabrican mediante un procedimiento de disposición en húmedo y que tienen fibras cortas como en el papel. La diferencia entre un género

no tejido y un papel es generalmente la ausencia de unión por enlaces de hidrógeno entre las fibras de un género no tejido.

5 Muy preferentemente, las fibras usadas en el contexto de la presente invención se eligen de fibras sintéticas tales como fibras de PVA. En particular, el sobre y las solapas de la invención no están tejidos, y preferentemente están hechos de fibras de PVA no tejidas.

10 Para producir la solapa o las solapas hidrosolubles no tejidas del sobre del artículo de envasado, se hace uso preferiblemente de fibras de PVA que son solubles en agua a una temperatura de menos de o igual a 35°C, por ejemplo las fibras vendidas por la compañía japonesa Kuraray bajo el nombre Kuralon K-II, y particularmente la clase WN2 que es soluble a y por encima de 20°C. Estas fibras se describen en el documento EP-A-636 716 que muestra la fabricación de fibras de PVA que son solubles en agua a temperaturas que no superan 100°C, al hilar y estirar el polímero de poli(alcohol vinílico) en forma seca o húmeda en presencia de disolventes que participan en la disolución y la solidificación de la fibra. La fibra así obtenida puede conducir a la producción de sustratos tejidos y no tejidos. Según un modo particular de la invención, se usan las fibras de PVA de los ejemplos del documento EP-A-636 716, especialmente el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 1: producto comercial Solvron SS.

20 Estas fibras también se pueden preparar a partir de una solución que se va a hilar, al disolver un polímero basado en PVA hidrosoluble en un primer disolvente orgánico, hilar la solución en un segundo disolvente orgánico para obtener filamentos solidificados y estirar en húmedo los filamentos de los que se retira el primer disolvente, y que a continuación se secan y se someten a un tratamiento térmico. La sección transversal de estas fibras puede ser sustancialmente circular. Estas fibras tienen una resistencia a la tracción de al menos 2,7 g/dtex (3 g/d). La solicitud de patente EP-A-0 636 716 describe estas fibras hidrosolubles basadas en PVA y el procedimiento para fabricarlas. Por ejemplo, las fibras también se pueden formar mediante extrusión y depositarse sobre un transportador para formar una solapa de fibras que a continuación se consolida a través de una técnica de unión de fibras estándar, por ejemplo punzonado, termounión, calandrado o unión a través de aire, técnica en la que la solapa hidrosoluble pasa a través de un túnel en el que se sopla aire caliente, o hidroenmarañado dirigido a la unión de las fibras a través de la acción de chorros finos de agua a presión muy alta, que no se puede aplicar a fibras cuya temperatura de disolución sea a presión demasiado baja.

30 Como se ha observado previamente, la invención no se limita al uso de PVA, y también se puede hacer uso de fibras hechas de otros materiales hidrosolubles, con la condición de que estos materiales se disuelvan en agua a la temperatura deseada, por ejemplo las fibras de polisacárido vendidas bajo el nombre Lysorb por la compañía Lysac Technologies, Inc. u otras fibras basadas en polímeros de polisacárido tales como glucomananos o almidón.

35 Las solapas del sobre pueden comprender una mezcla de diferentes fibras que son solubles en agua a diversas temperaturas (hasta 35°C).

40 Las fibras pueden ser compuestas, y pueden comprender, por ejemplo, un núcleo y una envuelta que no tienen la misma naturaleza, por ejemplo formadas por diferentes clases de PVA.

45 Según una realización particular de la invención, la solapa o las solapas del sobre son un género no tejido que comprende fibras hidrosolubles, solas o como una mezcla con fibras insolubles según se indica anteriormente, con no más de 40% en peso de fibras insolubles con relación al peso total de las fibras que constituyen la solapa. Preferiblemente, el género no tejido consiste esencialmente en fibras hidrosolubles, es decir no contiene fibras insolubles.

50 El sobre puede tener cualquier conformación que sea adecuada para el uso pretendido, por ejemplo una conformación rectangular, circular u ovalada, y preferiblemente tiene dimensiones que le permita ser mantenido entre al menos dos dedos. Así, el sobre o las solapas pueden tener, por ejemplo, una conformación ovoidea de aproximadamente 2 a 10 cm de longitud y de aproximadamente 0,5 a 4 cm de anchura, o una conformación de disco circular de aproximadamente 2 a 10 cm de diámetro, o una conformación cuadrada con una longitud lateral de aproximadamente 5 a 15 cm, o una conformación rectangular con una longitud de aproximadamente 5 a 25 cm, entendiéndose que puede tener cualquier otra conformación y tamaño que sean adecuados para el uso deseado.

55 Ventajosamente, el sobre y las solapas tienen un grosor bajo, consistiendo posiblemente las solapas en varias capas. Preferiblemente, el grosor del sobre y de las solapas varía de 3% a 99,9% de sus otras dimensiones. Este grosor es especialmente menor de 100 mm. El sobre y las solapas son así rodajas delgadas sustancialmente planas.

60 La superficie que delimita la cavidad o las cavidades tiene una superficie generalmente menor de 625 cm<sup>2</sup>, por ejemplo entre 400 cm<sup>2</sup> y 0,025 cm<sup>2</sup>.

65 Se puede hacer uso, por ejemplo, de un sobre y unas solapas como los definidos en la solicitud de patente francesa FR 12/61120 depositada el 22 de noviembre de 2012 por el Solicitante.

El artículo según la presente invención puede comprender una o más solapas y un sobre no tejidos hidrosolubles.

Preferentemente, la cantidad de sobre presente en el artículo según la invención está inclusivamente entre 0,5% y 20,0% en peso con relación al peso total de dicho artículo, ventajosamente inclusivamente entre 1,0% y 10,0%, particularmente inclusivamente entre 2,0% y 5,0% y más particularmente 3% en peso con relación al peso total del artículo de envasado.

La Figura 1a) es una sección transversal de una realización particular del artículo de envasado que comprende el sobre i) que consiste en dos solapas, que preferiblemente son hidrosolubles, 11 y 12, unidas entre sí en una región 14 periférica. Preferiblemente, las dos solapas están ligadas mediante cualquier medio de fijación adecuado tal como pegado, soldadura, especialmente termosoldadura, y en particular mediante enmarañamiento. La primera solapa 11 también tiene una región D central libre dispuesta de frente a una región D central libre de la segunda solapa 12. Estas dos regiones centrales delimitan una cavidad central, conteniendo dicha cavidad central una composición 13 de tinte anhídrico según se define previamente que comprende al menos un tinte directo opcionalmente mezclado con otros ingredientes en polvo.

Las solapas 11 y 12 tienen un perímetro 15 exterior cerrado. La conformación del perímetro 15 exterior es, por ejemplo, redondeada, tal como circular o elíptica, o poligonal, tal como cuadrada, rectangular o triangular, preferiblemente circular.

La Figura 1b) muestra una vista cenital del artículo de envasado que se describe en la Figura 1a), parte en la que D corresponde a la cavidad o "región central" en la que se encuentra la composición 13 de tinte anhídrico, y d corresponde a la región periférica que liga herméticamente las dos solapas 11 y 12.

La Figura 1c) muestra una sección transversal de una realización particular del artículo de envasado, que comprende un sobre que consiste en dos solapas 11 y 12, que preferiblemente son hidrosolubles, y que comprende una solapa 16 adicional, que preferiblemente es hidrosoluble, y opcionalmente otras solapas 17 adicionales, que preferiblemente son hidrosolubles, que definen varias cavidades en las que se alojan los ingredientes tales como la composición de tinte anhídrico que se define previamente que comprende al menos un tinte 18 directo, agentes oxidantes químicos y/u otros tintes distintos de los tintes 19 directos o las persales 20 en polvo que se definen posteriormente.

La primera solapa 11 tiene un grosor menor que sus otras dimensiones, por ejemplo menor de 10% de su dirección transversal máxima D+2d.

El grosor de la primera solapa 11 es, por ejemplo, menor de 10 mm y especialmente entre 0,1 mm y 3 mm. Su dimensión transversal máxima D+d es, por ejemplo, menor de 100 mm, y especialmente está inclusivamente entre 10 mm y 60 mm.

La primera solapa 11 forma así una capa, por ejemplo hecha de género no tejido, que puede consistir ella misma en varias capas de género no tejido que están consolidadas conjuntamente.

La segunda solapa 12 también tiene un perímetro 15 exterior cerrado. El perímetro 15 exterior de la primera solapa 11 tiene una conformación sustancialmente idéntica al perímetro 15 exterior de la segunda solapa 12.

La segunda solapa 12 tiene un grosor menor que sus otras dimensiones, por ejemplo menor de 10% de su dimensión transversal máxima D+2d.

El grosor de la segunda solapa 12, que preferiblemente es hidrosoluble, es, por ejemplo, menor de 10 mm y especialmente está entre 0,1 mm y 3 mm. Su dimensión transversal máxima D+2d es menor de 100 mm, y está especialmente entre 10 mm y 60 mm.

El grosor se mide ventajosamente según el estándar EDANA WSP 120.1(5).

Ventajosamente, la segunda solapa 12 es un género no tejido.

La primera solapa 11 y la segunda solapa 12, que pueden ser idénticas o de grosores, densidades y/o composiciones diferentes, son preferiblemente géneros no tejidos que son hidrosolubles a una temperatura de menos de o igual a 35°C. Las solapas y el sobre no tejido son solubles en una solución acuosa, tal como agua. Las solapas y el sobre no tejidos están hechos preferentemente de PVA.

Como una variante, la segunda solapa puede estar formada por la primera solapa 11' plegada sobre sí misma mostrada en la Figura 1d) en sección transversal y la Figura 1e) en vista cenital. La solapa está plegada sobre sí misma a lo largo del eje e de plegamiento que define una cavidad en la que se encuentra la composición de tinte que comprende al menos un tinte 18' directo y opcionalmente al menos un agente oxidante químico según se define posteriormente y/o al menos otro tinte diferente de los tintes directos en polvo y/o los excipientes que se definen

- posteriormente, que preferiblemente están en forma 19' de polvo, opcionalmente separados por una o más solapas 16' hidrosolubles. La solapa 11', una vez cargada con los ingredientes 19' y con la solapa o las solapas 16' hidrosolubles, se pliega a lo largo del eje e, formando una zona 15' de plegamiento y a continuación se une en una región 14 periférica, la parte sombreada de la Figura e), preferiblemente a través de cualquier medio de fijación adecuado tal como pegado, soldadura, especialmente termosoldadura, y en particular mediante enmarañamiento. El grosor de la solapa 11' hidrosoluble y las dimensiones transversales satisfacen los mismos criterios que los definidos para la solapa 11 o 12 de la Figura 1b).
- Las fibras que forman la primera solapa 11 o 11' y la segunda solapa 12, y las solapas 16, 16' y 17 adicionales, son preferiblemente hidrosolubles, es decir consisten en fibras hidrosolubles. Estas fibras son, por ejemplo, fibras hidrosolubles no tejidas tales como fibras de PVA, fibras de polisacárido tales como glucomanos o almidones, o cualquier otro polímero o compuesto que sea capaz de formar fibras o hilos hidrosolubles, obtenidos, por ejemplo, mediante extrusión.
- Las solapas 11, 11' y 12 y las solapas 16, 16' y 17 adicionales opcionales, que preferiblemente están hechas de género no tejido, tienen generalmente un gramaje de menos de o igual a  $60 \text{ g/m}^2$ , o incluso menos de o igual a  $50 \text{ g/m}^2$  y mejor aún menos de o igual a  $45 \text{ g/m}^2$ . En una variante, el gramaje de al menos una capa puede ser mayor de  $60 \text{ g/m}^2$ .
- Preferiblemente, los artículos de envasado que comprenden fibras hidrosolubles según la invención son solubles en agua o en una composición acuosa con un tiempo de disolución del artículo de envasado preferiblemente de no más de una hora.

***Procedimiento para preparar el artículo de envasado:***

- El sobre i) delimita o define una cavidad que está cargada con una composición de tinte anhidra ii) que comprende al menos un tinte directo, preferiblemente en forma de polvo o pasta, y opcionalmente al menos un agente oxidante químico anhidro iii), preferiblemente en forma de polvo o pasta, a continuación el artículo se cierra al plegar el sobre i) sobre sí mismo con sus contenidos, seguido por ensamblaje en su periferia, por ejemplo al pegar o soldar, preferiblemente mediante termosoldadura, o, alternativamente, si el artículo contiene un sobre que consiste en dos solapas, la composición de tinte anhidra ii) preferiblemente en forma de polvo o pasta y opcionalmente al menos un agente oxidante químico anhidro preferiblemente en forma de polvo o pasta iii) se ponen sobre la primera solapa, el artículo se cierra por medio de una segunda solapa que cubre los ingredientes ii) y iii) puestos sobre la primera solapa y que se ensambla, por ejemplo, mediante pegado o soldadura en su periferia, preferiblemente mediante termosoldadura en su periferia, a fin de obtener un artículo hermético, que no permite que los polvos o las pastas contenidos en dicho artículo pasen a la atmósfera. Cuando el sobre y las solapas comprenden varias solapas hidrosolubles de géneros no tejidos, estos géneros no tejidos se pueden ensamblar especialmente mediante termosoldadura en su periferia. Preferiblemente, la termosoldadura se realiza con enmarañamiento de las fibras de las partes del sobre que se van a soldar.

***ii) al menos un tinte directo***

- Como se ha indicado previamente, la composición de tinte anhidra comprende al menos un tinte directo que puede estar en forma de polvo o pasta, preferiblemente en forma de polvo.

- El término "*tinte directo*" significa tintes naturales y/o sintéticos. Estos son tintes que se extenderán superficialmente sobre la fibra. Los tintes directos pueden ser iónicos, iniónicos o catiónicos. Preferiblemente, son catiónicos o iniónicos, bien como una mezcla o bien como tintes individuales.

- También se pueden mencionar, como tinte directo según la invención, los siguientes tintes: acridinas; acridonas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azos, hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinos; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bisoindolininas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas, tales como azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianinas o tetraazacarbocianinas; diazinas; dicetopirrolopirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiazinas; flavonoides, tales como flavantronas y flavonas; fluorindinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudoindigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolininas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinos, tales como dimetinos de tipo estilbeno o estililo; naftalimidias; naftanilidas; naftolactamas; naftoquinonas; nitro, en particular compuestos nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perilonas; perilenos; fenazinas; fenoxazinas; fenotiazinas; ftalocianinas; polienos/carotenoides; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazonas; pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolininas; quinoftalonas; escuaranos; tetrazolios; tiazinas; tioíndigos; tiopironinas; triarilmetanos o xantenos.

Más particularmente, los tintes directos de la invención se eligen de tintes directos nitrobenzénicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes de tetraazapentametano, tintes de quinona y en particular antraquinona neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos de azina, tintes directos de triarilmetano, tintes directos de azometino y tintes directos naturales.

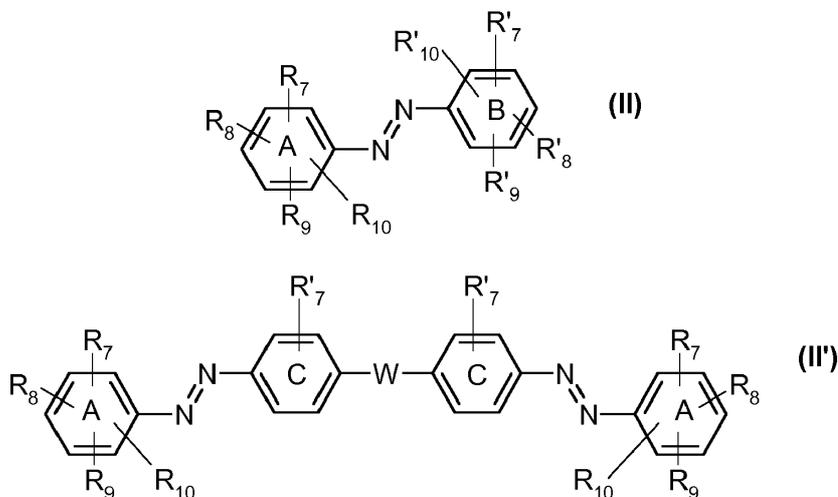
Según una realización, los tintes directos de la invención son aniónicos. Estos tintes directos aniónicos se conocen comúnmente como "tintes ácidos" por su afinidad con sustancias alcalinas (véase, por ejemplo, "Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Application", Klaus Hunger Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003). Los tintes aniónicos o ácidos se conocen en la bibliografía (véase, por ejemplo, "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Azo Dyes, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a03 245, punto 3.2; *ibid*, Textile Auxiliaries, 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a26 227 y "Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals", Segunda Edición, p. 14-p. 39, 2001).

El término "tinte directo aniónico" significa cualquier tinte directo que comprenda en su estructura al menos un grupo sulfonato  $\text{SO}_3^-$  y/o al menos un grupo carboxilato  $\text{C(O)O}^-$  y opcionalmente uno o más grupos aniónicos  $\text{G}^-$ , representado  $\text{G}^-$ , que pueden ser idénticos o diferentes, un grupo aniónico elegido de alcóxido  $\text{O}^-$ , tiolato  $\text{S}^-$ , carboxilato y tiocarboxilato:  $\text{C(Q)Q}^-$ , representando Q y Q', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o azufre; preferiblemente,  $\text{G}^-$  representa un carboxilato, es decir Q y Q' representan un átomo de oxígeno.

Los tintes aniónicos preferidos se eligen de tintes directos de tipo nitro ácidos, tintes azoicos ácidos, tintes de azina ácidos, tintes de triarilmetano ácidos, tintes de indoamina ácidos, tintes de antraquinona ácidos, tintes indigoides y tintes naturales ácidos, conteniendo cada uno de estos al menos un grupo sulfonato o carboxilato.

Como tintes aniónicos según la invención, se pueden mencionar los tintes de fórmulas (II), (II'), (III), (III'), (IV), (IV'), (V), (V'), (VI), (VII), (VIII) y (IX) posteriores:

a) los tintes azoicos aniónicos diarílicos de fórmula (II) o (II'):

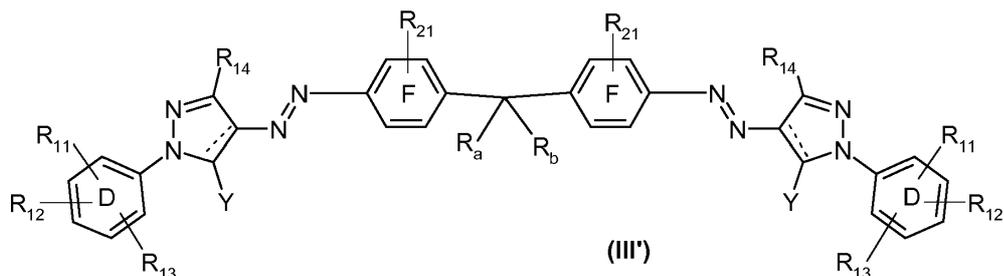
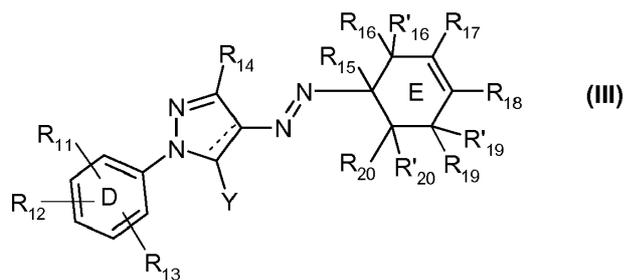


fórmulas (II) y (II') en las que:

- R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R'<sub>9</sub> y R'<sub>10</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:
  - alquilo;
  - alcoxi, alquiltio;
  - hidroxilo, mercapto;
  - nitro,
  - R<sup>o</sup>-C(X)-X', R<sup>o</sup>-X'-C(X)-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X'', representando R<sup>o</sup> un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo; representando X, X' y X'', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o azufre, o NR, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;

- $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$ , representando  $M^+$  un ion conjugado catiónico tal como un metal alcalino (Na, K) o un metal alcalinotérreo (Ca);
- $(O)CO^-$ ,  $M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;
- 5 -  $R''-S(O)_2-$ , representando  $R''$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, (di)(alquil)amino o aril(alquil)amino; preferentemente un grupo fenilamino o fenilo;
- $R'''-S(O)_2-X'$ , representando  $R'''$  un grupo alquilo o uno arilo opcionalmente sustituido,  $X'$  según se define previamente;
- (di)(alquil)amino;
- 10 - aril(alquil)amino opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos de i) nitro; ii) nitroso; iii)  $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  y iv) alcoxi con  $M^+$  según se define previamente;
- heteroarilo opcionalmente sustituido; preferentemente un grupo benzotiazolilo;
- cicloalquilo; especialmente ciclohexilo,
- $Ar-N=N-$ , representando  $Ar$  un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferentemente un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo,  $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  o fenilamino;
- 15 - o alternativamente dos grupos  $R_7$  contiguos con  $R_8$  o  $R_8$  con  $R_9$  o  $R_9$  con  $R_{10}$  forman juntos un grupo benzo condensado A'; y  $R'_7$  con  $R'_8$  o  $R'_8$  con  $R'_9$  o  $R'_9$  con  $R'_{10}$  forman juntos un grupo benzo condensado B'; con A' y B' opcionalmente sustituidos con uno o más grupos elegidos de i) nitro; ii) nitroso; iii)  $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$ ; iv) hidroxilo; v) mercapto; vi) (di)(alquil)amino; vii)  $R^o-C(X)-X'-$ ; viii)  $R^o-X'-C(X)-$ ; ix)  $R^o-X'-C(X)-X''-$ ; x)  $Ar-N=N-$  y xi) aril(alquil)amino opcionalmente sustituido; con  $M^+$ ,  $R^o$ , X, X', X'' y Ar según se definen previamente;
- 20
- 25 -  $W$  representa un enlace sigma  $\sigma$ , un átomo de oxígeno o azufre o un radical divalente i)  $-NR-$  con R según se define previamente, o ii) metileno  $-C(R_a)(R_b)-$ , representando  $R_a$  y  $R_b$ , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo arilo, o alternativamente  $R_a$  y  $R_b$  forman, con el átomo de carbono que los soporta, un espirocicloalquilo; preferentemente,  $W$  representa un átomo de azufre o  $R_a$  y  $R_b$  forman juntos un ciclohexilo;
- entendiéndose que las fórmulas (II) y (II') comprenden al menos un radical sulfonato  $(O)_2S(O^-)-$ ,  $M^+$  o carboxilato  $(O)C(O^-)-$ ,  $M^+$  en uno de los anillos A, A', B, B' o C con  $M^+$  según se define previamente;
- 30 como ejemplos de tintes de fórmula (II), se pueden mencionar Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1 y Food Black 2;
- 35 y como ejemplos de tintes de fórmula (II'), se pueden mencionar Acid Red 111, Acid Red 134 y Acid yellow 38;

b) los tintes azoicos aniónicos de pirazolona de fórmulas (III) y III':

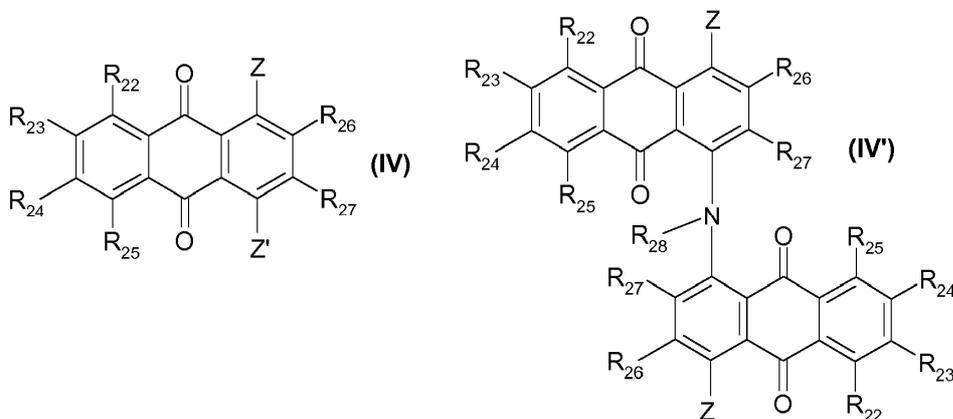


fórmulas (III) y (III') en las que:

- 5
- R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo alquilo o -(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;
- 10
- R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo -C(O)O<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;
- 15
- R<sub>15</sub> representa un átomo de hidrógeno;
  - R<sub>16</sub> representa un grupo oxo, en cuyo caso R'<sub>16</sub> está ausente, o alternativamente R<sub>15</sub> con R'<sub>16</sub> forman juntos un doble enlace;
  - R<sub>17</sub> y R<sub>18</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:
    - (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;
    - Ar-O-S(O)<sub>2</sub><sup>-</sup>, representado Ar un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferentemente un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo;
- 20
- R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> forman juntos bien un doble enlace o bien un grupo benzo D', que está opcionalmente sustituido;
- 25
- R'<sub>16</sub>, R'<sub>19</sub> y R'<sub>20</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o hidroxilo;
  - R<sub>21</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alcoxi;
- 30
- R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, son según se definen previamente, preferentemente R<sub>a</sub> representa un átomo de hidrógeno y R<sub>b</sub> representa un grupo arilo;
  - Y representa bien un grupo hidroxilo o bien un grupo oxo;
  - ---- representa un enlace sencillo cuando Y es un grupo oxo; y representa un doble enlace cuando Y representa un grupo hidroxilo;
- 35
- entendiéndose que las fórmulas (III) y (III') comprenden al menos un grupo sulfonato (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> en uno de los anillos D o E o las fórmulas (III) y (III') comprenden al menos un grupo carboxilato (O)C(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;

como ejemplos de tintes de fórmula (III), se pueden mencionar Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, y, como ejemplos de tintes de fórmula (III'), se puede mencionar la sal amónica derivada de Acid Yellow 17;

c) los tintes de antraquinona de fórmulas (IV) y (IV'):



5

fórmulas (IV) y (IV') en las que:

▪ R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub> y R<sub>27</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo elegido de:

- alquilo;
- hidroxilo, mercapto;
- alcoxi, alquiltio;
- ariloxi o ariltio opcionalmente sustituido, preferentemente sustituido con uno o más grupos elegidos de alquilo y (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;
- aril(alquil)amino opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos de alquilo y (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;
- (di)(alquil)amino;
- (di)(hidroxialquil)amino;
- (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;

▪ Z' representa un átomo de hidrógeno o un grupo NR<sub>28</sub>R<sub>29</sub>, representando R<sub>28</sub> y R<sub>29</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:

- alquilo;
- polihidroxialquilo tal como hidroxietilo;
- arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos, particularmente i) alquilo tal como metilo, n-dodecilo, n-butilo; ii) (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente; iii) R<sup>o</sup>-C(X)-X', R<sup>o</sup>-X'-C(X)-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X'' con R<sup>o</sup>, X, X' y X'' según se definen previamente, preferentemente R<sup>o</sup> representa un grupo alquilo;
- cicloalquilo; especialmente ciclohexilo;

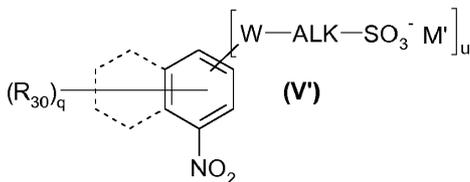
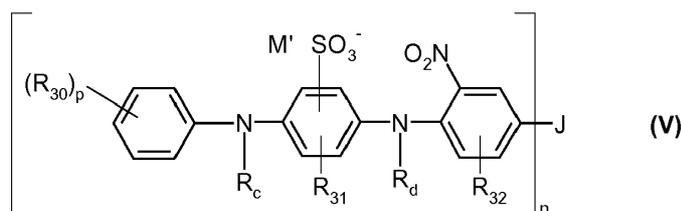
25

▪ Z representa un grupo elegido de hidroxilo y  $NR'_{28}R'_{29}$ , representando  $R'_{28}$  y  $R'_{29}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, los mismos átomos o grupos que  $R_{28}$  y  $R_{29}$  según se definen previamente;

entendiéndose que las fórmulas (IV) y (IV') comprenden al menos un grupo sulfonato  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;

5 como ejemplos de tintes de fórmula (IV), se pueden mencionar Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43 y Mordant Red 3;

y como ejemplos de tintes de fórmula (IV'), se puede mencionar la sal amónica derivada de Acid Black 48;



10

fórmulas (V) y (V') en las que:

▪  $R_{30}$ ,  $R_{31}$  y  $R_{32}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo elegido de:

- alquilo;

15 - alcoxi opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alquiltio opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

- hidroxilo, mercapto;

- nitro, nitroso;

- (poli)haloalquilo;

20 -  $R^\circ-C(X)-X'$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - con  $R^\circ$ ; X, X' y X'' según se definen previamente;

-  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;

-  $(O)CO^-$ -,  $M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;

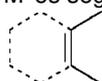
- (di)(alquil)amino;

- (di)(hidroxialquil)amino;

25 - heterocicloalquilo tal como piperidino, piperacino o morfolino;

en particular,  $R_{30}$ ,  $R_{31}$  y  $R_{32}$  representan un átomo de hidrógeno;

- $R_c$  y  $R_d$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;
- $W$  es según se define previamente;  $W$  representa particularmente un grupo  $-NH-$ ;
- $ALK$  representa un grupo alquileo  $C_1-C_6$  divalente lineal o ramificado; en particular,  $ALK$  representa un grupo  $-CH_2-CH_2-$ ;
- $n$  es 1 o 2;
- $p$  representa un número entero entre 1 y 5 inclusive;
- $q$  representa un número entero entre 1 y 4 inclusive;
- $u$  es 0 o 1;
- cuando  $n$  es 1,  $J$  representa un grupo nitro o nitroso; particularmente nitro;
- cuando  $n$  es 2,  $J$  representa un átomo de oxígeno o azufre, o un radical divalente  $-S(O)_m-$ , representado  $m$  un número entero 1 o 2; preferentemente  $J$  representa un radical  $-SO_2-$ ;
- $M'$  es según se define previamente para  $M^+$ ;

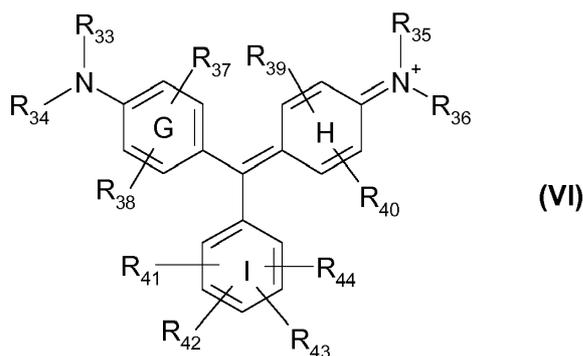


- que puede estar presente o ausente, representa un grupo benzo opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R_{30}$  según se define previamente;

entendiéndose que las fórmulas (V) y (V') comprenden al menos un grupo sulfonato  $(O)_2S(O^-)-, M^+$  o un grupo carboxilato  $(O)C(O^-)-, M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;

como ejemplos de tintes de fórmula (V), se pueden mencionar: Acid Brown 13 y Acid Orange 3; como ejemplos de tintes de fórmula (V'), se pueden mencionar: Acid Yellow 1, sal sódica de ácido 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfónico, ácido 2-piperidino-5-nitrobenzenosulfónico, ácido 2-(4'-N,N(2"-hidroxietil)amino-2'-nitro)anilinoetanosulfónico y ácido 4-β-hidroxietilamino-3-nitrobenzenosulfónico;

d) los tintes de triarilmetano de fórmula (VI):



fórmula (VI) en la que:

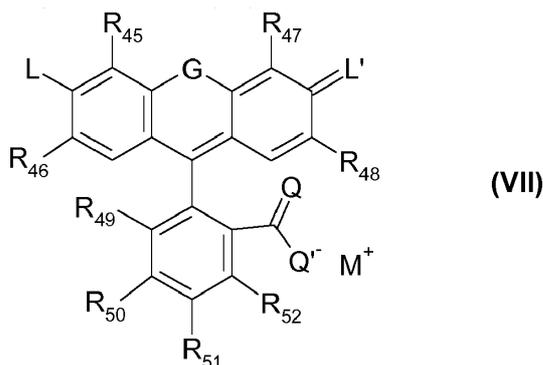
- $R_{33}, R_{34}, R_{35}$  y  $R_{36}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de alquilo, arilo opcionalmente sustituido y arilalquilo opcionalmente sustituido; particularmente un grupo alquilo y bencilo opcionalmente sustituido con un grupo  $(O)_mS(O^-)-, M^+$  con  $M^+$  y  $m$  según se definen previamente;
- $R_{37}, R_{38}, R_{39}, R_{40}, R_{41}, R_{42}, R_{43}$  y  $R_{44}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:
  - alquilo;

- alcoxi, alquiltio;
  - (di)(alquil)amino;
  - hidroxilo, mercapto;
  - nitro, nitroso;
- 5
- $R^{\circ}-C(X)-X'$ -,  $R^{\circ}-X'-C(X)$ -,  $R^{\circ}-X'-C(X)-X''$ -, representando  $R^{\circ}$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo; representando  $X$ ,  $X'$  y  $X''$ , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o azufre, o NR, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;
  - $(O)_2S(O)^-$ -,  $M^+$ , representando  $M^+$  un átomo de hidrógeno o un ion conjugado catiónico;
  - $(O)CO^-$ -,  $M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;
- 10
- o alternativamente, dos grupos  $R_{41}$  contiguos con  $R_{42}$  o  $R_{42}$  con  $R_{43}$  o  $R_{43}$  con  $R_{44}$  forman juntos un grupo benzo condensado: I'; con I' opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos de i) nitro; ii) nitroso; iii)  $(O)_2S(O)^-$ -,  $M^+$ ; iv) hidroxilo; v) mercapto; vi) (di)(alquil)amino; vii)  $R^{\circ}-C(X)-X'$ ;-; viii)  $R^{\circ}-X'-C(X)$ - y ix)  $R^{\circ}-X'-C(X)-X''$ -; con  $M^+$ ,  $R^{\circ}$ ,  $X$ ,  $X'$  y  $X''$  según se definen previamente;
- 15
- particularmente, de  $R_{37}$  a  $R_{40}$  representan un átomo de hidrógeno, y de  $R_{41}$  a  $R_{44}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo o  $(O)_2S(O)^-$ -,  $M^+$ ; y, cuando  $R_{43}$  con  $R_{44}$  forman juntos un grupo benzo, preferentemente está sustituido con un grupo  $(O)_2S(O)^-$ ;

entendiéndose que al menos uno de los anillos G, H, I o I' comprende al menos un grupo sulfonato  $(O)_2S(O)^-$ -,  $M^+$  o carboxilato  $(O)C(O)^-$ -,  $M^+$  según se define previamente;

- 20 como ejemplos de tintes de fórmula (VI), se pueden mencionar: Acid Blue 1; Acid Blue 3; Acid Blue 7, Acid Blue 9; Acid Violet 49 y Acid Green 50;

e) los tintes basados en xanteno de fórmula (VII):



fórmula (VII) en la que:

- 25
- $R_{45}$ ,  $R_{46}$ ,  $R_{47}$  y  $R_{48}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno;
  - $R_{49}$ ,  $R_{50}$ ,  $R_{51}$  y  $R_{52}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo elegido de:
- 30
- alquilo;
  - alcoxi, alquiltio;

- hidroxilo, mercapto;
- nitro, nitroso;
- $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$ , representando  $M^+$  un átomo de hidrógeno o un ion conjugado catiónico;
- $(O)CO^-$ ,  $M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;

5 particularmente,  $R_{53}$ ,  $R_{54}$ ,  $R_{55}$  y  $R_{48}$  representan un átomo de hidrógeno o halógeno;

▪ G representa un átomo de oxígeno o azufre o un grupo  $NR_e$  con  $R_e$  según se define previamente; particularmente, G representa un átomo de oxígeno;

10 ▪ L representa un alcóxido  $O^-$ ,  $M^+$ ; un tioalcóxido  $S^-$ ,  $M^+$  o un grupo  $NR_f$ , representando  $R_f$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y  $M^+$  según se define previamente;  $M^+$  es particularmente sodio;

15 ▪ L' representa un átomo de oxígeno o azufre o un grupo amonio:  $N^+R_fR_g$ , representando  $R_f$  y  $R_g$ , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o uno arilo opcionalmente sustituido; L' representa particularmente un átomo de oxígeno o un grupo fenilamino opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o  $(O)_mS(O)^-$ ,  $M^+$  con m y  $M^+$  según se definen previamente;

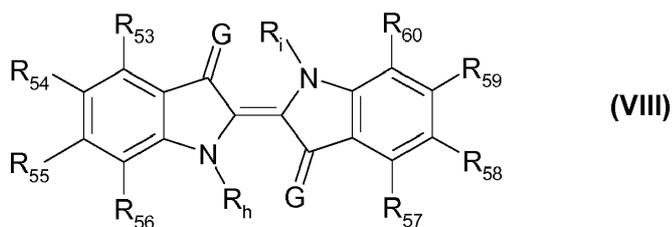
20 ▪ Q y Q', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o azufre; particularmente Q y Q' representan un átomo de oxígeno;

▪  $M^+$  es según se define previamente;

entendiéndose que la fórmula (VII) comprende al menos un grupo sulfonato  $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  o un grupo carboxilato  $(O)C(O)^-$ ,  $M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;

25 como ejemplos de tintes de fórmula (VII), se pueden mencionar: Acid Yellow 73; Acid Red 51; Acid Red 87; Acid Red 92; Acid Red 95 y Acid Violet 9;

f) los tintes basados en indol de fórmula (VIII):



▪  $R_{53}$ ,  $R_{54}$ ,  $R_{55}$ ,  $R_{56}$ ,  $R_{57}$ ,  $R_{58}$ ,  $R_{59}$  y  $R_{60}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:

- 30
- alquilo;
  - alcoxi, alquiltio;
  - hidroxilo, mercapto;
  - nitro, nitroso;
- 35
- $R^\circ-C(X)-X'$ ,  $R^\circ-X'-C(X)$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-X''$ -, representando  $R^\circ$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo; representando X, X' y X'', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o azufre, o NR, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;
  - $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;

- (O)CO<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;

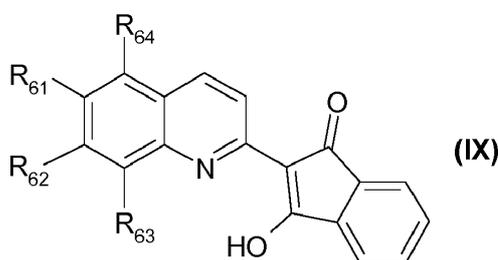
▪ G representa un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR<sub>e</sub> con R<sub>e</sub> según se define previamente; particularmente G representa un átomo de oxígeno;

5                   ▪ R<sub>i</sub> y R<sub>n</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;

entendiéndose que la fórmula (VIII) comprende al menos un grupo sulfonato (O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>), M<sup>+</sup> o un grupo carboxilato (O)C(O<sup>-</sup>), M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;

como ejemplos de tintes de fórmula (VIII), se puede mencionar la sal amónica derivada de: Acid Blue 74;

10           g) los tintes basados en quinolina de fórmula (IX):



▪ R<sub>61</sub> representa un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo alquilo;

15                   ▪ R<sub>62</sub>, R<sub>63</sub> y R<sub>64</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo (O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>), M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;

▪ o alternativamente, R<sub>61</sub> con R<sub>62</sub>, o R<sub>61</sub> con R<sub>64</sub>, forman juntos un grupo benzo opcionalmente sustituido con uno o más grupos (O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>), M<sup>+</sup> representando M<sup>+</sup> un átomo de hidrógeno o un ion conjugado catiónico;

20                   entendiéndose que la fórmula (IX) comprende al menos un grupo sulfonato (O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>), M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;

como ejemplos de tintes de fórmula (IX), se pueden mencionar: Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 y Acid Yellow 5.

25                   Más particularmente, los tintes directos aniónicos que son útiles en la invención se pueden elegir de los siguientes tintes:

(C.I. 45380)	Acid Red 87 perteneciente a la fórmula (VII)
(C.I. 10316)	sales de ácido 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfónico pertenecientes a la fórmula (V')
(C.I. 10383)	Acid Orange 3 perteneciente a la fórmula (V)
(C.I. 13015)	Acid Yellow 9 / Food Yellow 2 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 14780)	/ Direct Red 45 / Food Red 13 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 13711)	Acid Black 52 perteneciente a la fórmula (II)
(C.I. 13065)	Acid Yellow 36 perteneciente a la fórmula (II)
(C.I. 14700)	sal de ácido 1-hidroxí-2-(2',4'-xilil-5-sulfonatoazo)naftaleno-4-sulfónico / Food Red 1 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 14720)	Acid Red 14 / Food Red 3 / Mordant Blue 79 pertenecientes a la fórmula (II)
(C. I. 14805)	sal de ácido 4-hidroxí-3-[(2-metoxí-5-nitrofenil)diaza]-6-(fenilamino)naftaleno-2-sulfónico / Acid Brown 4 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 15510)	Acid Orange 7 / Pigment Orange 17 / Solvent Orange 49 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 15985)	Food Yellow 3 / Pigment Yellow 104 pertenecientes a la fórmula (II)

ES 2 738 540 T3

(C.I. 16185)	Acid Red 27 / Food Red 9 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 16230)	Acid Orange 10 / Food Orange 4 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 16250)	Acid Red 44 perteneciente a la fórmula (II)
(C.I. 17200)	Acid Red 33 / Food Red 12 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 15685)	Acid Red 184 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 19125)	Acid Violet 3 perteneciente a la fórmula (II)
(C.I. 18055)	sal de ácido 1-hidroxi-2-(4'-acetamidofenilazo)-8-acetamidonaftaleno-3,6-disulfónico / Acid Violet 7 / Food Red 11 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 18130)	Acid Red 135 perteneciente a la fórmula (II)
(C.I. 19130)	Acid Yellow 27 perteneciente a la fórmula (III)
(C.I. 19140)	Acid Yellow 23 / Food Yellow 4 pertenecientes a la fórmula (III)
(C.I. 20170)	4'-(sulfonato-2",4"-dimetil)bis(2,6-fenilazo)-1,3-dihidroxibenceno / Acid Orange 24 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 20470)	sal de ácido 1-amino-2-(4'-nitrofenilazo)-7-fenilazo-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico / Acid Black 1 (II)
(C.I. 23266)	(4-((4-metilfenil)sulfonilo)fenilazo)-2,2'-dimetil-4-((2-hidroxi-5,8-disulfonato)naftilazo)bifenilo / Acid Red 111 pertenecientes a la fórmula (II')
(C.I. 27755)	Food Black 2 perteneciente a la fórmula (II)
(C.I. 25440)	1-(4'-sulfonatofenilazo)-4-((2"-hidroxi-3"-acetilamino-6",8"-disulfonato)naftilazo)-6-sulfonato-naftaleno (sal tetrasódica) / Food Black 1 pertenecientes a la fórmula (II)
(C.I. 42090)	Acid Blue 9 perteneciente a la fórmula (VI)
(C.I. 60730)	Acid Violet 43 perteneciente a la fórmula (IV)
(C.I. 61570)	Acid Green 25 perteneciente a la fórmula (IV)
(C.I. 62045)	sal de ácido 1-amino-4-ciclohexilamino-9,10-antraquinona-2-sulfónico / Acid Blue 62 pertenecientes a la fórmula (IV)
(C.I. 62105)	Acid Blue 78 perteneciente a la fórmula (IV)
(C.I. 14710)	sal de ácido 4-hidroxi-3-((2-metoxifenil)azo)-1-naftalenosulfónico / Acid Red 4 pertenecientes a la fórmula (II)
	ácido 2-piperidino-5-nitrobencenosulfónico perteneciente a la fórmula (V')
	ácido 2-(4'-N,N-(2"-hidroxietil)amino-2'-nitro)anilinoetanosulfónico perteneciente a la fórmula (V')
	ácido 4-β-hidroxietilamino-3-nitrobencenosulfónico perteneciente a la fórmula (V')
(C.I. 42640)	Acid Violet 49 perteneciente a la fórmula (VI)
(C.I. 42080)	Acid Blue 7 perteneciente a la fórmula (VI)
(C.I. 58005)	sales amónicas de 1,2-dihidroxi-3-sulfoantraquinona / Mordant Red 3 pertenecientes a la fórmula (IV)
(C.I. 62055)	sal de ácido 1-amino-9,10-dihidro-9,10-dioxo-4-(fenilamino)-2-antracenesulfónico / Acid Blue 25 pertenecientes a la fórmula (IV)
(C.I. 14710)	sal de ácido 4-hidroxi-3-((2-metoxifenil)azo)-1-naftalenosulfónico / Acid Red 4 pertenecientes a la fórmula (II)

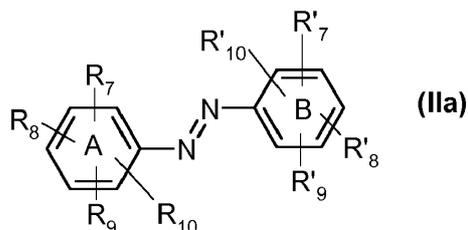
La mayoría de estos tintes se describen en particular en the *Colour Index* publicado por The Society of Dyers and Colourists, P.O. Box 244, Perkin House, 82 Grattan Road, Bradford, Yorkshire, BD1 2JBN Inglaterra.

- 5 Los tintes aniónicos que se prefieren lo más particularmente son los tintes indicados en the *Colour Index* bajo el código C.I. 58005 (sal monosódica de ácido 1,2-dihidroxi-9,10-antraquinona-3-sulfónico), C.I. 60730 (sal monosódica de ácido 2-[(9,10-dihidro-4-hidroxi-9,10-dioxo-1-antracenoil)amino]-5-metilsulfónico), C.I. 15510 (sal monosódica de ácido 4-[(2-hidroxi-1-naftil)azo]bencenosulfónico), C.I. 15985 (sal disódica de ácido 6-hidroxi-5-[(4-sulfofenil)azo]-2-naftalenosulfónico), C.I. 17200 (sal disódica de ácido 5-amino-4-hidroxi-3-(fenilazo)-2,7-naftalenodisulfónico), C.I. 20470 (sal disódica de ácido 1-amino-2-(4'-nitrofenilazo)-7-fenilazo-8-hidroxi-3,6-naftalenodisulfónico), C.I. 42090 (sal disódica de hidróxido de N-etil-N-[4-[[4-[etil[3-sulfofenil]metil]amino]fenil](2-sulfofenil)metileno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-3-sulfobencenometanamino, sal interna), C.I. 61570 (sal disódica de ácido 2,2'-[(9,10-dihidro-9,10-dioxo-
- 10

1,4-antracenediil)diimino]bis[5-metil]bencenosulfónico). También es posible usar compuestos correspondientes a las formas mesómeras o tautómeras de estructuras (II) a (IX).

5 Más preferentemente, los tintes aniónicos de fórmula (I) según la invención se eligen de los de fórmulas (II), (III) y (IV).

Según una realización particular de la invención, los tintes directos de la invención se eligen de (IIa), (IIIa) y (IVa) posteriores:



10

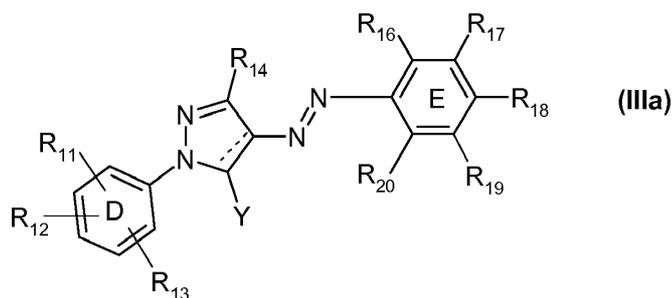
fórmula (IIa) en la que:

15 ▪ R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R'<sub>9</sub> y R'<sub>10</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:

- hidroxilo,
- nitro, nitroso;
- (di)(alquil)amino;
- (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, representando M<sup>+</sup> un átomo de hidrógeno o un ion conjugado catiónico según se define previamente; y
- Ar-N=N-, representando Ar un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferentemente un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>;
- o alternativamente dos grupos R<sub>7</sub> contiguos con R<sub>8</sub> o R<sub>8</sub> con R<sub>9</sub> o R<sub>9</sub> con R<sub>10</sub> forman juntos un grupo benzo condensado A'; y R'<sub>7</sub> con R'<sub>8</sub> o R'<sub>8</sub> con R'<sub>9</sub> o R'<sub>9</sub> con R'<sub>10</sub> forman juntos un grupo benzo condensado B'; con A' y B' opcionalmente sustituidos con uno o más grupos elegidos de a) (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>; b) hidroxilo; c) Ar-N=N-; con M<sup>+</sup> y Ar según se definen previamente;

20

25



fórmula (IIIa) en la que:

30

▪ R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo alquilo o -(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;

35

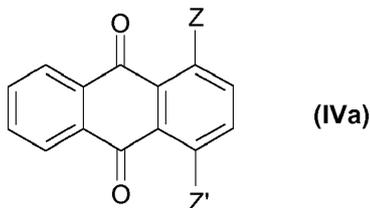
▪ R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo -C(O)O<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;

▪ R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o hidroxilo o (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> con M<sup>+</sup> según se define previamente;

▪ Y representa bien un grupo hidroxilo o bien un grupo oxo;

▪ ---- representa un enlace sencillo cuando Y es un grupo oxo; y representa un doble enlace cuando Y representa un grupo hidroxilo;

5 entendiéndose que la fórmula (IIIa) comprende al menos un grupo sulfonato  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  en uno de los anillos D o E o carboxilato  $(O)C(O^-)$ -,  $M^+$ ;



10 fórmula (IVa) en la que:

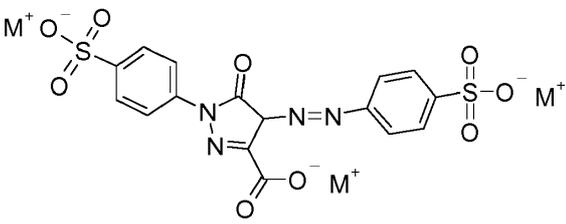
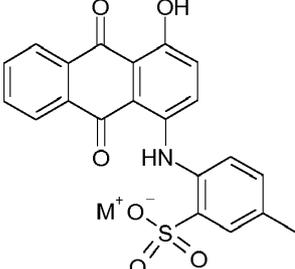
15 ▪ Z' representa un grupo  $NR_{28}R_{29}$ , representando  $R_{28}$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y representando  $R_{29}$  un grupo arilo opcionalmente sustituido particularmente con uno o más grupos elegidos de i) alquilo tal como metilo y ii)  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  con  $M^+$  según se define previamente;

▪ Z representa un grupo elegido de hidroxilo y  $NR'_{28}R'_{29}$ , representando  $R'_{28}$  y  $R'_{29}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, los mismos átomos o grupos que  $R_{28}$  y  $R_{29}$  según se definen previamente;

20 entendiéndose que la fórmula (IVa) comprende al menos un grupo sulfonato  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  ;

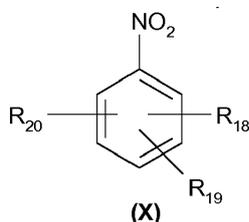
ejemplos que se pueden mencionar incluyen los siguientes tintes aniónicos:

Nombre comercial	Estructura correspondiente
Acid Orange 7	<p>(perteneciente a las fórmulas (II) y (IIa))</p>
Acid Black 1	<p>(perteneciente a las fórmulas (II) y (IIa))</p>
Acid Red 18	<p>(perteneciente a las fórmulas (II) y (IIa))</p>

Nombre comercial	Estructura correspondiente
Acid Yellow 23	 <p>(pertenece a las fórmulas (III) y (IIIa))</p>
Acid Violet 43	 <p>(pertenece a las fórmulas (IV) y (IVa))</p>

siendo  $M^+$ , que pueden ser idénticos o diferentes, un ion conjugado catiónico según se define previamente.

- 5 Según una realización particular de la invención, los tintes directos son tintes basados en benceno que habitualmente son neutros. Más preferentemente, los tintes directos basados en benceno de la invención se eligen de los compuestos de fórmula (X) posterior:



- 10 fórmula (X) en la que:

-  $R_{18}$  representa un radical amino; un radical amino monosustituido o disustituido con un alquilo  $C_1-C_4$ , monohidroxi-alquilo  $C_1-C_4$ , polihidroxi-alquilo  $C_2-C_4$ , aminoalquilo  $C_1-C_4$ , mono-alquil( $C_1-C_4$ )-amino-alquilo( $C_1-C_4$ ), di-alquil( $C_1-C_4$ )-amino-alquilo( $C_1-C_4$ ), ureidoalquilo  $C_1-C_4$ , arilo, arilo en el que anillo arílico está sustituido con uno o más radicales hidroxilo, carboxilo, amino o di-alquil( $C_1-C_4$ )-amino,

- 15 -  $R_{19}$  representa un átomo de hidrógeno; un radical amino; hidroxilo; alquilo  $C_1-C_4$ ; alcoxi  $C_1-C_4$ ; monohidroxi-alquilo  $C_1-C_4$ ; polihidroxi-alquilo  $C_2-C_4$ ; monohidroxi-alcoxi  $C_1-C_4$ ; polihidroxi-alcoxi  $C_2-C_4$ ; aminoalcoxi  $C_1-C_4$ ; un radical amino monosustituido o disustituido con un radical alquilo  $C_1-C_4$ , monohidroxi-alquilo  $C_1-C_4$ , polihidroxi-alquilo  $C_2-C_4$ , aminoalquilo  $C_1-C_4$ , mono-alquil( $C_1-C_4$ )-amino-alquilo( $C_1-C_4$ ), di-alquil( $C_1-C_4$ )-amino-alquilo( $C_1-C_4$ ), ureidoalquilo  $C_1-C_4$ , arilo, arilo en el que el anillo arílico está sustituido con uno o más radicales hidroxilo, carboxilo, amino o di-alquil( $C_1-C_4$ )-amino;

- 20 -  $R_{20}$  representa un átomo de hidrógeno o halógeno, un radical alquilo  $C_1-C_4$  o un grupo nitro.

- 25 Entre los tintes de nitrobenzenu de fórmula (X) anterior, se pueden mencionar lo más particularmente: 2-amino-4-metil-5-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzenu; 4-N-( $\beta$ -ureidoetil)aminonitrobenzenu; 4-(N-etil-N- $\beta$ -hidroxietil)amino-1-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzenu; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-metilnitrobenzenu; 5-cloro-3-N-(etil)amino-4-hidroxinitrobenzenu; 5-amino-3-cloro-4-hidroxinitrobenzenu; 2-N-( $\gamma$ -hidroxipropil)amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzenu; 5-hidroxil-2-N-( $\gamma$ -hidroxipropil)aminonitrobenzenu; 1,3-bis( $\beta$ -hidroxietil)amino-4-cloro-6-nitrobenzenu; 2,4-diaminonitrobenzenu; 3,4-diaminonitrobenzenu; 2,5-diaminonitrobenzenu; 3-amino-4-

5 hidroxinitrobenzoceno; 4-amino-3-hidroxinitrobenzoceno; 5-amino-2-hidroxinitrobenzoceno; 2-amino-5-hidroxinitrobenzoceno; 4-amino-3-hidroxinitrobenzoceno; 5-amino-2-hidroxinitrobenzoceno; 2-amino-3-hidroxinitrobenzoceno; 2-amino-5-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2,5-N,N'-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-5-N-(metil)aminonitrobenzoceno; 2-N-(metil)amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-N-(metil)amino-5-(N-metil-N- $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2,5-N,N'-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-hidroxinitrobenzoceno; 3-metoxi-4-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-N-(metil)amino-4- $\beta$ -hidroxietiloxinitrobenzoceno; 2-amino-3-metilnitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-aminonitrobenzoceno; 2-amino-4-cloro-5-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-4-metil-5-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-4-metil-5-N-(metil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-metoxinitrobenzoceno; 2-amino-5- $\beta$ -hidroxietiloxinitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 3-amino-4-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 3- $\beta$ -hidroxietiloxi-4-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-N-(metil)amino-4- $\beta$ , $\gamma$ -dihidroxiopropiloxinitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5- $\beta$ -hidroxietiloxinitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5- $\beta$ , $\gamma$ -dihidroxiopropiloxinitrobenzoceno; 2-hidroxi-4-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-N-(metil)amino-4-metil-5-aminonitrobenzoceno; 2-amino-4-isopropil-5-N-(metil)aminonitrobenzoceno; 2-N-(metil)amino-5-(N-metil-N- $\beta$ , $\gamma$ -dihidroxiopropil)aminonitrobenzoceno; 3-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-4-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-4-metil-5-N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihidroxiopropil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-4-metil-5-hidroxinitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-4-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-5-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5-metoxinitrobenzoceno; 2-N-(metil)amino-5-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4-N,N-(dimetil)aminonitrobenzoceno; 3-amino-4-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-4-metil-5-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 3- $\beta$ -aminoetiloxi-4-aminonitrobenzoceno; 2-N-(metil)amino-5-(N- $\delta$ -amino-n-butil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\gamma$ -amino-n-propil)amino-5-N,N-(dimetil)aminonitrobenzoceno; 3-metoxi-4-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5-aminonitrobenzoceno; 2-amino-4-cloro-5-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4-metoxinitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4- $\beta$ -hidroxietiloxinitrobenzoceno; 3- $\beta$ -hidroxietiloxi-4-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-5-aminoetiloxinitrobenzoceno; 3-hidroxi-4-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5- $\beta$ -hidroxietiloxinitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4-hidroxinitrobenzoceno; 2-[2-hidroxi-3-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-6-nitro]benciloxi]etilamina y 2-[2-hidroxi-3-N-( $\beta$ -hidroxipropil)amino-6-nitro]benciloxi]etilamina.

30 Entre los tintes de nitrobenzoceno de fórmula (X) anterior, los siguientes son los que se prefieren más particularmente: 2-amino-4-metil-5-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 4-N-( $\beta$ -ureidoetil)aminonitrobenzoceno; 4-(N-etil-N- $\beta$ -hidroxietil)amino-1-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-metilnitrobenzoceno; 5-cloro-3-N-(etil)amino-4-hidroxinitrobenzoceno; 5-amino-3-cloro-4-hidroxinitrobenzoceno; 2-N-( $\gamma$ -hidroxipropil)amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 5-hidroxi-2-N-( $\gamma$ -hidroxipropil)aminonitrobenzoceno; 1,3-bis( $\beta$ -hidroxietil)amino-4-cloro-6-nitrobenzoceno; 3,4-diaminonitrobenzoceno; 2-amino-5-hidroxinitrobenzoceno; 2-amino-3-hidroxinitrobenzoceno; 2-amino-5-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-hidroxinitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-aminonitrobenzoceno; 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4-metoxinitrobenzoceno; y 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5- $\beta$ -hidroxietiloxinitrobenzoceno.

Según una realización particular, el tinte o los tintes directos se eligen de porfirinas y ftalocianinas, solas o como mezclas.

45 Según una realización particular, el tinte o los tintes directos de la invención son catiónicos.

50 Ejemplos de tintes directos adecuados que se pueden mencionar incluyen tintes directos azoicos; tintes de (poli)metino tales como cianinas, hemicianinas y tintes de estirilo; tintes de carbonilo; tintes de azina; tintes de nitro(hetero)arilo; tintes de tri(hetero)arilmetano; tintes de porfirina; tintes de ftalocianina y tintes directos naturales, solos o como mezclas.

Preferentemente, el tinte o los tintes directos contienen al menos un cromóforo catiónico cuaternizado o al menos un cromóforo que soporta un grupo catiónico cuaternizado o cuaternizable.

55 Según una realización específica de la invención, los tintes directos comprenden al menos un cromóforo catiónico cuaternizado.

60 Se pueden mencionar en particular, para los tintes azoicos catiónicos, los que resulten de tintes catiónicos descritos en the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Dyes, Azo", J. Wiley & Sons, actualizada el 19 de abril de 2010.

También se pueden mencionar, entre los tintes azoicos que se pueden usar según la invención, los tintes azoicos catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP 714 954.

65 Según una realización preferida de la invención, el tinte o los tintes directos se eligen de tintes catiónicos conocidos como "tintes básicos".

Se pueden mencionar, entre los tintes azoicos descritos en the Colour Index International, 3ª edición, en particular los siguientes compuestos: Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Yellow 57, Basic Brown 16 y Basic Brown 17.

- 5 Entre los tintes de quinona catiónicos, son adecuados los mencionados en el susodicho Colour Index International y, entre estos, se pueden mencionar, entre otros, los siguientes tintes: Basic Blue 22 y Basic Blue 99.

Entre los tintes de azina que son adecuados, se pueden mencionar los listados en the Colour Index International, por ejemplo los siguientes tintes: Basic Blue 17, Basic Red 2.

- 10 Entre los tintes de triarilmetano catiónicos que se pueden usar según la invención, se pueden mencionar, además de los listados en the Colour Index, los siguientes tintes: Basic Green 1, Basic Violet 3, Basic Violet 14, Basic Blue 7 y Basic Blue 26.

- 15 También se pueden mencionar los tintes catiónicos descritos en los documentos US 5 888 252, EP 1 133 975, WO 03/029 359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714 954. También se pueden mencionar los listados en la enciclopedia "The Chemistry of Synthetic Dyes" de K. Venkataraman, 1952, Academic Press, vol. 1 a 7, en the "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", en el capítulo "Dyes and Dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, y en diversos capítulos de "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 7ª edición, Wiley and Sons.

- 20 Preferiblemente, los tintes directos catiónicos se eligen de los que resultan de tintes de tipo azoico y de hidrazono.

- Según una realización específica, los tintes directos son tintes azoicos catiónicos, descritos en los documentos EP 25 850 636, FR 2 788 433, EP 920 856, WO 99/48465, FR 2 757 385, EP 850 637, EP 918 053, WO 97/44004, FR 2 570 946, FR 2 285 851, DE 2 538 363, FR 2 189 006, FR 1 560 664, FR 1 540 423, FR 1 567 219, FR 1 516 943, FR 1 221 122, DE 4 220 388, DE 4 137 005, WO 01/66646, US 5 708 151, WO 95/01772, WO 515 144, GB 1 195 386, US 3 524 842, US 5 879 413, EP 1 062 940, EP 1 133 976, GB 738 585, DE 2 527 638, FR 2 275 462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52; Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202; Ann. Chim. (Roma) (1975), 65(5-6), 305-14; J. Chinese Chem. Soc. (Taipei) (1998), 45(1), 209-211; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7; Chim. Ind. (Milán) (1974), 56(9), 600-3; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79; y Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.

- 35 Preferiblemente, el tinte o los tintes directos catiónicos comprenden un grupo amonio cuaternario; más preferentemente, la carga catiónica es endocíclica.

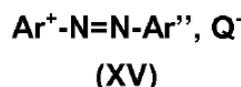
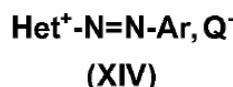
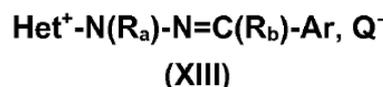
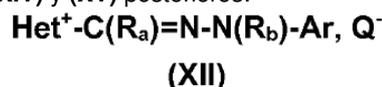
Estos radicales catiónicos son, por ejemplo, un radical catiónico:

- que soporta una carga de (di/tri)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amonio exocíclica, o

- 40 - que soporta una carga endocíclica, tal como que comprende un grupo heteroarilo catiónico elegido de: acridinio, bencimidazolio, benzobistriazolío, benzopirazolio, benzopiridazolinio, benzoquinolio, benzotiazolio, benzotriazolío, benzoxazolío, biperidinio, bis-tetrazolio, dihidrotiazolio, imidazopiridinio, imidazolío, indolio, isoquinolio, naftoimidazolío, naftoxazolío, naftopirazolio, oxadiazolio, oxazolío, oxazolopiridinio, oxonio, fenazolinio, fenoxazolío, pirazinio, pirazolío, pirazolotriazolío, piridinio, piridinoimidazolío, pirrolio, pirilío, quinolio, tetrazolio, tiadiazolio, tiazolio, tiazolopiridinio, tiazolimidazolío, tiopirilío, triazolío o xantilio.

45

Se pueden mencionar los tintes catiónicos de hidrazono de fórmulas (XII) y (XIII), y los tintes catiónicos azoicos de fórmulas (XIV) y (XV) posteriores:

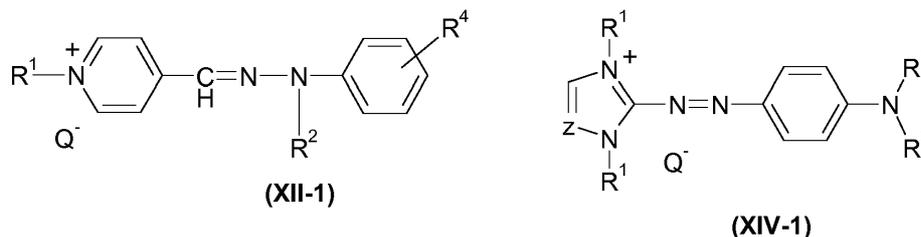


fórmulas (XII) a (XV) en las que:

- 50 • **Het**<sup>+</sup> representa un radical heteroarilo catiónico, que soporta preferentemente una carga catiónica endocíclica, tal como imidazolío, indolio o piridinio, opcionalmente sustituido, preferentemente con al menos un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) tal como metilo;

- **Ar<sup>+</sup>** representa un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que soporta una carga catiónica exocíclica, preferentemente amonio, particularmente tri-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amonio tal como trimetilamonio;
- **Ar** representa un grupo arilo, especialmente fenilo, que está opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos donantes de electrones tales como i) alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituido, iii) (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino opcionalmente sustituido en el grupo o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) aril-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino, v) N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-N-aril-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino opcionalmente sustituido o alternativamente Ar representa un grupo julolidina;
- **Ar''** representa un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo o pirazolilo, que opcionalmente están sustituidos, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), hidroxilo, (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) o fenilo;
- **R<sub>a</sub>** y **R<sub>b</sub>**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), que opcionalmente está sustituido, preferentemente con un grupo hidroxilo;
- o también el sustituyente R<sub>a</sub> con un sustituyente de Het<sup>+</sup> y/o R<sub>b</sub> con un sustituyente de Ar forman, junto con los átomos que los soportan, un (hetero)cicloalquilo; en particular, R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;
- **Q<sup>-</sup>** representa un ion conjugado orgánico o mineral, tal como un haluro o un alquilsulfato.

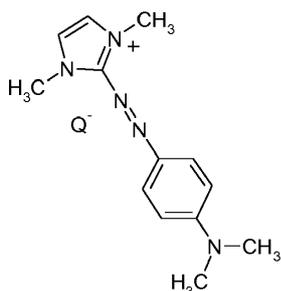
En particular, se pueden mencionar los tintes directos azoicos y de hidrazono que soportan una carga catiónica endocíclica de fórmulas (XII) a (XV) según se definen previamente; más particularmente los tintes directos catiónicos de fórmulas (XII) a (XV) que soportan una carga catiónica endocíclica, descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP 714 954; preferentemente los siguientes tintes directos:



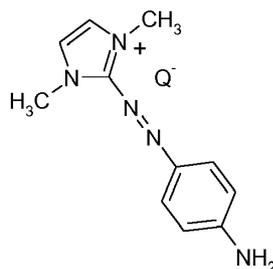
fórmulas (XII-1) y (XIV-1) en las que:

- **R<sup>1</sup>** representa un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) tal como metilo;
- **R<sup>2</sup>** y **R<sup>3</sup>**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), tal como metilo; y
- **R<sup>4</sup>** representa un átomo de hidrógeno o un grupo donante de electrones tal como alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituido, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituido, o (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino opcionalmente sustituido en el grupo o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo; particularmente, **R<sup>4</sup>** es un átomo de hidrógeno,
- **Z** representa un grupo CH o un átomo de nitrógeno, preferentemente CH,
- **Q<sup>-</sup>** es un ion conjugado aniónico según se define anteriormente, en particular un haluro, tal como cloruro, o un alquilsulfato, tal como metilsulfato o mesitilo.

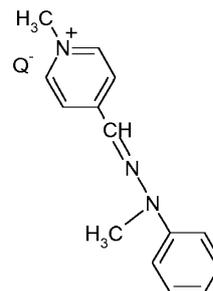
Particularmente, los tintes de fórmulas (XII-1) y (XIV-1) se eligen de Basic Red 51, Basic Yellow 87 y Basic Orange 31 o sus derivados:



Basic Red 51



Basic Orange 31



Basic Yellow 87,

5 siendo Q' un ion conjugado aniónico según se define anteriormente, en particular un haluro, tal como cloruro, o un alquilsulfato, tal como metilsulfato o mesitilo.

Según una realización específica de la invención, los tintes directos son fluorescentes, es decir comprenden al menos un cromóforo fluorescente según se define anteriormente.

10 Se pueden mencionar, como tintes fluorescentes, los radicales resultantes de los siguientes tintes: acridinas, acridonas, benzantronas, bencimidazoles, bencimidazolonas, bencindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, cumarinas, difluoro{2-[(2H-pirrol-2-iliden-kN)metil]-1H-pirrolato-kN}boronas (BODIPY®), dicetopirrolpirroles, fluorindinas, (poli)metinos (en particular cianinas y estililos/hemicianinas), naftalimidias, naftanilidas, naftilaminas (tales como dansilos), oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perinonas, perilenos, polienos/carotenoides, escuaranos, estilbenos y xantenos.

También se pueden mencionar los tintes fluorescentes descritos en los documentos EP 1 133 975, WO 03/029 359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714 954 y los listados en la enciclopedia "The Chemistry of Synthetic Dyes" de K. Venkataraman, 1952, Academic Press, vol. 1 a 7, en the "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", en el capítulo "Dyes and Dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, y en diversos capítulos de "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 7ª edición, Wiley and Sons, y en el libro de texto - "A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies", 10ª Ed., Molecular Probes/Invitrogen - Oregon 2005, que circula en Internet o en las ediciones impresas precedentes.

25 Según una variante preferida de la invención, el tinte o los tintes fluorescentes son catiónicos y comprenden al menos un radical amonio cuaternario, tal como los de fórmula (XV) posterior:



(XV)

fórmula (XV) en la que:

35 • **W<sup>+</sup>** representa un grupo heterocíclico o heteroarilo catiónico, particularmente que comprende un amonio cuaternario opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituidos especialmente con uno o más grupos hidroxilo;

40 • **Ar** representa un grupo arilo tal como fenilo o naftilo, opcionalmente sustituido preferentemente con i) uno o más átomos de halógeno tales como cloro o flúor; ii) uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y preferiblemente (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) tales como metilo; iii) uno o más grupos hidroxilo; iv) uno o más grupos alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) tales como metoxi; v) uno o más grupos hidroxil-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) tales como hidroxietilo, vi) uno o más grupos amino o (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino, preferiblemente con la parte alquímica C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> opcionalmente sustituida con uno o más hidroxilos, tales como (di)hidroxietilamino, vii) con uno o más grupos acilamino; viii) uno o más grupos heterocicloalquilo tales como piperacino, piperidilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros tal como pirrolidinilo, piridilo e imidazolinilo;

• **m'** representa un número entero entre 1 y 4 inclusive, y en particular m tiene el valor 1 o 2; más preferentemente 1;

45 • **R<sub>c</sub>** y **R<sub>d</sub>**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituido, preferentemente de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o alternativamente R<sub>c</sub> contiguo con W<sup>+</sup> y/o R<sub>d</sub> contiguo con Ar forman, con los átomos que los soportan, un (hetero)cicloalquilo; particularmente, R<sub>c</sub> es contiguo con W<sup>+</sup> y forman un (hetero)cicloalquilo tal como ciclohexilo;

- $Q^-$  es un ion conjugado aniónico orgánico o mineral según se define previamente.

Según una realización particular de la invención, los tintes directos son naturales.

5 Se pueden mencionar especialmente lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina y orceínas. También se pueden usar extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales y en particular cataplasmas o extractos basados en alheña.

10 El tinte o los tintes directos representan más particularmente de 0,001% a 10% en peso y preferiblemente de 0,005% a 6% en peso del peso total de la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado.

15 El artículo de envasado también puede contener al menos un tinte de oxidación elegido de bases de oxidación opcionalmente combinadas con al menos un acoplador. Más particularmente, las bases de oxidación se eligen de para-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y sus sales por adición.

20 El artículo también puede contener uno o más acopladores que se usan convencionalmente para teñir fibras queratínicas. Entre estos acopladores, se pueden mencionar especialmente meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores basados en naftaleno y acopladores heterocíclicos, y también sus sales por adición.

25 En general, las sales por adición de las bases de oxidación y de los acopladores que se pueden usar en el contexto de la invención se eligen en particular de sales por adición con un ácido tales como hidroclouros, hidrobromuros, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

Según una realización preferida, el tinte o los tintes directos se mezclan con el tinte o los tintes de oxidación en la misma cavidad.

30 Según otra variante, el tinte o los tintes directos están en el artículo de envasado separados del tinte o los tintes de oxidación por una o más solapas según se definen previamente que definen una cavidad en la que se alojan dicho tinte o tintes directos. Según una variante, el tinte o los tintes directos se encuentran mezclados con los agentes oxidantes químicos y separados de los tintes de oxidación por una solapa.

35 Cuando están presentes, el tinte o los tintes de oxidación representan más particularmente de 0,001% a 10% en peso con relación al peso total y preferiblemente de 0,005% a 6% en peso con relación al peso total de la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado.

### ***iii) agente oxidante:***

40 El artículo de envasado de la invención puede comprender uno o más agentes oxidantes anhidros iii), preferiblemente en forma de polvo o pasta.

45 Más particularmente, el agente o los agentes oxidantes químicos anhidros iii) se eligen de sales peroxigenadas, por ejemplo persulfatos, perboratos, perácidos y sus precursores, percarbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como peróxido de carbonato sódico también conocido como percarbonato sódico y perácidos y sus precursores; sales peroxigenadas, por ejemplo persulfatos, perboratos, perácidos y sus precursores, percarbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos tales como peróxido de carbonato sódico también conocido como percarbonato sódico y perácidos y sus precursores: bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, agentes oxidantes químicos sólidos generadores de peróxido de hidrógeno tales como peróxido de urea y complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno, especialmente los que comprenden un monómero vinílico heterocíclico tales como complejos de polivinilpirrolidona/ $H_2O_2$ , en particular en forma de polvos; oxidasas que producen peróxido de hidrógeno en presencia de un sustrato adecuado (por ejemplo glucosa en el caso de la glucosa oxidasa o ácido úrico con uricasa).

50 Según una realización particular, el agente oxidante químico iii) se elige de complejos de peróxido de hidrógeno y de un polímero que contiene como monómero al menos un monómero vinílico heterocíclico.

55 Más particularmente, el monómero vinílico heterocíclico se elige de monómeros que comprenden un heterociclo de 4 a 6 miembros, opcionalmente condensado a un anillo bencénico y que comprende opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos endocíclicos idénticos o diferentes; siendo el número de heteroátomos endocíclicos menor que el número de miembros de anillo del heterociclo. Preferiblemente, el número de heteroátomos endocíclicos es 1 o 2.

60

Más particularmente, el heteroátomo o los heteroátomos se eligen de azufre, oxígeno y nitrógeno, preferiblemente de nitrógeno y oxígeno. Según una realización aún más ventajosa de la invención, el monómero comprende al menos un átomo de nitrógeno endocíclico.

- 5 El heterociclo vinílico puede estar sustituido opcionalmente con uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

Preferiblemente, el monómero heterocíclico se elige de monómeros *N*-vinílicos.

- 10 Entre los monómeros que se pueden prever, se pueden mencionar los siguientes monómeros opcionalmente sustituidos: *N*-vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, *N*-vinilpiperidona, *N*-vinil-3-morfolina, *N*-vinil-4-oxazolinona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilquinolina, 1-vinilimidazol y 1-vinilcarbazol. Preferiblemente, el monómero es *N*-vinilpirrolidona opcionalmente sustituida.

- 15 Según una realización particularmente ventajosa de la invención, el polímero es un homopolímero.

Sin embargo, no se excluye el uso de una copolímero. En este caso el comonómero o los comonómeros se eligen de acetato de vinilo, ácidos (met)acrílicos, (met)acrilamidas y ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácido (met)acrílico, que pueden estar sustituidos o no sustituidos.

- 20 Preferiblemente, el polímero que participa en este complejo es hidrosoluble. Puede tener pesos moleculares medios variables, preferiblemente entre 10<sup>3</sup> y 3×10<sup>6</sup> g/mol y preferiblemente entre 10<sup>3</sup> y 2×10<sup>6</sup> g/mol. También es posible usar mezclas de estos polímeros.

- 25 Ventajosamente, dicho complejo comprende de 10% a 30% en peso, más particularmente de 13% a 25% en peso y preferiblemente de 18% a 22% en peso de peróxido de hidrógeno con relación al peso total del complejo.

Según una variante aún más ventajosa de la invención, en este complejo, la relación molar entre el monómero o los monómeros vinílicos heterocíclicos y el peróxido de hidrógeno varía de 0,5 a 2 y preferiblemente de 0,5 a 1.

- 30 Este complejo está ventajosamente en la forma de un polvo sustancialmente anhidro.

- 35 Complejos de este tipo se describen especialmente en los documentos US 5 008 106, US 5 077 047, EP 832 846, EP 714 919, DE 4344131 y DE 195 45 380 y los otros complejos de polímero descritos en los documentos US 5 008 093, US 3 376 110 y US 5 183 901.

- 40 Ejemplos de complejos que se pueden mencionar incluyen productos tales como Peroxydone K-30, Peroxydone K-90 y Peroxydone XL-10 y también complejos formados con peróxido de hidrógeno y uno de los siguientes polímeros tales como Plasdone K-17, Plasdone K-25, Plasdone K-29/32, Plasdone K-90, Polyplasdone INF-10, Polyplasdone XL-10, Polyplasdone XL, Plasdone S-630, Styleze 2000 Terpolymer y la serie de copolímeros Ganex, vendidos por la compañía ISP.

- 45 Según una realización particular de la invención, el artículo de envasado contiene uno o más agentes oxidantes químicos sólidos elegidos de a) peróxido de urea, b) complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno, elegidos de complejos de polivinilpirrolidona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; c) perboratos y d) percarbonatos; preferiblemente, el artículo de envasado contiene como agentes oxidantes químicos uno o más percarbonatos.

- 50 El artículo de envasado según la invención contiene ventajosamente de 0,1% a 70% en peso y preferiblemente de 1% a 55% en peso de agente oxidante químico con relación al peso total del artículo de envasado.

Según una variante, el artículo de envasado de la invención no comprende agente oxidante.

- 55 Según esta variante, si es necesario realizar la coloración en presencia de un agente oxidante, entonces el artículo de envasado bien se puede disolver en primer lugar en una composición acuosa a la que a continuación se añade al menos un agente oxidante químico, o disolver directamente en una composición oxidante que comprende al menos un agente oxidante químico. En este caso, el agente oxidante químico puede ser un agente oxidante químico tal como peróxido de hidrógeno.

- 60 El agente oxidante también se puede añadir a la composición acuosa en la forma de un artículo de envasado según se define previamente, pero que no contiene tintes directos.

### Otros ingredientes

El artículo de envasado puede contener otros ingredientes. El artículo de envasado puede contener iv) uno o más agentes alcalinos. El agente o los agentes alcalinos pueden estar en el artículo de envasado bien combinados con los tintes o bien separados de los tintes por una o más solapas según se definen previamente.

5 El agente o los agentes alcalinos se eligen más particularmente de silicatos y metasilicatos tales como metasilicatos de metales alcalinos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como litio, sodio, potasio, magnesio, calcio o bario, y sus mezclas.

10 Preferiblemente, el agente o los agentes alcalinos se eligen de silicatos, metasilicatos y carbonatos de metales alcalinos, sus mezclas.

La concentración de agentes alcalinos representa ventajosamente de 0,01% a 40% en peso y preferiblemente de 0,1% a 30% en peso con relación al peso total de la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado.

15 Según una realización particular de la invención, el artículo de envasado contiene v) una o más sales amónicas. La sal o las sales amónicas que pueden estar en el artículo de envasado bien están combinadas con el tinte o los tintes directos, o bien están separadas de los tintes por una o más solapas hidrosolubles según se definen previamente que definen una cavidad en la se alojan dicha sal o sales.

20 Según una variante particular, el artículo de envasado comprende una o más sales amónicas elegidas de haluros amónicos tales como cloruro amónico, sulfato amónico, fosfato amónico y nitrato amónico.

25 Según una realización aún más ventajosa de la invención, la sal amónica es cloruro amónico o sulfato amónico.

La concentración de sal o sales amónicas, si están presentes, está ventajosamente entre 0,01% y 40% en peso con relación al peso total de la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado, y preferiblemente de 0,1% a 30% en peso con relación al peso total de la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado.

30 Cuando la composición de tinte está en forma de pasta, también comprende vi) una o más sustancias grasas líquidas.

35 Para los propósitos de la presente invención, el término "líquido" significa cualquier compuesto que sea capaz de fluir a temperatura ambiente, generalmente entre 15°C y 40°C, y a presión atmosférica, bajo la acción de su propio peso.

40 Ejemplos de sustancias grasas líquidas que se pueden mencionar incluyen los polidecenos de fórmula  $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$  en la que n varía de 3 a 9 y preferiblemente de 3 a 7, ésteres y en particular ésteres de alcoholes grasos o de ácidos grasos, ésteres o diésteres sacarinos de ácidos grasos  $C_{12}$ - $C_{24}$ , ésteres cíclicos, éteres cíclicos, aceites silicónicos, aceites minerales, aceites vegetales o aceites animales, o sus mezclas.

45 Preferiblemente, la sustancia o las sustancias grasas se eligen de polidecenos de fórmula  $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$  en la que n varía de 3 a 9 y preferiblemente de 3 a 7, ésteres de alcoholes grasos o de ácidos grasos, vaselina líquida y parafina líquida, y sus mezclas.

Preferiblemente, uno o más aceites minerales pueden estar en el artículo de envasado, en particular combinados con el tinte o los tintes directos, por ejemplo parafina líquida o vaselina, preferiblemente vaselina.

50 En la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado, el contenido de sustancia o sustancias grasas líquidas, si están presentes, varía ventajosamente de 10% a 50% en peso con relación al peso de la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado, y preferiblemente de 20% a 50% en peso con relación al peso de la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado.

55 La composición anhidra según la invención en forma de pasta que comprende una sustancia grasa líquida se puede preparar ventajosamente al dispersar, bajo acción mecánica, todos los compuestos que estén en forma de polvo en la sustancia grasa líquida, en la que se han predispersado o premezclado los otros compuestos líquidos de la composición.

60 La pasta también se puede preparar mediante extrusión, al introducir las fases líquida y sólida de la composición en una extrusora y a continuación mezclarlas a una temperatura por debajo de 25°C usando un sistema de dos tornillos cogiratorios compuesto por elementos de transporte y combinación.

65 Según una realización particular, el artículo de envasado de la invención comprende vii) uno o más polímeros espesantes, estando posiblemente estos polímeros en dicho artículo bien con el tinte o los tintes directos o bien separados de los otros ingredientes por una o más solapas hidrosolubles según se definen previamente.

Ventajosamente, los polímeros espesantes se eligen de los siguientes polímeros:

- (a) polímeros anfífilicos iniónicos que comprenden al menos una cadena grasa y al menos una unidad hidrófila;
- 5 (b) polímeros anfífilicos aniónicos que comprenden al menos una unidad hidrófila y al menos una unidad de cadena grasa;
- (c) homopolímeros de ácido acrílicos reticulados;
- (d) homopolímeros reticulados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y sus copolímeros con acrilamida reticulados que están parcialmente o totalmente neutralizados;
- (e) homopolímeros de acrilato amónico o copolímeros de acrilato amónico y de acrilamida;
- 10 (f) homopolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizados con cloruro de metilo o copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizados con cloruro de metilo y acrilamida;
- (g) polisacáridos tales como:
  - (g1) gomas se escleroglucano (biopolisacárido de origen microbiano);
  - 15 (g2) gomas derivadas de exudados vegetales, tales como goma arábica, goma ghatti, goma karaya o goma de tragacanto; y
  - (g3) celulosas y derivados;
  - 20 (g4) gomas guar y derivados; o
  - (g5) almidones o derivados.

25 Se debe apuntar que, en el caso de la presente invención, los polímeros espesantes actúan sobre la viscosidad de la composición lista para usar, es decir la composición resultante de la mezcla de la composición de envasado según la invención con una composición acuosa.

30 Según la invención, los polímeros anfífilicos son más particularmente polímeros hidrófilos que son capaces, en el medio de la composición, y más particularmente un medio acuoso, de combinarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas.

35 Su estructura química comprende más particularmente al menos una región hidrófila y al menos una región hidrófoba. El término "*grupo hidrófobo*" significa un radical o polímero que soporta una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada saturada o insaturada, que comprende al menos 8 átomos de carbono, preferiblemente al menos 10 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono, en particular de 12 a 30 átomos de carbono y más preferentemente de 18 a 30 átomos de carbono. Preferentemente, el grupo hidrocarbonado se deriva de un compuesto monofuncional. A modo de ejemplo, el grupo hidrófobo se puede derivar de un alcohol graso tal como alcohol estearílico, alcohol dodecílico o alcohol decílico. También puede indicar un polímero hidrocarbonado, por ejemplo polibutadieno.

40 Los polímeros espesantes se usan preferiblemente en una cantidad que puede variar de 0,01% a 15% en peso con relación al peso de la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado, y preferiblemente de 0,1% a 10% en peso con relación al peso de la composición o las composiciones contenidas en el artículo de envasado.

45 Según una realización particular, el artículo de envasado de la invención comprende viii) uno o más tensioactivos. Estos tensioactivos pueden estar en dicho artículo bien con el tinte o los tintes directos, o bien separados de los otros ingredientes por una o más solapas hidrosoluble según se definen previamente, que definen una cavidad en la que se alojan el tensioactivo o los tensioactivos. Preferiblemente, viii) se encuentra con el tinte o los tintes directos en el artículo de envasado.

50 Para los propósitos de la presente invención, el término "*tensioactivo*" significa un agente que comprende al menos un grupo hidrófilo y al menos un grupo lipófilo en su estructura, y que preferiblemente es capaz de reducir la tensión superficial del agua, y que comprende en su estructura, como unidades repetitivas opcionales, solamente unidades

de óxido de alquileo y/o unidades sacarinas y/o unidades de siloxano. Preferiblemente, el grupo lipófilo es una cadena grasa que comprende de 8 a 30 átomos de carbono.

5 Este o estos tensioactivos se pueden elegir de tensioactivos aniónicos, anfóteros, iniónicos y catiónicos, o sus mezclas. Más particularmente, los tensioactivos se eligen de tensioactivos iniónicos y aniónicos.

Los tensioactivos que son adecuados para poner en práctica la presente invención son especialmente los siguientes:

**(a) Tensioactivo o tensioactivos aniónicos:**

10 El término "*tensioactivo aniónico*" significa un tensioactivo que comprende, como grupos iónicos o ionizables, solamente grupos aniónicos. Estos grupos aniónicos se eligen preferiblemente de los grupos C(O)OH, -C(O)O<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub>H, -S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, -OS(O)<sub>2</sub>OH, -OS(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, -P(O)OH<sub>2</sub>, -P(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, -P(O)O<sub>2</sub><sup>-</sup>, -P(OH)<sub>2</sub>, =P(O)OH, -P(OH)O<sup>-</sup>, =P(O)O<sup>-</sup>, =POH y =PO<sup>-</sup>; comprendiendo las partes aniónicas un ion conjugado catiónico tal como los derivados de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, una amina o un amonio.

15 Como ejemplos de tensioactivos aniónicos que se pueden usar en la composición según la invención, se pueden mencionar alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilamidoetersulfatos, alquilarilpolietersulfatos, monogliceridosulfatos, alquilsulfonatos, alquilamidossulfonatos, alquilarilsulfonatos, α-olefinosulfonatos, parafinosulfonatos, alquilsulfosuccinatos, alquiletersulfosuccinatos, alquilamidossulfosuccinatos, alquilsulfoacetatos, acilsarcosinatos, acilglutamatos, alquilsulfosuccinamatos, acilisetionatos y N-aciltauratos, ácido poliglucosidopolicarboxílico y sales de monoéster alquílico, acil-lactilatos, sales de ácidos D-galactosidourónicos, sales de ácidos alquiletercarboxílicos, sales de ácidos alquilariletercarboxílicos, sales de ácidos alquilamidoetercarboxílicos; y las correspondientes formas no salificadas de todos estos compuestos; comprendiendo los grupos alquilo y acilo de todos estos compuestos de 6 a 24 átomos de carbono e indicando el grupo arilo un grupo fenilo.

25 Estos compuestos pueden estar oxietilenados y entonces comprenden preferiblemente de 1 a 50 unidades de óxido de etileno.

30 Las sales de monoésteres alquílicos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos poliglucosidopolicarboxílicos se pueden elegir de alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)-poliglucosidocitratos, alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)-poliglucosidotartratos y alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)-poliglucosidosulfosuccinatos.

35 Cuando el tensioactivo o los tensioactivos aniónicos están en forma de sal, se pueden elegir de sales de metales alcalinos tales como la sal sódica o potásica y preferiblemente la sal sódica, sales amónicas, sales amínicas y en particular sales aminoalcohólicas o sales de metales alcalinotérreos tales como las sales magnésicas.

Ejemplos de sales aminoalcohólicas que se pueden mencionar especialmente incluyen sales de monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, sales de monoisopropanolamina, diisopropanolamina o triisopropanolamina, sales de 2-amino-2-metil-1-propanol, sales de 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol y sales de tris(hidroximetil)aminometano.

40 Se hace uso preferiblemente de sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, y en particular sales sódicas o magnésicas.

45 Entre los tensioactivos aniónicos mencionados, se hace uso preferiblemente de alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)-etersulfatos que comprenden de 2 a 50 unidades de óxido de etileno, especialmente en la forma de sales de metal alcalino, amonio, aminoalcohol y metal alcalinotérreo, o una mezcla de estos compuestos.

50 En particular, se prefiere usar alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-etersulfatos que comprenden de 2 a 20 unidades de óxido de etileno, especialmente en la forma de sales de metal alcalino, amonio, aminoalcohol y metal alcalinotérreo, o una mezcla de estos compuestos. Mejor aún, se prefiere usar lauriletersulfato sódico, en particular los que contienen 2,2 moles de óxido de etileno, más preferentemente alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfatos tales como un laurilsulfato de metal alcalino tal como laurilsulfato sódico.

**(b) Tensioactivo o tensioactivos anfóteros:**

55 El tensioactivo o los tensioactivos anfóteros de la invención son preferiblemente no silicónicos, y especialmente son derivados de aminas secundarias o terciarias alifáticas opcionalmente cuaternizadas, derivados en los que el grupo alifático es una cadena lineal o ramificada que comprende de 8 a 22 átomos de carbono, conteniendo dichos derivados amínicos al menos un grupo aniónico, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. Se pueden mencionar en particular alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)-betaínas, sulfobetaínas, alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)-amido-alquil(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-betaínas y alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)-amido-alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)-sulfobetaínas.

60 Entre los tensioactivos anfóteros o dipolares mencionados anteriormente, se hace uso preferiblemente de alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)-betaínas tales como cocoilbetaína y alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)-amido-alquil(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-betaínas tales como

cocamidopropilbetaína, y sus mezclas. Más preferiblemente, el tensioactivo o los tensioactivos dipolares se eligen de cocamidopropilbetaína y cocoilbetaína.

**(c) Tensioactivo o tensioactivos catiónicos:**

5 El tensioactivo o los tensioactivos catiónicos que se pueden usar en la composición según la invención comprenden, por ejemplo, sales de amina grasa primaria, secundaria o terciaria opcionalmente polioxialquilenadas sales de amonio cuaternario, y sus mezclas.

10 Entre los tensioactivos catiónicos que pueden estar presentes en la composición según la invención, se prefiere más particularmente elegir de sales de cetiltrimetilamonio, beheniltrimetilamonio y dipalmitoiletilhidroxietilmetilamonio, y sus mezclas, y más particularmente cloruro de beheniltrimetilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio y metosulfato de dipalmitoiletilhidroxietilamonio, y sus mezclas.

**(d) Tensioactivo o tensioactivos iniónicos:**

15 Ejemplos de tensioactivos iniónicos que se pueden usar en la composición usada según la invención se describen, por ejemplo, en the Handbook of Surfactants de M.R. Porter, publicado por Blackie & Son (Glasgow y Londres), 1991, pp. 116-178.

Ejemplos tensioactivos iniónicos que se pueden mencionar incluyen:

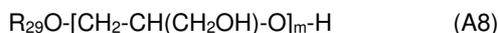
- alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)-fenoles oxialquilenados;
- alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> oxialquilenados o glicerolados saturados o insaturados, lineales o ramificados;
- 20 - amidas C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> oxialquilenadas saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas;
- ésteres de ácidos C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> saturados o insaturados, lineales o ramificados y de polietilenglicoles;
- ésteres polioxietilenados de ácidos C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> saturados o insaturados, lineales o ramificados y de sorbitol;
- ésteres de ácido graso de sacarosa;
- 25 - alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)-poliglucósidos, alquenil(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)-poliglucósidos, opcionalmente oxialquilenados (de 0 a 10 unidades de oxialquileo) y que comprenden de 1 a 15 unidades de glucosa, ésteres de alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)-glucósido;
- aceites vegetales oxietilenados saturados o insaturados;
- condensados de óxido de etileno y/o de óxido de propileno, entre otros, solos o como mezclas;
- derivados de N-alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)-glucamina y N-acil(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)-metilglucamina;
- 30 - aldobionamidas;
- óxidos de amina;
- siliconas oxietilenadas y/u oxipropilenadas;

35 conteniendo los tensioactivos un número de moles de óxido de etileno y/o de óxido de propileno que varía ventajosamente de 1 a 100, más particularmente de 2 a 100, preferiblemente de 2 a 50 y más ventajosamente de 2 a 30. Ventajosamente, los tensioactivos iniónicos no comprenden unidades de oxipropileno.

40 Según una realización preferida de la invención, los tensioactivos iniónicos se eligen de alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> oxietilenados que comprenden de 1 a 100 moles y más particularmente de 2 a 100 moles de óxido de etileno; ésteres polioxietilenados de ácidos C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> lineales o ramificados saturados o insaturados y de sorbitano que comprenden de 1 a 100 moles y mejor aún de 2 a 100 moles de óxido de etileno.

Como ejemplos de tensioactivos iniónicos monoglicerolados o poliglicerolados, se usan preferiblemente alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> monoglicerolados o poliglicerolados.

5 En particular, los alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> monoglicerolados o poliglicerolados corresponden preferiblemente a la fórmula (A8) posterior:



fórmula (A8) en la que:

- 10 - R<sub>29</sub> representa un radical alquilo o alquenoilo C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> y preferiblemente C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado; y
- m representa un número que varía de 1 a 30 y preferiblemente de 1 a 10.

15 Como ejemplos de compuestos de fórmula (A8) que son adecuados dentro del contexto de la invención, se pueden mencionar alcohol laurílico que contiene 4 moles de glicerol (nombre INCI: éter laurílico de poliglicerilo-4), alcohol laurílico que comprende 1,5 moles de glicerol, alcohol oleílico que comprende 4 moles de glicerol (nombre INCI: éter oleílico de poliglicerilo-4), alcohol oleílico que contiene 2 moles de glicerol (nombre INCI: éter oleílico de poliglicerilo-2), alcohol cetearílico que contiene 2 moles de glicerol, alcohol cetearílico que contiene 6 moles de glicerol, alcohol oleocetílico que contiene 6 moles de glicerol, y octadecanol que contiene 6 moles de glicerol.

20 El alcohol de fórmula (A8) puede representar una mezcla de alcoholes del mismo modo que el valor de m representa un valor estadístico, lo que significa que, en un producto comercial, varias especies de alcoholes grasos poliglicerolados pueden coexistir en la forma de una mezcla.

25 Entre los alcoholes monoglicerolados o poliglicerolados, se prefiere más particularmente usar el alcohol C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> que contiene 1 mol de glicerol, el alcohol C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub> que contiene 1 mol de glicerol y el alcohol C<sub>12</sub> que contiene 1,5 moles de glicerol.

30 Preferentemente, el tensioactivo iniónico usado en el procedimiento de la invención en la composición es un tensioactivo iniónico monoalquilquilenado o polioalquilquilenado, particularmente monoalquilenado o polioalquilenado, o monoalquilpropileno o polioalquilpropileno, o una de sus combinaciones, más particularmente tensioactivos monoalquilenados o polioalquilenados, monoglicerolados o poliglicerolados y alquilpoliglucósidos.

Aún más preferentemente, los tensioactivos iniónicos se eligen de ésteres de sorbitano polioalquilenados, alcoholes grasos polioalquilenados y alquilpoliglucósidos, y sus mezclas.

35 Los tensioactivos, cuando estén presentes, representan más particularmente entre 0,01% y 60% en peso con relación al peso total de la composición o las composiciones incluidas en el artículo de envasado, preferiblemente entre 0,5% y 30% en peso y aún más preferentemente entre 1% y 20% en peso de la composición o las composiciones incluidas en el artículo de envasado.

40 Según una realización particular, el artículo de envasado de la invención comprende ix) uno o más polímeros sustantivos catiónicos o anfóteros. Estos polímeros se pueden encontrar en dicho artículo bien con el tinte o los tintes directos, o bien separados de los otros ingredientes mediante una o más solapas hidrosolubles según se definen previamente, que definen una cavidad en la que se alojan el polímero o los polímeros sustantivos. Preferiblemente, los agentes ix) se encuentran con el tinte o los tintes directos en el artículo de envasado. Más

45 particularmente, los polímeros sustantivos se eligen de polímeros catiónicos.

La naturaleza sustantiva (es decir la capacidad para la deposición sobre el cabello) de los polímeros se determina convencionalmente usando la prueba descrita por Richard J. Crawford, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1980, 31 - (5) - páginas 273 a 278 (detección con tinte ácido Red 80).

50 Estos polímeros sustantivos se describen especialmente en la bibliografía en la solicitud de patente EP-A-0 557 203.

Entro los polímeros sustantivos del tipo homopolímero o copolímero de dimetildialilamonio que se pueden usar según la invención, se pueden mencionar en particular:

- 55 - polímeros de cloruro de dialildimetilamonio tales como Polyquaternium-6;
- los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y de ácido acrílico tales como aquel con las proporciones (80/20 en peso) vendido bajo el nombre Merquat 280 Dry por la compañía Calgon;
- copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y de acrilamida.

Entre los polímeros sustantivos del tipo polímero de haluro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio que se pueden usar según la invención, se pueden mencionar en particular los productos que son conocidos en el diccionario de CTFA (5ª edición, 1993) como Polyquaternium 37, Polyquaternium 32 y Polyquaternium 35, que corresponden respectivamente, en cuanto al Polyquaternium 37, a poli(cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio) reticulado, en dispersión al 50% en aceite mineral, y vendido bajo el nombre Salcare SC95 por la compañía Allied Colloids; en cuanto al Polyquaternium 32, al copolímero reticulado de acrilamida y cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio (20/80 en peso), en dispersión al 50% en aceite mineral, y vendido bajo el nombre Salcare SC92 por la compañía Allied Colloids; y en cuanto al Polyquaternium 35, al metosulfato del copolímero de metacrililoiloxietiltrimetilamonio/metacrililoiloxietildimetilacetilamonio.

Los polímeros sustantivos del tipo poliamonio cuaternario que se puede usar según la invención son como sigue:

- polímeros que consisten en unidades repetitivas correspondientes a la fórmula (α) posterior:  $-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_6-, 2\text{X}^-$ , representando X<sup>-</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, un ion conjugado aniónico según se define previamente, en particular un haluro tal como Cl<sup>-</sup>, preparándose y describiéndose estos polímeros en la patente francesa 2 270 846; se da preferencia a los polímeros con unidades repetitivas de fórmula (α) cuyo peso molecular, determinado mediante cromatografía de penetración en gel, esté entre 9500 y 9900;

- polímeros que consisten en unidades repetitivas correspondientes a la fórmula (β) posterior:  $-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3-, 2\text{X}^-$  con X<sup>-</sup> según se define para (α), preparándose y describiéndose estos polímeros en la patente francesa 2 270 846; se da preferencia a los polímeros con unidades repetitivas de fórmula (β) cuyo peso molecular, determinado mediante cromatografía de penetración en gel, sea aproximadamente 1200;

- polímeros que consisten en unidades repetitivas correspondientes a la fórmula (γ) posterior:  $-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_p-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{G}-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_r-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-, 2\text{X}^-$  en la que p indica un número entero que varía de 1 a 6 aproximadamente, G puede representar un enlace o un grupo  $-(\text{CH}_2)_r-\text{C}(\text{O})-$  en el que r indica un número entero igual a 4 o 7, preparándose y describiéndose estos polímeros en las patentes US 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906 y 4 719 282; se da preferencia a los polímeros con unidades repetitivas de fórmula (γ) cuyo peso molecular sea menor de 100.000 y preferiblemente menor de o igual a 50.000.

El artículo de envasado de la invención también puede comprender otros aditivos usados convencionalmente en cosmética.

El artículo de envasado puede comprender así cargas tales como arcillas; aglutinantes tales como vinilpirrolidona; lubricantes tales como estearatos de poliol o estearatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos; sílices hidrófilas o hidrófobas; pigmentos; agentes de efecto mate u opacificantes tales como óxidos de titanio; antioxidantes tales como ácido eritórbito; agentes reductores tales como metabisulfito sódico; penetrantes o secuestradores tales como ácido etilendiaminotetraacético o sus sales; absorbentes de humedad tales como sílices amorfas, ciertos poliácridatos que están reticulados o modificados con grupos hidrófobos, por ejemplo los productos Luquasorb 1010 de BASF, Polytrap 6603 Adsorber de Amcol; tampones; dispersantes; agentes pelculígenos; agentes conservantes; vitaminas; fragancias; ceramidas; agentes acondicionadores distintos de los polímeros sustantivos ix) y los tensioactivos catiónicos mencionados anteriormente.

La composición según la invención también pueden comprender agentes para controlar la liberación de oxígeno, tales como carbonato magnésico u óxido magnésico.

Los aditivos y los agentes de control de la liberación de oxígeno según se definen previamente pueden estar presentes en una cantidad, para cada uno de ellos, de entre 0,01% y 40% en peso y preferiblemente entre 0,1% y 30% en peso con relación al peso total de la composición.

### **Procedimiento de teñido**

Otra materia adecuada de la invención es un procedimiento para teñir fibras queratínicas, especialmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende las siguientes etapas: i) mezclar el artículo de envasado según se define previamente con una composición que sea capaz de disolver el sobre del artículo de envasado, ii) aplicar la composición resultante a las fibras queratínicas, iii) dejar que la composición repose sobre las fibras, iv) enjuagar dichas fibras, v) opcionalmente lavar las fibras con champú, enjuagarlas y secarlas.

Está claro que, dependiendo de la naturaleza del sobre, la composición capaz de disolver el sobre será agua o una composición acuosa cuando el sobre contenga predominantemente o solamente un sobre hidrófilo, y la composición capaz de disolver el sobre será una composición orgánica anhidra o una composición acuosa que comprenda al menos una sustancia grasa líquida o al menos un disolvente orgánico distinto de sustancias grasas líquidas tal como monoalcoholes inferiores, por ejemplo etanol, o tal como polioles, por ejemplo propilenglicol o glicerol, cuando el artículo contenga predominantemente o solamente solapas y sobre lipófilos.

Así, la composición acuosa puede ser simplemente agua. La composición acuosa puede comprender opcionalmente al menos un disolvente polar. Entre los disolventes polares que se pueden usar en esta composición, se pueden mencionar compuestos orgánicos que sean líquidos a temperatura ambiente (25°C) y al menos parcialmente miscibles con agua.

Ejemplos que se pueden mencionar más particularmente incluyen alcoholes tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico y alcohol feniletílico, o polioles o éteres poliólicos, por ejemplo éter monometílico, monoetílico o monobutílico de etilenglicol, propilenglicol o sus éteres, por ejemplo éter monometílico de propilenglicol, butilenglicol, dipropilenglicol, y también éteres alquílicos de dietilenglicol, por ejemplo éter monoetílico o éter monobutílico de dietilenglicol.

Más particularmente, si están presentes uno o más disolventes, su contenido respectivo en la composición acuosa varía de 0,5% a 20% y preferiblemente de 2% a 10% en peso con relación al peso de dicha composición acuosa.

Según una variante ventajosa, el artículo de envasado comprende al menos un agente oxidante químico iii) según se define previamente. El procedimiento de teñido según se define previamente usa entonces en la primera etapa una composición acuosa que comprende opcionalmente al menos un agente basificante según se define previamente u opcionalmente al menos un ingrediente elegido de: sales amónicas v), preferiblemente elegidas de haluros amónicos tales como cloruro amónico, sulfato amónico, fosfato amónico y nitrato amónico; sustancias grasas orgánicas vi) elegidas preferiblemente de aceites minerales, en particular vaselina líquida; polímeros espesantes vii); tensioactivos viii), preferiblemente tensioactivos iniónicos o aniónicos, elegidos en particular de alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfatos y alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-éter-sulfatos que comprenden de 2 a 20 unidades de óxido de etileno, especialmente en la forma de sales de metales alcalinos, sales amónicas, sales aminoalcohólicas y sales de metales alcalinotérreos, o una mezcla de estos compuestos; preferiblemente alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfatos tales como laurilsulfato de metal alcalino tal como laurilsulfato sódico; y polímeros sustantivos catiónicos o anfóteros ix) según se definen previamente.

Estos aditivos opcionales pueden estar presentes en el artículo de envasado.

Preferentemente, el procedimiento de teñido según se define previamente es tal que la relación de dilución del uno o más artículos de envasado según se definen previamente/el compuesto capaz de disolver el artículo o los artículos, expresada sobre una base en peso, está inclusivamente entre 10/90 y 90/10 y preferiblemente entre 10/90 y 50/50. Preferentemente, esta relación es 20/80.

Cuando la composición capaz de disolver el artículo es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, preferiblemente tiene un pH de menos de 7. El pH ácido asegura la estabilidad del peróxido de hidrógeno en la composición. Se puede obtener usando agentes acidificantes, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido acético, ácido etidróico, ácido fosfórico, ácido láctico, y se puede ajustar convencionalmente al añadir bien agentes basificantes, por ejemplo amoníaco acuoso, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, 1,3-diaminopropano, un (bi)carbonato amónico o de metal alcalino, un carbonato orgánico tal como carbonato de guanidina, o bien un hidróxido de metal alcalino, tomándose todos estos compuestos, huelga decirlo, posiblemente solos o como una mezcla.

El pH de la mezcla resultante habitualmente está inclusivamente entre 7 y 12. Preferiblemente, el pH de dicha mezcla habitualmente está inclusivamente entre 7,5 y 11.

Una vez que se ha realizado la mezclado para obtener la composición lista para usar, esta composición se aplica a las fibras queratínicas humanas húmedas o secas.

El tiempo de espera es generalmente del orden de entre 1 minuto y 1 hora y preferiblemente de 10 a 30 minutos. La temperatura de trabajo durante el procedimiento está convencionalmente entre temperatura ambiente (entre 15 y 25°C) y 80°C y preferiblemente entre temperatura ambiente y 60°C.

Después del tratamiento, las fibras queratínicas humanas opcionalmente se enjuagan con agua, se lavan con champú, se enjuagan de nuevo con agua y a continuación se dejan secar.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin, sin embargo, limitar su alcance.

### Ejemplos

I) Se prepararon las siguientes composiciones. Los valores se expresan como gramos de material activo para una composición total de 100 gramos.

## ES 2 738 540 T3

Composición A (INCI US)	A1 (referencia)	A2 (invención)
2-Oleamido-1,3-octadecanodiol	0,01	
Caolín		44,17
3-Metilamino-4-nitrofenoxietanol	0,1	1,11
2-Nitro-5-glicerilmetilanilina	0,6	6,67
HC Violet No. 1 1-Amino-3-metil-4(2-hidroxietilamino)-6-nitrobenceno	0,2	2,22
HC Blue No. 2 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-bis-(β-hidroxietil)aminobenceno	1,2	13,33
HC Violet No. 2 3-[4-[bis-(2-hidroxietil)-amino]-2-nitro-fenilamino]-propan-1-ol	0,6	6,67
HC Red No. 3 1-(β-hidroxietil)-amino-2-nitro-4-aminobenceno	0,03	0,33
Poliaminopropilbiguanida	0,5	
Butilcarbamato de yodopropinilo	0,2	
Diesterato de glicol	1	
Aceite de semillas de <i>Mangifera indica</i> (mango)	0,1	
Fragancia	0,4	
Goma de celulosa	0,3	
Goma de xantano	0,5	
Polímero cruzado de acrilatos/acrilato de alquilo C <sub>10-30</sub>		5
Hidroxietilcarboximetilcocamidopropilamina	3,45	
Lauret-12	9,35	
Cloruro de hidroxietiloleildimonio	1,41	
Laurilsulfato sódico		20
Agente de pH	cs pH 6,7	
Agua	cs 100	
<b>Género no tejido de fibras de poli(alcohol vinílico) (PVA) con un diámetro medio de aproximadamente 10 micras</b>		<b>0,5</b>

### **II) Protocolo para preparar las composiciones y el artículo de envasado**

La Composición A1 se prepara convencionalmente al mezclar los ingredientes.

- 5 El artículo de envasado se prepara en dos pasos: en un primer paso, se seleccionan los ingredientes en polvo, incluyendo los tintes directos. A continuación, la mezcla de los ingredientes en polvo se homogeneiza. En un segundo paso, se prepara el sobre a partir de fibras de PVA que están en la forma de dos solapas no tejidas ligadas entre sí en la periferia, pero dejando una parte abierta que permita la introducción de ingredientes. Esta doble solapa está en la forma de un disco (5 cm de diámetro y 3 mm de grosor).

10 A continuación, la mezcla de los ingredientes en polvo se introduce entre las dos solapas de PVA del disco, y a continuación la parte abierta se cierra herméticamente para formar un artículo de envasado que pesa 3,3 g.

### **III) Protocolo para evaluar el efecto técnico de dichas composiciones**

15 El artículo de envasado de la invención se mezcla con agua en una relación 1/9 (masa/masa) en un bol o una botella de calentamiento.

## ES 2 738 540 T3

La mezcla se aplica al cabello, con un tiempo de espera de 30 minutos.

El cabello se enjuaga y a continuación se lava con champú, y a continuación el cabello se seca.

- 5 El cabello se seca en las gamas de colores obtenidas convencionalmente con los productos de teñido directo.

Resultados de la evaluación:

Mezcla M	M1 (referencia)	M2 (invención)
Mezcla	A1	Dosis única de A2 mezclada con agua corriente en una relación 1/9
Resultado de color	castaño caramelo	castaño caramelo

- 10 El artículo de envasado hidrosoluble no cambia de ningún modo la calidad de coloración de las fibras queratínicas en comparación con la referencia. En particular, en cuanto a intensidad y cromaticidad, los resultados de la coloración son muy satisfactorios. Por otra parte, la aplicación y la localización de las composiciones es fácil y muy agradable, y no sale de las zonas que se van a tratar. Se debe apuntar que el procedimiento es muy fácil ya que es cuestión de disolver el artículo de envasado, que en el caso presente está en la forma de una cápsula, en agua.
- 15 También se observó que el color obtenido es muy uniforme de la raíz a la punta de los cabellos.

#### **IV) Datos comparativo película frente a fibra**

Se prepararon las siguientes composiciones. Los valores se expresan como gramos de material activo para un total de composición de 100 gramos.

Ingredientes	A'1 (comparativa) Cantidad	A'2 (invención) Cantidad
Caolín	57,88	57,88
Metosulfato de hidroxiantraquinonaminopropilmetilmorfolinio	4,96	4,96
HC Red No. 3 1-(β-hidroxietil)-amino-2-nitro-4-aminobenceno	8,62	8,62
HC Yellow No. 9 Hidrocloruro de 1-metoxi-3-(β-aminoetil)amino-4-nitrobenceno	0,57	0,57
Basic Red 51 Cloruro de 2-(((4-dimetilamino)fenil)azo)-1,3-dimetil-1H-imidazolío	0,72	0,72
Acrilatos/polímero cruzado de acrilato de alquilo C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub>	4,85	4,85
Poli(alcohol vinílico) [PELÍCULA] (Solublon PVAL-Film Type GA 40 μm)	3	-
P Fibras de poli(alcohol vinílico) [GÉNERO NO TEJIDO] con un diámetro medio de aproximadamente 10 micras	-	3
Laurilsulfato sódico	19,4	19,4

- 20 El artículo de envasado se prepara en dos pasos, en un primer paso, se seleccionan los ingredientes en polvo, incluyendo los tintes directos. A continuación, la mezcla de los ingredientes en polvo se homogeneiza. En un segundo paso, se prepara el sobre a partir de PVA que está en la forma de dos solapas no tejidas (para la invención) o solapas peliculares (para comparación) ligadas entre sí en la periferia, pero dejando una parte abierta que permita la introducción de ingredientes. Esta doble solapa está en la forma de un disco (5 cm de diámetro y 3 mm de grosor).

- 25 A continuación, la mezcla de dichos ingredientes en polvo se introduce entre las dos solapas de PVA del disco, y a continuación la parte abierta se cierra.

- 30 En el momento del tratamiento cada una de la composición A'1 y A'2 se mezcla con agua con la relación en peso de 10 partes de composición A'1 y A'2 para 90 partes de agua en un bol hasta la solubilización total de los ingredientes y la homogeneidad de la mezcla. Cada mezcla A'1 + agua y A'2 + agua se aplica a continuación sobre cabello blanco natural al 90% (90 NW) o cabello blanco permanentado (90 PW) con una relación del baño de 10 g de mezcla para 1 g de mechón, con un tiempo de espera de 30 minutos a 27°C. El cabello se enjuaga y a continuación se lava con champú, y a continuación el cabello se seca.
- 35

La coloración se mide usando un espectrocolorímetro Minolta CM 3600 D. La cromaticidad se evalúa en el sistema CIE L\* a\* b\*. En este sistema L\* a\* b\*, L\* representa la intensidad del color, a\* indica el eje cromático verde/rojo y b\* indica el eje cromático azul/amarillo. Cuanto menor sea el calor de L\*, más oscuro o más intenso será el color.

5 El valor de la cromaticidad C\* se calcula a partir de los valores de a\*, b\* según la ecuación (i) posterior:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (i)$$

10 Cuanto mayor sea el valor de C\*, mejor será la cromaticidad de las fibras tratadas.

**Resultados sobre la intensidad L\* y la cromaticidad C\***

Composición	L*	a*	b*	C*
A1 (comparativa)	32,11	21,02	-1,1	21,05
A2 (invención)	29,87	23,31	-0,09	23,31

La cromaticidad y la intensidad de la mezcla A2 + agua según la invención con fibras son significativamente superiores que las obtenidas con la película (A1 + agua).

15 **Resultados sobre la selectividad**

Por otra parte, para evaluar la selectividad del color entre la raíz y la punta de la fibra queratínica, se puede realizar una medida sobre cabello blanco permanentado (PW) y cabello blanco natural, en donde la variación en la coloración entre los mechones coloreados PW y el cabello blanco natural coloreado según se define por ΔE\*, correspondiente a la selectividad del color, se calcula según la siguiente ecuación:

20 
$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

En esta ecuación, L\*, a\* y b\* representan los valores medidos después de teñir el cabello natural que comprende 90% de canas y L<sub>0</sub>\*, a<sub>0</sub>\* y b<sub>0</sub>\* representan los valores medidos después de teñir el cabello permanentado o sensibilizado. La menor ΔE\* es la mejor homogeneidad del color del cabello.

Composición	Tipo de cabello	L*	a*	b*	ΔE
A1 (comparativa)	BN	32,11	21,02	-1,1	5,59
	BP	26,86	22,81	-0,41	
A2 (invención)	BN	29,87	23,31	-0,09	2,43
	BP	27,52	22,85	-0,49	

25 La selectividad de la mezcla A2 + agua según la invención con fibras es significativamente inferior que la obtenida con la película (A1 + agua) es decir, la homogeneidad del color es significativamente superior que la comparativa.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un artículo de envasado para teñir fibras queratínicas, especialmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en donde el artículo de envasado comprende:

- 5 i) un sobre que define al menos una cavidad, comprendiendo el sobre fibras hidrosolubles y/o liposolubles;  
 ii) al menos una composición de tinte anhidra que contiene al menos un tinte directo; y  
 10 iii) opcionalmente al menos un agente oxidante anhidro;

entendiéndose que la composición de tinte ii) y el agente oxidante iii), cuando esté presente, están en una de las cavidades definidas por el sobre i).

15 2. Uso según la reivindicación precedente, para el que la composición de tinte anhidra y/o el agente oxidante anhidro del artículo de envasado están en forma de pasta o polvo.

3. Uso según la reivindicación 1 o 2, para el que el sobre i) del artículo de envasado comprende predominantemente fibras poliméricas hidrosolubles.

20 4. Uso según la reivindicación 1 o 2, para el que el sobre i) del artículo de envasado comprende fibras poliméricas hidrosolubles naturales, artificiales o sintéticas, preferiblemente elegidas de fibras de poli(alcohol vinílico) (PVA), fibras de polisacárido tales como celulosas, fibras de poli(ácido láctico) y fibras de poli(óxido de alquileno), y sus mezclas.

25 5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el que el sobre i) del artículo de envasado comprende fibras poliméricas hidrosolubles elegidas de polisacáridos, particularmente elegidas de glucomanos, almidones, alginatos y celulosas, y preferiblemente carboximetilalmidón.

30 6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el que el sobre i) del artículo de envasado comprende fibras poliméricas hidrosolubles sintéticas, elegidas preferiblemente de fibras de PVA.

7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el que el sobre i) del artículo de envasado es un género no tejido.

35 8. Uso según las reivindicaciones 1 y 6, para el que el sobre i) del artículo de envasado comprende fibras poliméricas liposolubles.

40 9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el que el sobre i) del artículo de envasado comprende fibras hiladas, cardadas o retorcidas, con un diámetro, que puede ser idéntico o diferente, de menos de 500  $\mu\text{m}$ , ventajosamente menos de 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menos de 100  $\mu\text{m}$ , o incluso menos de 50  $\mu\text{m}$  y/o para el que la resistencia a la tracción de dichas fibras es al menos 2,7 g/dtex (3 g/d).

45 10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el que el sobre i) del artículo de envasado representa una cantidad inclusivamente entre 0,5% y 20,0% en peso con relación al peso total de dicho artículo, ventajosamente entre 1,0% y 10,0%, particularmente entre 2,0% y 5,0% y más particularmente 3% en peso con relación al peso total del artículo de envasado.

50 11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el que la composición de tinte ii) del artículo de envasado comprende uno o más tintes directos aniónicos, iniónicos o catiónicos, preferiblemente catiónicos o iniónicos, bien como una mezcla o bien como tintes individuales, en particular elegidos de los siguientes tintes: acridinas; acridonas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azos, hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinos; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazolonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bisisindolininas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas, tales como azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianinas o tetraazacarbocianinas; diazinas; 55 dicetopirrololpirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiazinas; flavonoides, tales como flavantronas y flavonas; fluorindinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudoindigoides; indofenoles; indoanilinas; isindolininas; isindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinos, tales como dimetinos de tipo estilbeno o estirilo; naftalimididas; naftanilidas; naftolactamas; naftoquinonas; nitro, en particular compuestos nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perinonas; perilenos; fenazinas; fenoxazinas; fenotiazinas; ftalocianinas; polienos/carotenoides; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazolonas; pirimidinoantronas; pironinas; 60 quinacridonas; quinolininas; quinoftalonas; escuaranos; tetrazolios; tiazinas; tioíndigos; tiopironinas; triarilmetanos y xantenos.

65 12. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el que el artículo de envasado comprende al menos un agente oxidante químico iii), elegido en particular de a) peróxido de urea, b) complejos poliméricos que

pueden liberar peróxido de hidrógeno, elegidos de complejos de polivinilpirrolidona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; c) perboratos y d) percarbonatos; conteniendo preferiblemente el artículo de envasado uno o más percarbonatos.

5 13. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el que el artículo de envasado comprende al menos un ingrediente elegido de agentes alcalinos iv); sales amónicas v); sustancias grasas líquidas vi) preferiblemente elegidas de aceites minerales, en particular vaselina líquida; polímeros espesantes vii); tensioactivos viii), preferiblemente tensioactivos iniónicos o aniónicos, elegidos en particular de alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfatos y alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-éter-sulfatos que comprenden de 2 a 20 unidades de óxido de etileno, especialmente en la forma de sales de metales alcalinos, sales amónicas, sales aminoalcohólicas y sales de metales alcalinotérreos, o una mezcla de estos compuestos; preferiblemente alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfatos tales como un laurilsulfato de metal alcalino tal como laurilsulfato sódico; y polímeros sustantivos catiónicos o anfóteros ix).

15 14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para el que el sobre i) del artículo de envasado consiste en dos solapas (11, 12) hidrosolubles o liposolubles, que preferiblemente son hidrosolubles, ligadas entre sí en una región (14) periférica, estando ligadas preferiblemente las dos solapas por cualquier medio de fijación adecuado tal como pegado, soldadura, especialmente termosoldadura, en particular mediante enmarañamiento; la primera solapa (11) también tiene una región (D) central libre dispuesta de cara a una región (D) central libre de la segunda solapa (12); definiendo estas dos regiones centrales una cavidad central, conteniendo dicha cavidad central una composición (13, 18, 18') de tinte que comprende al menos un tinte directo según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 11 a 13, opcionalmente mezclada con otros ingredientes como los definidos según cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13; las solapas (11, 12) tienen una periferia (15) externa abierta cuya conformación es, por ejemplo, redondeada, tal como circular o elíptica o poligonal, tal como cuadrada, rectangular o triangular, preferiblemente circular.

25 15. Uso según la reivindicación precedente, para el que el artículo de envasado también comprende una solapa (16), que preferiblemente es hidrosoluble, y opcionalmente otra solapa o solapas (17) hidrosolubles o liposolubles adicionales, que preferiblemente son hidrosolubles, que definen una o más cavidades, que separan la composición (18) de tinte que comprende al menos un tinte directo según se define en las reivindicaciones 1 y 11 a 14 de los otros ingredientes (19) o (20) según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14.

30 16. Uso según la reivindicación 14 o 15, para el que la primera solapa (11) del artículo de envasado, la segunda solapa (12) del artículo de envasado y opcionalmente las solapas (16) y (17) adicionales del artículo de envasado tienen un grosor menor que sus otras dimensiones, especialmente menor de 10% de sus dimensiones transversales máximas D+2d; siendo preferentemente el grosor de la primera solapa (11) y de la segunda solapa en particular menor de 10 mm y especialmente entre 0,1 mm y 3 mm, y siendo sus dimensiones transversales máximas D+2d menos de 100 mm, y estando especialmente inclusivamente entre 10 mm y 60 mm.

40 17. Use según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, para el que la primera solapa (11) del artículo de envasado es un género no tejido y en el que la segunda solapa (12) del artículo de envasado es un género no tejido y también tiene una periferia (15) externa cerrada; la periferia (15) externa de la primera capa (11) es sustancialmente idéntica en conformación a la periferia (15) externa de la segunda capa (12).

45 18. Procedimiento para teñir fibras queratínicas, especialmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende las siguientes etapas: i) mezclar el artículo de envasado según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 con una composición que es capaz de disolver el artículo de envasado, ii) aplicar la composición resultante a las fibras queratínicas, iii) dejar reposar la composición sobre las fibras, iv) enjuagar dichas fibras, v) opcionalmente lavar con champú las fibras, enjuagarlas y secarlas.

50 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la composición que es capaz de disolver el artículo es una composición acuosa o una composición orgánica que comprende al menos una sustancia grasa líquida.

55 20. Procedimiento según la reivindicación 18 o 19, en el que la relación de dilución del artículo o los artículos de envasado/la composición que es capaz de disolver el artículo o los artículos, expresándose esta relación sobre una base en peso, está inclusivamente entre 10/90 y 50/50, y es preferentemente 20/80.

21. Artículo de envasado que comprende:

- i) un sobre que define al menos una cavidad, comprendiendo el sobre fibras hidrosolubles y/o liposolubles;
- 60 ii) al menos una composición de tinte anhidra que contiene al menos un tinte directo sintético de los siguientes tintes: acridinas; acridonas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azos, hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinos; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazolonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bis-isoindolininas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas, tales como azacarbocianinas, diazcarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianinas o tetraazacarbocianinas; diazinas; dicetopirrolpirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiazinas; flavonoides, tales como flavantronas y flavonas; fluorindinas;

5 formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudoindigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolinas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinos, tales como dimetinos de tipo estilbeno o estililo; naftalimidias; naftanilidas; naftolactamas; naftoquinonas; nitro, en particular compuestos nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perinonas; perilenos; fenazinas; fenoxazinas; fenotiazinas; ftalocianinas; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazolonas; pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolinas; quinoftalonas; escuaranos; tetrazolios; tiazinas; tioíndigos; tiopironinas; triarilmetanos o xantenos; y

10 iii) opcionalmente al menos un agente oxidante anhidro;

entendiéndose que la composición de tinte ii) y el agente oxidante iii), cuando está presente, están en una de las cavidades definidas por el sobre i).

