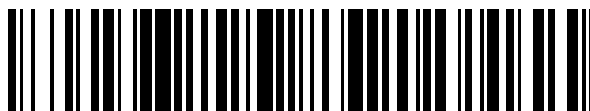


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 032**

51 Int. Cl.:

<b>A61K 8/41</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/49</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/19</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/35</b>	(2006.01)
<b>A61Q 5/06</b>	(2006.01)
<b>A61Q 5/10</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2010 PCT/FR2010/051821**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO11027077**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2010 E 10763794 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2473152**

54 Título: **Composición que comprende un colorante hidrófobo, un agente alcalino orgánico y/o mineral particular, un compuesto particular (I) y un compuesto orgánico particular (II), y su utilización en coloración**

30 Prioridad:

**02.09.2009 FR 0955980**  
**02.09.2009 FR 0955982**  
**02.09.2009 FR 0955979**  
**14.09.2009 US 242130 P**  
**15.09.2009 US 242437 P**  
**15.09.2009 US 242440 P**  
**18.12.2009 FR 0959226**  
**22.01.2010 US 297439 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.10.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LALLEMAN, BORIS y**  
**LAGRANGE, ALAIN**

74 Agente/Representante:

**BERCIAL ARIAS, Cristina**

**Observaciones:**

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

ES 2 791 032 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición que comprende un colorante hidrófobo, un agente alcalino orgánico y/o mineral particular, un compuesto particular (I) y un compuesto orgánico particular (II), y su utilización en coloración

5

La presente invención se refiere a una composición de coloración de las fibras queratínicas humanas, que comprende por lo menos un colorante hidrófobo, por lo menos un agente alcalino orgánico y/o por lo menos una base mineral particular, por lo menos un compuesto particular (I) y por lo menos un compuesto orgánico particular (II), así como a un procedimiento de coloración.

10

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

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

15

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

20

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

25

La variedad de las moléculas utilizadas a nivel de las bases de oxidación y de los acopladores permite obtener una rica gama de colores.

30

Los procedimientos de coloración de oxidación se realizan generalmente aplicando sobre las fibras queratínicas los precursores de colorantes de oxidación (una o varias bases de oxidación, eventualmente asociadas a uno o varios acopladores) en presencia de un agente oxidante, tal como en particular el peróxido de hidrógeno (o "agua oxigenada"), que se mezcla con la composición colorante justo antes de su utilización.

35

Las coloraciones resultantes son generalmente potentes y presentan una buena tenacidad, en particular a los champús.

40

Sin embargo, las condiciones de utilización son susceptibles de provocar una degradación de las fibras queratínicas. A la larga, estas últimas están más o menos degradadas y tienden a volverse ásperas, apagadas, quebradizas y difíciles de peinar, en particular en el caso de coloraciones repetidas.

El segundo modo de coloración, denominado coloración directa o semi-permanente, comprende la aplicación de colorantes directos, que son unas moléculas que tienen una afinidad por las fibras y los colorantes, incluso en ausencia de agente oxidante añadido en las composiciones que los contienen. Dada la naturaleza de las moléculas empleadas, éstas permanecen más bien en la superficie de la fibra y penetran relativamente poco en el interior de la fibra, en comparación con las pequeñas moléculas de precursores de colorantes de oxidación.

50

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

55

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

Estas composiciones, que contienen uno o varios colorantes directos, son aplicadas sobre las fibras queratínicas durante un tiempo necesario para la obtención de la coloración deseada, y después aclaradas.

5

Sin embargo, las coloraciones que resultan de ello son unas coloraciones particularmente cromáticas pero temporales o semi-permanentes, ya que la naturaleza de las interacciones, que unen los colorantes directos a la fibra queratínica, y su desorción de la superficie y/o del núcleo de la fibra, son responsables de su baja potencia tintórea y de su mala resistencia a los lavados o a la luz.

10

Por ello, los procedimientos conocidos de coloración capilar, ya sea en el campo de la coloración directa o de la coloración de oxidación, son susceptibles de ser mejorados.

15

En particular, existe una necesidad para proporcionar unos procedimientos de coloración de las fibras queratínicas humanas que permiten respetar la naturaleza de estas fibras, y en particular evitar su degradación, ofreciendo al mismo tiempo unos tintes potentes y resistentes a los agentes exteriores, en particular a los lavados, a la transpiración, a la luz, a las radiaciones UV, a la intemperie, a las fricciones y a los tratamientos químicos, tales como el tratamiento de ondulaciones permanentes.

20

Esta necesidad se resiente en particular con los colorantes azules, cuya tenacidad a la luz y a las radiaciones UV es generalmente poco satisfactorio.

25

Para colorear eficazmente las fibras queratínicas, la mayoría de los colorantes directos hidrófobos deben ser empleados en presencia de disolventes particulares, cuyo papel es vectorizarlos en la fibra. Entre los disolventes cosméticos conocidos para ello, se utilizan frecuentemente los disolventes aromáticos. Se puede citar más particularmente el alcohol bencílico, el benciloxietanol o también el fenoxietanol.

30

Sin embargo, la presencia de los disolventes aromáticos, muy poco solubles en medio acuoso, necesita el empleo de cantidades importantes de co-disolventes, habitualmente el etanol, para hacerlos compatibles con las formulaciones tintóreas clásicas.

35

Por otro lado, incluso en estas condiciones, la intensidad de las coloraciones obtenidas sigue siendo insuficiente o la selectividad sigue siendo demasiado elevada.

40

Además, unos agentes reductores tales como los hidrosulfitos se emplean a veces en el campo textil, con el fin de reducir los colorantes hidrófobos reductibles. Sin embargo, estos compuestos son nocivos para el medioambiente, y contaminan en particular de manera importante las aguas sucias. Por otro lado, liberan unos olores muy incómodos, que los hacen poco apropiados para una utilización en el campo cosmético.

45

Por lo tanto, existe una necesidad de proporcionar nuevas composiciones a base de colorantes hidrófobos para el tinte de los cabellos humanos, que sean más eficaces, siendo al mismo tiempo compatibles con los colorantes hidrófobos, y que respeten tanto el medioambiente como la naturaleza de los cabellos. Estas composiciones deben permitir asimismo obtener unos tintes potentes, poco selectivos y resistentes.

50

La solicitud de patente FR 2 771 286 a nombre de la solicitante describe, de una manera general, la utilización de compuestos de tipo indigoide en composiciones cosméticas, y más particularmente en unas composiciones de maquillaje tales como barras de labios, bases de maquillaje, coloretes o sombras de ojos, polvos libres o compactos, perfiladores de ojos, máscaras, esmaltes de uñas.

55

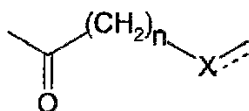
La solicitante ha descubierto de manera sorprendente que los problemas expuestos anteriormente podían ser resueltos mediante una composición tintórea que comprende uno o varios colorantes directos hidrófobos de logP superior o igual a 2, uno o varios agentes alcalinos orgánicos y/o una o varias bases minerales particulares, uno o varios compuestos (I) particulares y uno o varios compuestos orgánicos (II) particulares.

La invención tiene por lo tanto por objeto una composición tintórea que comprende:

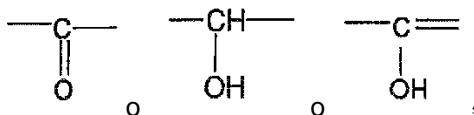
- uno o varios colorantes directos hidrófobos de logP superior o igual a 2, seleccionados de entre los colorantes indigoides,

- 5
- uno o varios agentes alcalinos orgánicos, y/o una o varias bases minerales seleccionadas de entre los carbonatos, los hidrogenocarbonatos, los hidróxidos de sodio, el hidróxido de potasio, y sus mezclas,

- 10
- uno o varios compuestos (I) que comprenden en su estructura una cadena:



designando n un número entero que varía de 0 a 4, y designando  $\text{---X---}$  un grupo:



15

y

- 20
- uno o varios compuestos orgánicos (II) que presentan un valor de parámetro de solubilidad  $\delta H$  de Hansen comprendido entre 5 y 15  $\text{Mpa}^{1/2}$  y de peso molecular inferior a 250 g/mol.

25

El valor del logP representa de manera clásica el coeficiente de reparto del colorante entre el octanol y el agua. El logP se puede calcular según el método descrito en el artículo de Meylan y Howard "Atom / Fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficient", J. Pharm. Sci. 84 83-92, 1995. Este valor puede también ser calculado a partir de numerosos programas disponibles en el mercado que determinan el logP en función de la estructura de una molécula. A título de ejemplo, se puede citar el programa Epiwin de la agencia medioambiental de los Estados Unidos.

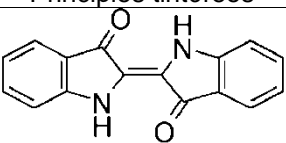
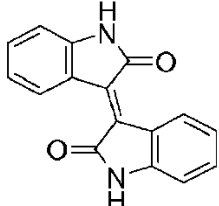
30

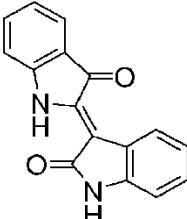
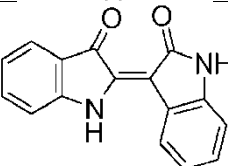
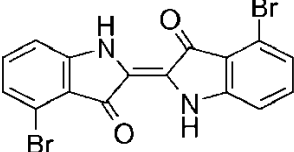
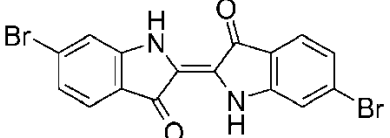
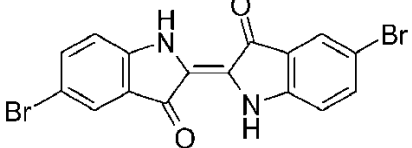
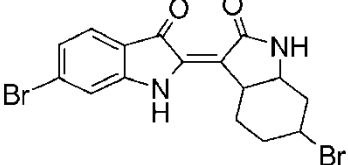
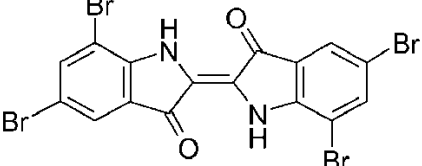
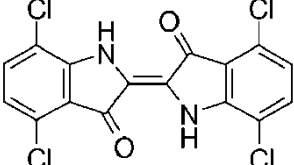
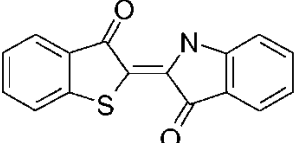
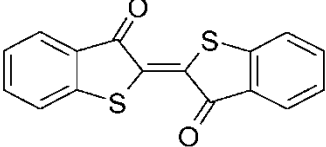
Se debe observar que el valor de logP se da habitualmente para una temperatura de 25°C y a presión atmosférica (760 mm Hg, es decir  $1,013 \cdot 10^5$  Pa).

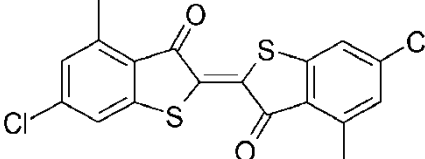
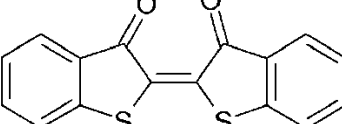
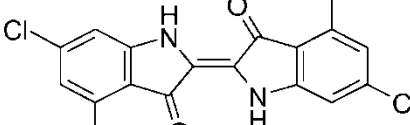
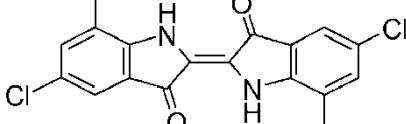
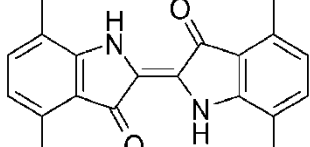
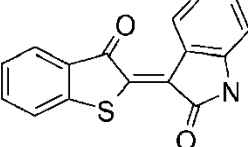
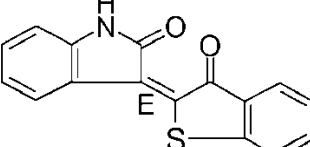
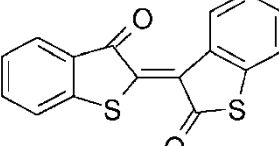
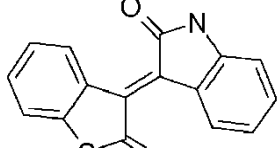
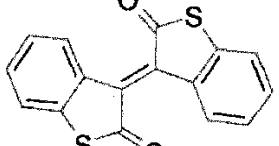
El o los colorantes directos hidrófobos presentes en la composición según la invención se seleccionan de entre los colorantes indigoides.

35

Los colorantes indigoides utilizados en la composición según la invención se pueden seleccionar de entre:

Nombre	Principios tintóreos
Índigo	
Isoíndigo	

Nombre	Principios tintóreos
Indirrubina	
Isoindirrubina	
4,4'-dibromo índigo	
6,6'-dibromo índigo	
5,5'-dibromo índigo	
cis-6,6'-dibromo índigo	
5,5',7,7'-tetrabromo índigo	
4,4',7,7'-tetracloro índigo	
3H-Indol-3-ona, 1,2-dihidro-2-(3-oxobenzo[b]tien-2(3H)-ilideno)	
Tioíndigo (otros nombres: C.I. 73300 C.I. Disperse Red 364 C.I. Solvent Red 242 C.I. Vat Red 41 Ciba Pink B Disperse Red 364)	

Nombre	Principios tintóreos
Vat Red 1 (Oralith)	
Cis-Tioíndigo (Benzo[b]tiofen-3(2H)-ona, 2-(3-oxobenzo[b]tien-2(3H)-ilideno)-, (2Z))	
6,6'-dicloro-4,4'-dimetilíndigo	
5,5'-dicloro-7,7'-dimetilíndigo	
4,4',7,7'-tetrametilíndigo	
Tioíndigo Scarlet R (otros nombres: 2H-Indol-2-ona, 1,3-dihidro-3-(3-oxobenzo[b]tien-2(3H)-ilideno); C.I. 73635)	
2H-Indol-2-ona, 1,3-dihidro-3-(3-oxobenzo[b]tien-2(3H)-ilideno)-, (3E)-	
Tioindirrubina (Benzo[b]tiofen-3(2H)-ona, 2-(2-oxobenzo[b]tiofen-3(2H)-ilideno))	
2H-Indol-2-ona, 1,3-dihidro-3-(2-oxobenzo[b]tiofen-3(2H)-ilideno)-	
Benzo[b]tiofen-2(3H)-ona, 3-(2-oxobenzo[b]tiofen-3(2H)-ilideno)	

Se pueden utilizar también, como colorantes directos hidrófobos de logP superior o igual a 2, los colorantes directos indigoides siguientes: leucoíndigo, leucoisoíndigo, leucoindirrubina,

leucoisindirrubina.

Los colorantes directos de logP superior o igual a 2 se seleccionan de entre los colorantes indigoides.

- 5 En las fórmulas (III) y (IV) anteriores, por átomo de halógeno, se designa en particular los átomos de cloro, de bromo, de yodo y de flúor.

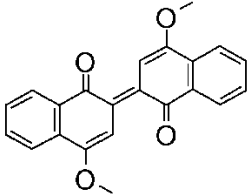
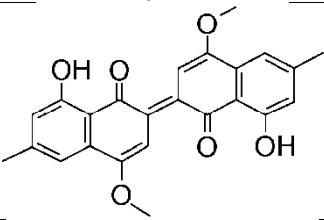
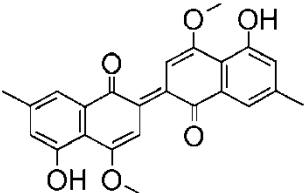
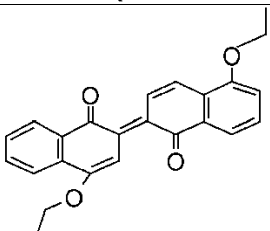
10 Preferentemente, los radicales  $R_1$  y  $R'_1$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1$  a  $C_{10}$  o un radical alcoxi de  $C_1$  a  $C_{10}$ , pudiendo estos radicales estar sustituidos o no con uno o varios átomos de halógeno y/o con uno o varios grupos hidroxilo.

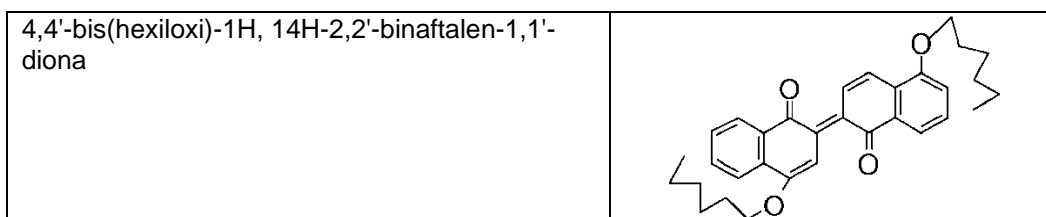
De manera particularmente preferida, los radicales  $R_1$  y  $R'_1$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1$  a  $C_8$ .

- 15 Preferentemente, los radicales  $R_2, R'_2, R_3, R'_3, R_4, R'_4, R_5$  y  $R'_5$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo o alquilo de  $C_1$  a  $C_{10}$ , pudiendo estos radicales estar sustituidos o no con uno o varios átomos de halógeno y/o con uno o varios grupos hidroxilo.

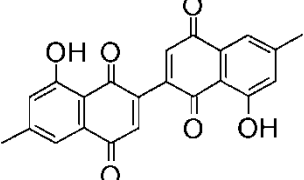
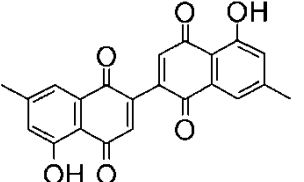
- 20 De manera particularmente preferida, los radicales  $R_2, R'_2, R_3, R'_3, R_4, R'_4, R_5, R'_5$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo de  $C_1$  a  $C_8$ , un radical alquilo de  $C_1$  a  $C_8$ .

- 25 Entre los compuestos de fórmula (III) susceptibles de ser utilizados en las composiciones según la invención, se prefieren más particularmente los compuestos siguientes:

Nombre	Estructura
Índigo Russig's Blue	
Diosíndigo A	
Diosíndigo B	
4,4'-dietoxi-2,2'-binaftiliden-1,1'-diona	



Entre los compuestos de fórmula (II) susceptibles de ser utilizados en las composiciones según la invención, se prefieren más particularmente los compuestos siguientes:

Nombre	Estructura
mamegaquinona	
biramentaceona	

5

El o los colorantes directos hidrófobos de logP superior o igual a 2 representan generalmente del 0,001 al 20% en peso, preferentemente del 0,01 al 20% en peso, preferentemente del 0,01 al 10% en peso, aún más preferentemente del 0,05 al 10% en peso, mejor del 0,1 al 5% en peso del peso total de la composición cosmética.

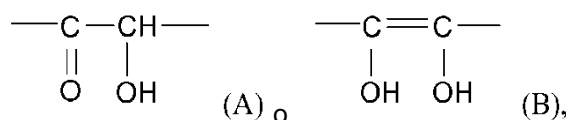
10

Como se ha explicado anteriormente, la composición según la invención comprende asimismo uno o varios compuestos particulares (I).

Preferentemente, el número entero n designa 0, 1 o 2.

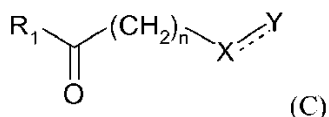
15

Preferentemente, el o los compuestos (I) presentan en su estructura una cadena:



20 siendo (B) la forma tautómera de (A).

El o los compuestos (I) responden más particularmente a la fórmula (C) siguiente:

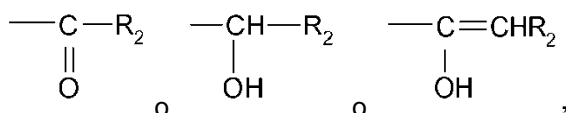


25

con:

n que designa un número entero que varía de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2, y  $\text{---X---Y}$  que designa un grupo:

30

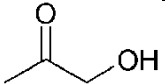
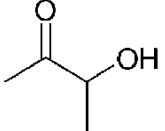
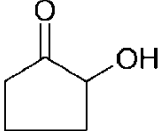
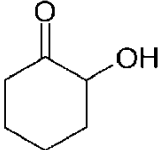
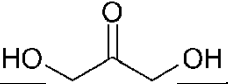
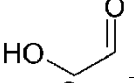
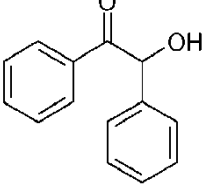
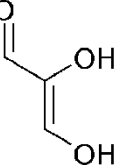
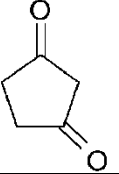
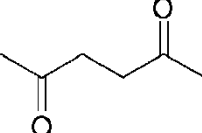




5 representando  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno; un radical fenilo sustituido o no sustituido; un radical hidroxilo; un radical alcoxi de  $C_1-C_4$ ; un radical alquilo de  $C_1-C_4$  lineal o ramificado, no sustituido o sustituido con uno o dos radicales seleccionados de entre los radicales  $-OR'$ ,  $-C(O)R''$ ,  $-COOR'''$ , representando  $R'$ ,  $R''$  y  $R'''$ , independientemente unos de los otros, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$  lineal o ramificado, o

10 formando  $R_1$  y  $R_2$ , con la cadena carbonada a la que están unidos, un ciclo no aromático carbonado de 5 a 6 eslabones no sustituido.

El o los compuestos particulares (I) se seleccionan preferentemente de entre los compuestos siguientes:

Hidroxiacetona	
Acetoína	
Glutaróina	
Adipoína	
Dihidroxiacetona	
Glicolaldehído	
Benzoína	
2,3-dihidroxiacrilaldehído	
Ciclopentano diona	
Acetonil acetona	

Acetil acetona	
Diacetilo	
Dipropionilo	
Ácido 2-cetoglutarico	
Ácido 3-cetoglutarico	
Ácido piruvico	
Ácido levulínico	
Ácido acetoacético	
Ácido propionilacético	
Ácido acetonilmalónico	
Acetoacetato de metilo	
Acetoacetato de etilo	
Ácido acetopiruvico	
Ciclohexanodiona	

El o los compuestos (I) preferidos son los compuestos  $\alpha$ -hidroxiacetónicos, tales como la hidroxiacetona, acetoína, glutaroína, adipoína, benzoína, dihidroxiacetona, glicolaldehído, y 2,3-dihidroxiacril-aldehído.

5

El o los compuestos (I) representan generalmente del 0,01 al 20% en peso, preferentemente del 0,05 al 10% en peso, mejor del 0,1 al 5% en peso del peso total de la composición cosmética.

10

La composición según la invención comprende asimismo uno o varios agentes alcalinos orgánicos, y/o una o varias bases minerales seleccionadas de entre los carbonatos, los hidrogenocarbonatos, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, y sus mezclas, y preferentemente de entre los agentes alcalinos orgánicos, y/o una o varias bases minerales seleccionadas de entre los carbonatos, los

hidrogenocarbonatos, y sus mezclas.

Por "agente alcalino orgánico", se entiende, en el sentido de la invención, un compuesto orgánico que, por su presencia en la composición, aumenta el pH de la composición en por lo menos 0,05 unidades de pH y preferentemente de por lo menos 0,1 unidades de pH.

Preferentemente, el o los agentes alcalinos orgánicos de la invención tienen un  $pK_b$  a 25°C que varía de 1 a 12.

De manera conocida en sí, para un agente alcalino, se designa por " $pK_b$ " el valor que corresponde a  $-\log(K_b)$ , designando  $K_b$  la constante de disociación en el agua de este agente alcalino. Cuando el agente alcalino orgánico comprende más de una función básica, se debe observar que el  $pK_b$  según la invención corresponde a la función de basicidad más elevada.

Preferentemente, el o los agentes alcalinos orgánicos según la invención presentan un  $pK_b$  a 25°C que varía de 1 a 10, y más preferentemente de 2 a 6.

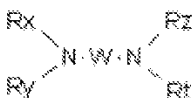
De manera más preferida, el o los agentes alcalinos orgánicos según la invención se seleccionan de entre las aminas orgánicas que presentan un  $pK_b$  a 25°C tal como se ha definido anteriormente.

Así, según una primera variante, el o los agentes alcalinos orgánicos según la invención, se seleccionan de entre las aminas que comprenden una función amina primaria, secundaria o terciaria, y uno o varios grupos alquilo, lineales o ramificados, de  $C_1$ - $C_8$  portadores de uno o varios radicales hidroxilo.

Convienen, en particular, las aminas orgánicas seleccionadas de entre las alcanolaminas, tales como las mono-, di- o tri-alcanolaminas, que comprenden uno a tres radicales hidroxialquilo, idénticos o no, de  $C_1$ - $C_4$ .

Entre este tipo de compuestos, se puede citar monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, N-dimetilaminoetanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, triisopropanolamina, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 3-amino-1,2-propanodiol, 3-dimetilamino-1,2-propanodiol, tris-hidroximetilaminometano.

Según una segunda variante, el o los agentes alcalinos orgánicos según la invención se seleccionan de entre las aminas orgánicas de fórmula siguiente:



en la que W es un resto alquileo de  $C_1$ - $C_6$ , eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , Rx, Ry, Rz y Rt, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1$ - $C_6$  o hidroxialquilo de  $C_1$ - $C_6$ , aminoalquilo de  $C_1$ - $C_6$ .

Se pueden citar, a título de ejemplo de dichas aminas, el 1,3-diaminopropano, el 1,3-diamino-2-propanol, la espermina, la espermidina.

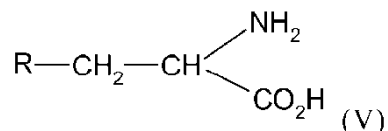
Según una tercera variante, el o los agentes alcalinos orgánicos según la invención se seleccionan de entre los aminoácidos.

Más particularmente, los aminoácidos que se pueden utilizar son de origen natural o sintético, en su forma L, D, o racémica, y comprenden por lo menos una función ácida seleccionada más particularmente de entre las funciones ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos o fosfóricos. Los aminoácidos pueden encontrarse en forma neutra o iónica.

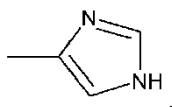
A título de aminoácidos que se pueden utilizar en la presente invención, se puede citar en particular ácido aspártico, ácido glutámico, alanina, arginina, ornitina, citrulina, asparagina, carnitina, cisteína, glutamina, glicina, histidina, lisina, isoleucina, leucina, metionina, N-fenilalanina, prolina, serina, taurina, treonina, triptófano, tirosina y valina.

Los aminoácidos preferidos son unos aminoácidos básicos que comprenden una función amina suplementaria eventualmente incluida en un ciclo o en una función ureido.

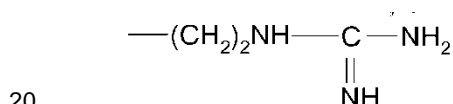
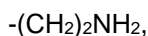
- 5 Dichos aminoácidos básicos se seleccionan, preferentemente, de entre los que responden a la fórmula (V) siguiente:



- 10 en la que R designa un grupo seleccionado de entre:



- 15  $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ,



Los compuestos que corresponden a la fórmula (V) son histidina, lisina, arginina, ornitina, citrulina.

- 25 Según una cuarta variante, el o los agentes alcalinos orgánicos según la invención se seleccionan de entre las aminas orgánicas de tipo heterocíclico. Se pueden citar en particular, además de la histidina ya mencionada en los aminoácidos, la piridina, piperidina, imidazol, triazol, tetrazol, bencimidazol.

- 30 Según una quinta variante, el o los agentes alcalinos orgánicos según la invención se seleccionan de entre los dipéptidos de aminoácidos. A título de dipéptidos de aminoácidos que se pueden utilizar en la presente invención, se pueden citar en particular la carnosina, la anserina y la baleína.

- 35 Según una sexta variante, el o los agentes alcalinos orgánicos según la invención se seleccionan de entre los compuestos que comprenden una función guanidina. Así, el agente alcalino orgánico se puede seleccionar de entre la guanidina, la arginina ya mencionada a título de aminoácido, creatina, creatinina, 1,1-dimetilguanidina, 1,1-dietilguanidina, glicociamina, metformina, agmatina, n-amidinoalanina, ácido 3-guanidinopropiónico, ácido 4-guanidinobutírico y ácido 2-([amino(imino)metil]amino)etano-1-sulfónico.

- 40 Preferentemente, el o los agentes alcalinos orgánicos se seleccionan de entre las alcanolaminas, los aminoácidos básicos, los compuestos que comprenden una función guanidina, y sus mezclas.

De manera aún más preferida, el o los agentes alcalinos orgánicos se seleccionan de entre las alcanolaminas, en particular la monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina.

- 45 Por "carbonato" se designa, de manera conocida en sí, una sal que contiene el anión  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Por "hidrogenocarbonato", también denominado bicarbonato, se designa, de manera conocida en sí, una sal que contiene el anión  $\text{HCO}_3^-$ .

- 50 Preferentemente, la o las bases minerales se seleccionan de entre los carbonatos de metales alcalinos, los hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, y sus mezclas.

Los metales alcalinos preferidos son el litio, el sodio y el potasio.

5 Según un modo de realización particularmente preferido, la o las bases minerales se seleccionan de entre el carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, y sus mezclas.

10 El o los agentes alcalinos orgánicos y/o la o las bases minerales representan del 0,1 al 20% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso, y más preferentemente del 1 al 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

15 La composición según la invención comprende asimismo uno o varios compuestos orgánicos (II) que presentan un valor del parámetro de solubilidad  $\delta H$  de Hansen comprendido entre 5 y 15  $\text{Mpa}^{1/2}$ , y mejor entre 8 y 15  $\text{Mpa}^{1/2}$ .

Preferentemente, estos compuestos son líquidos a la temperatura de 25°C y a presión atmosférica (760 mm Hg, es decir 1,013.10<sup>5</sup> Pa).

20 El o los compuestos orgánicos que presentan un valor del parámetro de solubilidad  $\delta H$  de Hansen, tal como se ha definido anteriormente están descritos, por ejemplo, en el documento de referencia "Hansen solubility parameters A user's handbook, Charles M. HANSEN", CRC Press, 2000, páginas 167 a 185, o bien en el documento "Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters", CRC Press, páginas 95 a 121 y páginas 177 a 185.

25 Este valor del parámetro de solubilidad  $\delta H$  está relacionado con la formación de enlaces hidrógenos.

En particular, el documento "Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters", CRC Press, páginas 95 a 121 y páginas 177 a 185, da la ecuación  $\delta H = (\sum -^z U_h/V)^{1/2}$

30 en la que

35  $^z U_h$  (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) describe las contribuciones del grupo funcional considerado en los parámetros de solubilidad relacionada con los enlaces hidrógenos (valores en la tabla 14, página 183), estando este parámetro  $^z U_h$  descrito asimismo en el documento "The relation between surface tension and solubility parameter in liquids", Bagda, E, Farbe Lack, 84, 212, 1978;

y V es el volumen de la molécula.

40 Se debe observar que el valor del parámetro de solubilidad  $\delta H$  viene dado habitualmente para una temperatura de 25°C y a presión atmosférica (760 mm de Hg, es decir 1,013.10<sup>5</sup> Pa).

45 Dicho o dichos compuestos orgánicos (II) se pueden seleccionar de entre los alcoholes, los ésteres alifáticos, los éteres, los alcoholes aromáticos, los alcoholes alquilarílicos, los ácidos aromáticos, los ácidos alifáticos, los carbonatos de alquileo tales como el carbonato de propileno, las lactonas como la ibutirolactona, y sus mezclas.

50 Preferentemente, dicho o dichos compuestos orgánicos (II) se seleccionan de entre los alcoholes, los ésteres alifáticos, los éteres, los alcoholes aromáticos, los alcoholes alquilarílicos, los ácidos aromáticos, los ácidos alifáticos, y sus mezclas.

55 Aún más preferentemente, dicho o dichos compuestos orgánicos (II) se seleccionan de entre el 1-octanol, el 1-decanol, alcohol tridecílico, acetato de dipropilenglicol monometil éter, dipropilenglicol metil éter, tripropilenglicol metil éter, propilenglicol n-butil éter, propilenglicol n-propil éter, propilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter y monometil éter, 3-fenil-1-propanol, 2-fenil-1-propanol, alcohol bencílico, benciloxietanol, fenoxietanol, y las mezclas de estos compuestos.

El compuesto orgánico (II) se selecciona preferentemente de entre los alcoholes aromáticos, los alcoholes alquilarílicos, y aún más preferentemente el alcohol bencílico.

El o los compuestos orgánicos (II), cuando están presentes, representan generalmente del 0,1 al 20%, preferentemente del 1 al 5%, en peso del peso total de la composición.

5 La composición según la invención puede comprender asimismo uno o varios colorantes adicionales. En particular, la composición según la invención puede comprender asimismo por lo menos un colorante adicional, diferentes de los colorantes de carácter hidrófobo de logP superior o igual a 2, seleccionado de entre los colorantes naturales y los colorantes directos no naturales, los precursores de colorante de oxidación, y sus combinaciones.

10 Por "colorantes naturales" se entiende cualquier colorante o precursor de colorante que tiene una presencia natural y que se produce o bien por extracción, y eventualmente purificación, desde una matriz vegetal, o bien por síntesis química.

15 Los colorantes naturales adicionales convenientes en particular para la realización de la invención se pueden seleccionar por ejemplo de entre ácido carmínico, ácido kermésico, isatina, clorofilinas, hemateína, hematoxilina, brasilina, brasileína, betanina, flavonoides, antocianos.

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

La composición puede comprender asimismo uno o varios colorantes directos no naturales adicionales, diferentes de los colorantes de carácter hidrófobo descritos anteriormente, y seleccionados de entre unas especies iónicas o no iónicas, preferentemente catiónicas o no iónicas.

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

30 Más particularmente, los colorantes azoicos comprenden una función -N=N-, de la cual los dos átomos de nitrógeno no están simultáneamente acoplados en un ciclo. No obstante, no se excluye que uno de los dos átomos de nitrógeno de la cadena -N=N- esté acoplado en un ciclo.

35 Los colorantes de la familia de las metinas son más particularmente unos compuestos que comprenden por lo menos una cadena seleccionada de entre  $>C=C<$  y  $-N=C<$ , de la cual los dos átomos no están simultáneamente acoplados en un ciclo. No obstante, se precisa que uno de los átomos de nitrógeno o de carbono de las cadenas puede estar acoplado en un ciclo. Más particularmente, los colorantes de esta familia proceden de compuestos de tipo metina verdadera, que comprenden una o varias cadenas  $-C=C-$  citadas anteriormente, azometina, que comprenden por lo menos una o varias cadenas  $-C=N-$  con, por ejemplo, las azacarbocianinas y sus isómeros, las diazacarbocianinas y sus isómeros, las tetraazacarbocianinas, los mono- y di-arilmetanos, las indoaminas o difenilaminas, los indofenoles, las indoanilinas.

45 En cuanto a los colorantes de la familia de los carbonilos, se pueden citar, por ejemplo, los colorantes no naturales seleccionados de entre acridona, benzoquinona, antraquinona, naftoquinona, benzantrona, antrantrona, pirantrona, pirazolantrona, pirimidinoantrona, flavantrona, idantrona, flavona, (iso)violantrona, isoindolinona, bencimidazolona, isoquinolinona, antrapiridona, pirazoloquinazolona, perinona, quinacridona, quinoftalona, naftalimida, antrapirimidina, dicetopirrolopirrolo, cumarina.

50 En cuanto a los colorantes de la familia de las azinas cíclicas, se pueden citar en particular azina, xanteno, tioxanteno, fluorindina, acridina, (di)oxazina, (di)tiazina, pironina.

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

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

A título de ejemplos de colorantes directos de síntesis adicionales particularmente convenientes, se

pueden citar los colorantes nitrados de la serie bencénica, los colorantes directos azoicos, azometínicos, metínicos, las azacarbocianinas como las tetraazacarbocianinas y las tetraazapentametinas, los colorantes directos quinónicos y en particular antraquinónicos, naftoquinónicos o benzoquinónicos, los colorantes directos azínicos, xanténicos, triarilmetánicos, indoamínicos, las ftalocianinas y las porfirinas, solos o en mezcla. De manera aún más preferida, estos colorantes directos adicionales se seleccionan de entre los colorantes nitrados de la serie bencénica, los colorantes directos azoicos, azometínicos, metínicos, las tetraazacarbocianinas y las tetraazapentametinas, solos o en mezcla.

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

En el caso de colorantes policromofóricos, los cromóforos están unidos entre sí mediante por lo menos un brazo de unión que puede ser catiónico o no.

Entre los colorantes policromofóricos, se pueden citar más particularmente los colorantes di- o tri-cromofóricos azoicos y/o azometínicos, tales como hidrazónicos, simétricos o no, que comprenden, por un lado, por lo menos un heterociclo aromático que comprende 5 o 6 eslabones, eventualmente condensado, que comprende por lo menos un átomo de nitrógeno cuaternizado acoplado en dicho heterociclo y eventualmente por lo menos otro heteroátomo, tal como el nitrógeno, el azufre, el oxígeno y, por otro lado, por lo menos un grupo fenilo o naftilo eventualmente sustituido, eventualmente portador de por lo menos un grupo -OR, representando R un átomo de hidrógeno, un radical alquilo eventualmente sustituido de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un núcleo fenilo eventualmente sustituido, o por lo menos un grupo N(R')<sub>2</sub>, con R' idénticos o no, que representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo eventualmente sustituido de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un núcleo fenilo eventualmente sustituido, pudiendo los radicales R' formar, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado de 5 o 6 eslabones, o también uno y/o los dos radicales R' pueden formar cada uno, con el átomo de carbono del ciclo aromático dispuesto en orto del átomo de nitrógeno, un heterociclo saturado de 5 o 6 eslabones.

A título de heterociclo catiónico aromático, se pueden citar, preferentemente, los ciclos de 5 o 6 eslabones que comprenden de 1 a 3 átomos de nitrógeno, preferentemente 1 o 2 átomos de nitrógeno, estando uno cuaternizado, estando dicho heterociclo por otro lado eventualmente condensado con un núcleo bencénico. Se debe observar asimismo que el heterociclo puede comprender eventualmente otro heteroátomo diferente del nitrógeno, como el azufre o el oxígeno.

Si los heterociclos o grupos fenilo o naftilo están sustituidos, lo están, por ejemplo, con uno o varios radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> eventualmente sustituidos por un grupo hidroxilo, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acetilamino, amino sustituido con uno o dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, eventualmente portadores de un grupo hidroxilo, o pudiendo los dos radicales formar, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 eslabones, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un radical hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amino, un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portadores de un grupo hidroxilo.

Preferentemente, el brazo de unión es una cadena de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineal, ramificada o cíclica, eventualmente interrumpida por lo menos por un heteroátomo, tal como el nitrógeno, el oxígeno y/o por lo menos por un grupo que comprende CO, SO<sub>2</sub>, eventualmente interrumpida por lo menos por un grupo fenilo o naftilo sustituido o no, eventualmente interrumpida por lo menos por un heterociclo saturado, insaturado o aromático, condensado o no con un núcleo fenilo, comprendiendo dicho heterociclo por lo menos un átomo de nitrógeno cuaternizado acoplado en dicho ciclo y eventualmente por lo menos otro heteroátomo, tal como el oxígeno, el nitrógeno o el azufre, eventualmente interrumpida por lo menos por un grupo amonio cuaternario sustituido con dos grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, no comprendiendo el brazo de unión ningún grupo nitro, nitroso o peroxo.

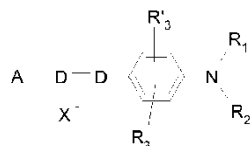
Si los heterociclos o núcleos aromáticos están sustituidos, lo están por ejemplo con uno o varios

radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> eventualmente sustituidos con un grupo hidroxilo, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acetilamino, amino sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, eventualmente portadores de un grupo hidroxilo, o pudiendo los dos radicales formar, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 eslabones, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un radical hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amino, un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portadores de un grupo hidroxilo.

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

Entre los colorantes directos monocromofóricos azoicos, azometinas, metinas o tetraazapentametas que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar los colorantes catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP 714954, FR 2189006, FR 2285851, FR-2140205, EP 1378544, EP 1674073.

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



en la que:

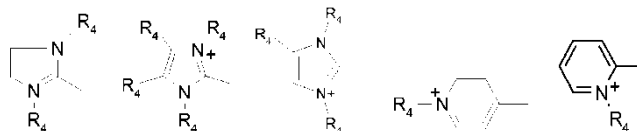
D representa un átomo de nitrógeno o el grupo -CH,

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, que puede estar sustituido con un radical -CN, -OH o -NH<sub>2</sub>, o forman, con un átomo de carbono del ciclo bencénico, un heterociclo eventualmente oxigenado o nitrogenado, que puede estar sustituido con uno o varios radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical 4'-aminofenilo,

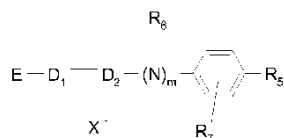
R<sub>3</sub> y R<sub>3'</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno seleccionado de entre el cloro, el bromo, el yodo y el flúor, un radical ciano, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o acetiloxi,

X<sup>-</sup> representa un anión, seleccionado preferentemente de entre el cloruro, el metilsulfato y el acetato,

A representa un grupo seleccionado de entre las estructuras siguientes:



en las que R<sub>4</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que puede estar sustituido con un radical hidroxilo,



en la que:

R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un átomo de halógeno tal como el bromo, el cloro, el yodo o el flúor,



R<sub>6</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o forma, con un átomo de carbono del ciclo bencénico, un heterociclo eventualmente oxigenado y/o sustituido con uno o varios grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

5

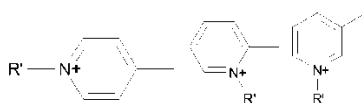
R<sub>7</sub> representa un átomo de hidrógeno o de halógeno tal como el bromo, el cloro, el yodo o el flúor,

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de nitrógeno o el grupo -CH,

10 m = 0 o 1,

X<sup>-</sup> representa un anión cosméticamente aceptable, y seleccionado preferentemente de entre el cloruro, el metilsulfato y el acetato,

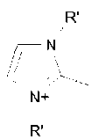
15 E representa un grupo seleccionado de entre las estructuras siguientes:



en las que R' representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20

Cuando m = 0 y D<sub>1</sub> representa un átomo de nitrógeno, entonces E puede designar asimismo un grupo de estructura siguiente:

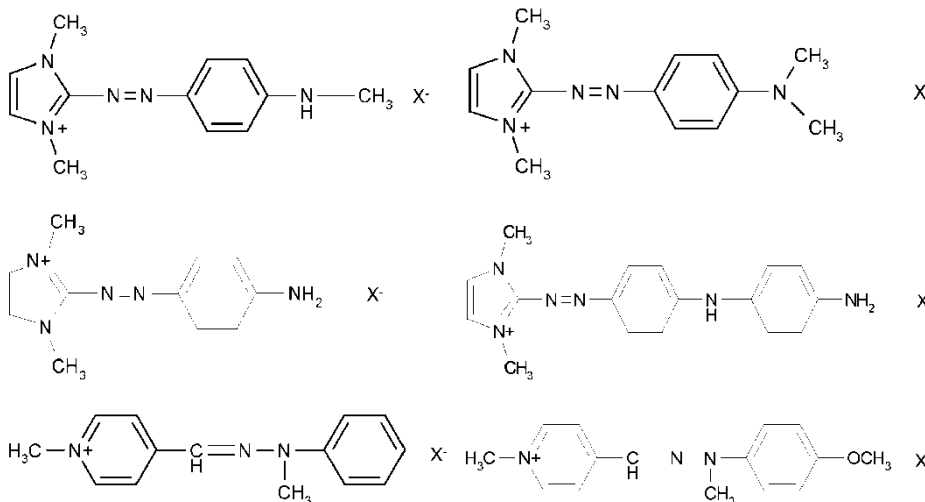


25

en la que R' representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

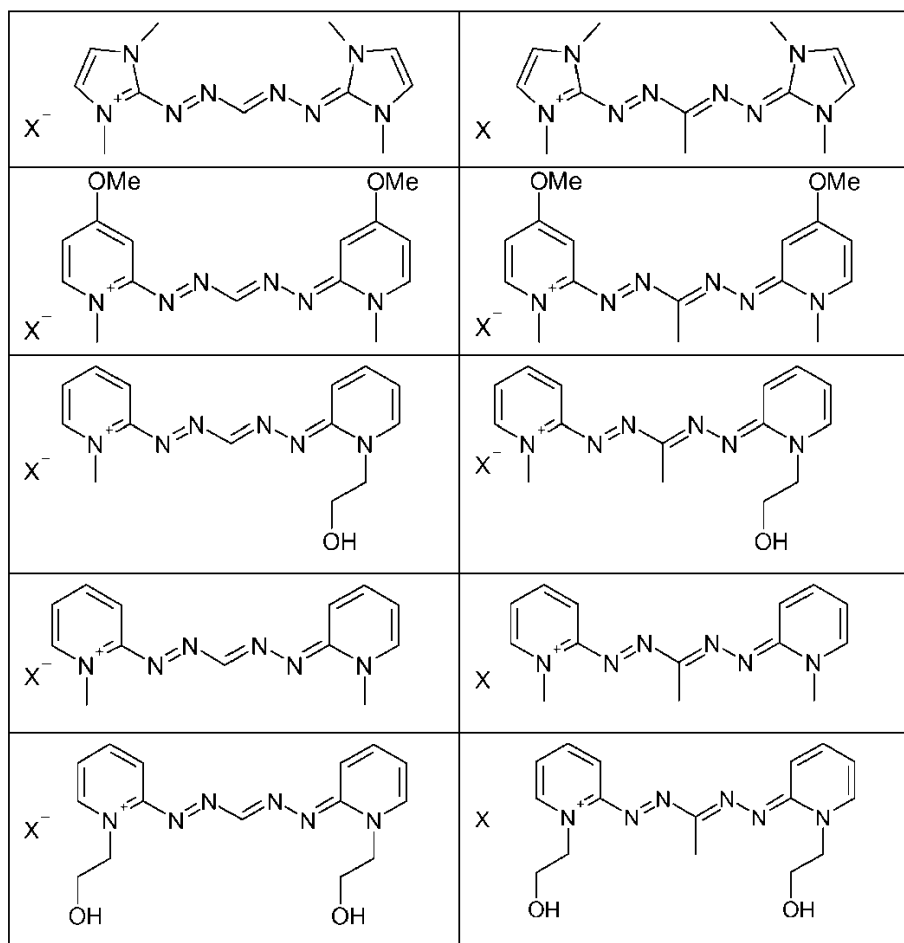
Entre los compuestos citados anteriormente, se utilizan muy particularmente los compuestos siguientes:

30



35

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



X<sup>-</sup> representa un anión, seleccionado preferentemente de entre el cloruro, el yoduro, el metilsulfato, el etilsulfato, el acetato.

5

La composición tintórea puede comprender asimismo uno o varios precursores de colorantes de oxidación, más particularmente una o varias bases de oxidación, eventualmente combinada(s) con uno o varios acopladores.

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

15 Entre las parafenilendiaminas, se pueden citar, a título de ejemplos, la parafenilendiamina, paratoluilendiamina, 2-cloro-parafenilendiamina, 2,3-dimetil-parafenilendiamina, 2,6-dimetil-parafenilendiamina, 2,6-dietil-parafenilendiamina, 2,5-dimetil-parafenilendiamina, N,N-dimetil-parafenilendiamina, N,N-dietil-parafenilendiamina, N,N-dipropil-parafenilendiamina, 4-amino N,N-dietil-3-metilanilina, N,N-bis-(β-hidroxietil)-parafenilendiamina, 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)amino-2-metilanilina, 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)amino-2-cloroanilina, 2-β-hidroxietil-parafenilendiamina, 2-fluoro-  
20 parafenilendiamina, 2-isopropil-parafenilendiamina, N-(β-hidroxipropil)-parafenilendiamina, 2-hidroximetil-parafenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-parafenilendiamina, N,N-(etil,β-hidroxietil)-parafenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxipropil)-parafenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-parafenilendiamina, N-fenil-parafenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-parafenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-parafenilendiamina, N-(β-metoxietil)-parafenilendiamina, 4-aminofenilpirrolidina, 2-tienil-  
25 parafenilendiamina, 2-β-hidroxietilamino-5-aminotolueno, 3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas citadas anteriormente, se prefieren particularmente la parafenilendiamina, paratoluilendiamina, 2-isopropil-parafenilendiamina, 2-β-hidroxietil-

parafenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-parafenilendiamina, 2,6-dimetil-parafenilendiamina, la 2,6-dietil-parafenilendiamina, 2,3-dimetil-parafenilendiamina, N,N-bis-(β-hidroxietil)-parafenilendiamina, 2-cloro-parafenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

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

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

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

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

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

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

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

45 Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar los compuestos descritos en las patentes DE 3843892, DE 4133957 y las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988, como el 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)pirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino 1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil 3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol, 3,5-diamino-4-(β-hidroxietil)amino-1-metilpirazol, y sus sales de adición. Se puede utilizar también el 4-5-diamino-1-(β-metoxietil)pirazol.

A título de derivados pirazólicos, se pueden citar también las diamino-N,N-dihidropirazolopirazolonas y

en particular las descritas en la solicitud FR 2886136, tales como los compuestos siguientes y sus sales de adición: 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-etilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-isopropilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 2-amino-3-(2-hidroxietil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-dimetilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona, 4-amino-1,2-dietil-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 4-amino-5-(3-dimetilamino-pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 2,3-diamino-6-hidroxi-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona.

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

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

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

A título de ejemplos, se pueden citar el 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietiloxi)benceno, 2-amino-4-( $\beta$ -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 3-ureidoanilina, 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, sesamol, 1- $\beta$ -hidroxietilamino-3,4-metilendioxi-benceno,  $\alpha$ -naftol, 2-metil-1-naftol, 6-hidroxiindol, 4-hidroxiindol, 4-hidroxi-N-metilindol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 6-hidroxibenzomorfolina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3,4-metilendioxi-benceno, 2,6-bis-( $\beta$ -hidroxietilamino)tolueno, 6-hidroxiindolina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 1-H-3-metilpirazol-5-ona, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-dimetilpirazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2,6-dimetil-[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-metilpirazolo-[1,5-a]-bencimidazol, sus sales de adición con un ácido, y sus mezclas.

De manera general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores que se pueden utilizar en el marco de la invención se seleccionan de entre las sales de adición con un ácido tales como los clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, benenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

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

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

Cuando están presentes, el o los colorantes adicionales representan del 0,01 al 10% en peso y preferentemente del 0,5 al 5% en peso con respecto al peso de la composición.

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

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

Los organopolisiloxanos están definidos con mayor detalle en el documento de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academic Press. Pueden ser volátiles o no volátiles.

Cuando son volátiles, las siliconas se seleccionan más particularmente de entre las que poseen un

punto de ebullición comprendido entre 60°C y 260°C.

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

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

10 La composición según la invención puede comprender asimismo uno o varios agentes espesantes orgánicos.

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

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

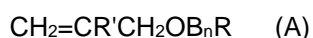
25 En lo que se refiere a los agentes espesantes asociativos, se pueden utilizar uno o varios polímeros de naturaleza no iónica o iónica, preferentemente aniónica o catiónica.

30 Su estructura química comprende más particularmente por lo menos una zona hidrófila y por lo menos una zona hidrófoba. Por "grupo hidrófobo" se entiende un radical o un polímero de cadena hidrocarbonada, saturada o no, lineal o ramificada, que comprende por lo menos 8 átomos de carbono, preferentemente 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.

35 Preferentemente, el grupo hidrocarbonado procede de un compuesto monofuncional. A título de ejemplo, el grupo hidrófobo puede proceder de un alcohol graso, tal como el alcohol estearílico, alcohol dodecílico, alcohol decílico. Puede designar asimismo un polímero hidrocarbonado, tal como, por ejemplo, el polibutadieno.

40 Entre los polímeros anfífilos aniónicos que comprenden por lo menos una cadena grasa o hidrófoba, se pueden citar:

- 45
- (I) los polímeros que comprenden por lo menos una unidad hidrófila, y por lo menos una unidad de éter de alilo de cadena grasa, más particularmente aquellos cuya unidad hidrófila está constituida por un monómero aniónico insaturado etilénico, ventajosamente por un ácido carboxílico vinílico y muy particularmente por un ácido acrílico o un ácido metacrílico, y sus mezclas, y cuya unidad de éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de fórmula (A) siguiente:



55 en la que R' designa H o CH<sub>3</sub>, B designa el radical etilenoxi, n es cero o designa un número entero que varía de 1 a 100, R designa un radical hidrocarbonado seleccionado de entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilo, que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 24, y más particularmente aún de 12 a 18 átomos de carbono. Una unidad de fórmula (A) preferida más particularmente es una unidad en la que R' designa H,

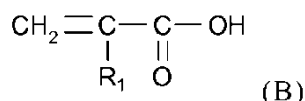
n es igual a 10, y R designa un radical estearilo de C<sub>18</sub>.

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

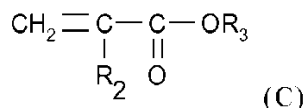
Entre estos últimos, se prefieren muy particularmente los terpolímeros reticulados de ácido metacrílico, de acrilato de etilo, de polietilenglicol (10 OE) éter de alcohol estearílico, tales como el Steareth 10, en particular los comercializados por la compañía ALLIED COLLOIDS con las denominaciones Salcare SC 80 y Salcare SC90, que son unas emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero reticulado de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de Steareth-10-aliléter (40/50/10).

- (II) los polímeros que comprenden por lo menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico, y por lo menos una unidad hidrófoba de tipo éster de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> de ácido carboxílico insaturado.

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



en la que R<sub>1</sub> designa H o CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, es decir unas unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico, y cuya unidad hidrófoba de tipo éster de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de fórmula (C) siguiente:



en la que R<sub>2</sub> designa H o CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, es decir unas unidades de acrilatos, metacrilatos o etacrilatos, y preferentemente H, es decir unas unidades de acrilatos o CH<sub>3</sub>, es decir unas unidades de metacrilatos, designando R<sub>3</sub> un radical alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> y preferentemente de C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

Los ésteres de alquilos de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> de ácidos carboxílicos insaturados son, por ejemplo, el acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de dodecilo, y los metacrilatos correspondientes, tales como el metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de dodecilo.

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

(i) esencialmente ácido acrílico,

(ii) un éster de fórmula (C) descrita anteriormente y en la que R<sub>2</sub> designa H o CH<sub>3</sub>, designando R<sub>3</sub> un radical alquilo que tiene de 12 a 22 átomos de carbono,

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

Entre este tipo de polímeros aniónicos de cadena grasa, se utilizarán más particularmente los constituidos por el 95 al 60% en peso de ácido acrílico, que corresponde a la unidad hidrófila, por el 4 al 40% en peso de acrilato de alquilos de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> que corresponde a la unidad hidrófoba, y por el 0 al 6% en peso de monómero polimerizable reticulante, o bien los constituidos por el 98 al 96% en peso

de ácido acrílico, que corresponde a la unidad hidrófila, por el 1 al 4% en peso de acrilato de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> que corresponde a la unidad hidrófoba, y del 0,1 al 0,6% en peso de monómero polimerizable reticulante, tales como los descritos anteriormente.

5 Entre dichos polímeros anteriores, se prefiere muy particularmente según la presente invención, los productos comercializados por la compañía GOODRICH con las denominaciones comerciales Pemulen TR1, Pemulen TR2, Carbopol 1382, y aún más preferentemente el Pemulen TR1, y el producto comercializado por la compañía S.E.P.I.C. con la denominación Coatex SX.

10 • (III) los terpolímeros de anhídrido maleico/ $\alpha$ -olefina de C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maleato de alquilo, tal como el producto copolímero de anhídrido maleico/ $\alpha$ -olefina de C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maleato de isopropilo comercializado con el nombre Perfoma V 1608 por la compañía NEWPHASE TECHNOLOGIES.

15 • (IV) los terpolímeros acrílicos que comprenden:

(a) del 20% al 70% en peso de un ácido carboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica,

20 (b) del 20 al 80% en peso de un monómero con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica no tensioactivo diferente de (a),

25 (c) del 0,5 al 60% en peso de un monouretano no iónico, que es el producto de reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato con insaturación monoetilénica, tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0173109 y más particularmente un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetil metaisopropenil bencil isocianato de alcohol behenílico etoxilado (400E) en dispersión acuosa al 25%.

30 • (V) los copolímeros que comprenden entre sus monómeros un ácido carboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica y un éster de ácido carboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica y de un alcohol graso (C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)oxialquilenado.

Preferentemente, estos compuestos comprenden asimismo, como monómero, un éster de ácido carboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica y de alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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

40 Los polímeros anfífilos no iónicos de cadena grasa o hidrófoba se seleccionan preferentemente de entre:

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

45 ○ las hidroxietilcelulosas modificadas por unos grupos que comprenden por lo menos una cadena grasa, tales como unos grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, y sus mezclas, y en las que los grupos alquilo son preferentemente de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, como el producto Natrosol Plus Grade 330 CS, que comprende unos alquilo de C<sub>16</sub>, comercializado por la compañía AQUALON, o el producto Bremocoll Ehm 100 comercializado por la compañía BEROL NOBEL,

50 ○ las modificadas por unos grupos polialquilenglicol éter de alquil fenol, tal como el producto Amercell Polymer HM-1500, que es un polietilenglicol (15) éter de nonil fenol comercializado por la compañía AMERCHOL,

55 • (2) los hidroxipropilguares modificados por unos grupos que comprenden por lo menos una cadena grasa, tal como el producto Esaflor HM 22, que comprende una cadena de alquilo de C<sub>22</sub> comercializado por la compañía LAMBERTI, los productos RE210-18, que comprenden una cadena de alquilo de C<sub>14</sub>, y RE205-1 que comprende una cadena de alquilo de C<sub>20</sub>, comercializados por la compañía RHONE POULENC,

- (3) los copolímeros de vinil pirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa, como por ejemplo:
  - 5      ○ los productos Aataron V216 y Ganex V216, que son unos copolímeros de vinilpirrolidona/hexadeceno, comercializados por la compañía I.S.P.,
  - los productos Antaron V220 y Ganex V220, que son unos copolímeros de vinilpirrolidona/eicoseno, comercializados por la compañía I.S.P.,
- 10     • (4) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilos de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de monómeros anfífilos que comprenden por lo menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado comercializado por la compañía GOLDSCHMIDT con la denominación Antil 208,
- 15     • (5) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden por lo menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo,
- 20     • (6) los polímeros con esqueleto aminoplasto éter que poseen por lo menos una cadena grasa, tales como los compuestos Pure Thix propuestos por la compañía SUD-CHEMIE,
- 25     • (7) los poliéteres de poliuretanos que comprenden en su cadena, al mismo tiempo unas secuencias hidrófilas de naturaleza lo más frecuentemente polioxietilenada y unas secuencias hidrófobas que pueden ser unas cadenas alifáticas solas y/o unas cadenas cicloalifáticas y/o aromáticas.

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

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

45     Se puede citar asimismo el producto Elfacos T210 de cadena de alquilo de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> y el producto Elfacos T212 de cadena de alquilo de C<sub>18</sub> de AKZO, así como el producto DW 1206B de ROHM & HAAS de cadena de alquilo de C<sub>20</sub> y de enlace de uretano, propuesto al 20% en materia seca en el agua.

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

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

55     Los polímeros anfífilos catiónicos que comprenden por lo menos una cadena grasa o hidrófoba utilizados se pueden seleccionar en particular de entre los derivados de celulosa cuaternizada, los poliuretanos catiónicos, las polivinil-lactamas catiónicas, y preferentemente de entre los derivados de celulosa cuaternizada.



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

- las celulosas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden por lo menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo que comprenden por lo menos 8 átomos de carbono, y sus mezclas,
- las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden por lo menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo que comprenden por lo menos 8 átomos de carbono, y sus mezclas.

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

Se puede indicar, como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas de cadenas grasas de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, los productos Quatrisoft LM 200, Quatrisoft LM-X 529-18-A, Quatrisoft LM-X 529-18B (alquilo de C<sub>12</sub>) y Quatrisoft LM-X 529-8 (alquilo de C<sub>18</sub>) comercializados por la compañía AMERCHOL y los productos Crodacel QM, Crodacel QL (alquilo de C<sub>12</sub>) y Crodacel QS (alquilo de C<sub>18</sub>) comercializados por la compañía CRODA.

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

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

En lo referente a los tensioactivos aniónicos, se utilizan habitualmente las sales, en particular las sales de metales alcalinos tales como las sales de sodio, las sales de amonio, las sales de aminas, las sales de aminoalcoholes, y las sales de metales alcalinotérreos como el magnesio, y las sales de los compuestos siguientes, solos o en mezcla:

- los alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilamidoetersulfatos, alquilarilpoliétersulfatos,
- los alquilsulfonatos, alquilamidasulfonatos, alquilarilsulfonatos,
- los alquilsulfosuccinatos, alquiletersulfosuccinatos, alquilamido-sulfosuccinatos,
- los alquilsulfoacetatos,
- los acilsarcosinatos,
- los acilglutamatos,
- los ésteres de alquilo y de ácidos poliglicósido-carboxílicos tales como los glucósido-citratos de alquilo, poliglicósido-tártratos de alquilo, y poliglicósido-sulfosuccinatos de alquilo,
- los alquilsulfosuccinamatos,
- los acilisotionatos, N-aciltauratos, acilactilatos,
- los ácidos de alquil-D-galactósido urónicos,
- los ácidos alquiléter-carboxílicos polioxialquilenados, ácidos alquilariléter-carboxílicos polioxialquilenados, ácidos alquilamidoéter carboxílicos polioxialquilenados,

comprendiendo el grupo alquilo o acilo (RCO-) de estos compuestos de 10 a 24 átomos de carbono y designando el grupo arilo preferentemente un grupo fenilo o bencilo, el número de grupos

oxialquilados, y preferentemente oxietilados, está comprendido entre 2 y 50.

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

- 5
- los alcoholes grasos polietoxilados, polipropoxilados y poliglicerolados,
  - los alfa-dioles polietoxilados, polipropoxilados y poliglicerolados,
- 10
- variando el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno de 2 a 50, variando el número de grupos glicerol de 2 a 30,
- los condensados de óxido de etileno y de óxido de propileno sobre unos alcoholes grasos,
- 15
- las amidas grasas polietoxiladas que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno,
  - las amidas grasas poligliceroladas que comprenden de 1 a 5 grupos glicerol,
  - las aminas grasas polietoxiladas que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno,
- 20
- los ésteres etoxilados de ácidos grasos de sorbitano que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno, los ésteres de ácidos grasos de sacarosa,
  - los alquilpoliglucósidos, los derivados de N-alquilglucamina, comprendiendo estos compuestos por lo menos una cadena de alquilo o alqueno que comprenden de 10 a 24 átomos de carbono,
- 25
- los copolímeros de óxido de etileno y de óxido de propileno.

Los tensioactivos catiónicos, que entran en la composición según la invención, se pueden seleccionar en particular de entre los compuestos siguientes, solos o en mezcla:

- 30
- las aminas grasas primarias, secundarias o terciarias eventualmente polietoxiladas (2 a 30 moles de óxido de etileno) y sus sales,
- 35
- las sales de amonio cuaternario, tales como los cloruros y los bromuros de tetraalquilamonio, de alquilamidoalquiltrialquilamonio, de trialquilbencilamonio, de trialquilhidroxialquilamonio, de alquilpiridinio,
  - los derivados de alquilimidazolina,
- 40

comprendiendo estos compuestos por lo menos una cadena de alquilo que comprende de 10 a 24 átomos de carbono.

Por último, los tensioactivos anfóteros se pueden seleccionar de entre los compuestos siguientes, solos o en mezcla:

- 45
- los derivados de aminas alifáticas secundarias o terciarias, en los que el grupo alifático es una cadena lineal o ramificada que comprende de 10 a 24 átomos de carbono y que comprende por lo menos un grupo aniónico hidrosolubilizante tal como, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato,
- 50
- las alquilbetaínas, las sulfobetaínas, las alquilamidoalquil(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)betaínas, las alquilamidoalquil(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)sulfobetaínas,

55

comprendiendo estos compuestos por lo menos una cadena de alquilo que comprende de 10 a 24 átomos de carbono.

Preferentemente, los tensioactivos son no iónicos, aniónicos o anfóteros y de manera aún más preferida, no iónicos.

Habitualmente, los agentes tensioactivos representan del 0,01 al 50% en peso, preferentemente del 0,1 al 25% en peso con respecto al peso de la composición.

5 La composición tintórea según la invención puede comprender asimismo diversos adyuvantes utilizados habitualmente en las composiciones para el teñido de los cabellos, tales como, por ejemplo, unos polímeros catiónicos, aniónicos, no iónicos, anfóteros, bipolares diferentes de los espesantes mencionados anteriormente, y sus mezclas, unos agentes espesantes minerales como en particular las arcillas, unos agentes antioxidantes tales como, por ejemplo, el ácido ascórbico, el ácido eritórbico,  
10 unos agentes reductores diferentes de los compuestos (I) mencionados anteriormente tales como, entre otros, el ácido eritórbico, los azúcares reductores, unos agentes de penetración, unos agentes secuestrantes, como el etilendiaminotetraacético, y sus sales, unos perfumes, unos agentes matificantes con, por ejemplo, los óxidos de titanio, unos tampones, unos agentes dispersantes, unos agentes filmógenos, unas ceramidas y unos agentes conservantes.

15 Los adyuvantes anteriores están presentes generalmente en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

La composición según la invención puede comprender asimismo un medio cosméticamente aceptable.

20 El medio cosméticamente aceptable de la composición, que es un medio apropiado para la coloración de las fibras queratínicas humanas, comprende preferentemente agua y eventualmente uno o varios disolventes orgánicos, diferentes de los compuestos orgánicos (II) y diferentes de los compuestos (I) mencionados anteriormente.

25 A título de ejemplos de dichos disolventes orgánicos, se pueden citar, por ejemplo, los alcoholes, lineales o ramificados, de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> tales como el etanol y el isopropanol, los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, hexilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol y sus mezclas.

30 Este o estos disolventes orgánicos pueden estar presentes en unas proporciones que varían preferentemente del 1 al 40% en peso con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferentemente del 5 al 30% en peso.

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

40 El pH de la composición según la invención puede estar comprendido entre 2 y 12, ambos incluidos. Preferentemente, el pH de la composición según la invención está comprendido entre 8 y 12, ambos incluidos.

Se puede ajustar al valor deseado mediante uno o varios agentes acidificantes.

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

La composición según la invención puede comprender asimismo uno o varios agentes oxidantes.

50 En particular, la composición con oxidante se obtiene por mezcla extemporánea antes de la aplicación, de una composición descrita anteriormente, con por lo menos una composición que comprende uno o varios agentes oxidantes.

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

Se prefiere particularmente la utilización del peróxido de hidrógeno.

Este agente oxidante está constituido ventajosamente por el peróxido de hidrógeno en solución acuosa (agua oxigenada) cuyo título puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes, y aún más preferentemente de 5 a 40 volúmenes.

5

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

Otro objeto de la invención está constituido por lo tanto por un procedimiento de coloración de fibras queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, que consiste en aplicar la composición según la invención descrita anteriormente.

De acuerdo con un primer modo de realización, la composición aplicada no comprende ningún agente oxidante. Este modo de realización es apropiado en particular en el caso en el que la composición no comprenda ningún precursor de colorante de oxidación (bases, acopladores).

De acuerdo con un segundo modo de realización, la composición se aplica en presencia de por lo menos un agente oxidante.

Este modo de realización se puede utilizar si la composición comprende, a título de colorantes, solamente unos colorantes directos o colorante(s) de carácter hidrófobo, y eventualmente uno o varios colorantes directos adicionales, o también si la composición comprende uno o varios colorantes de carácter hidrófobo, eventualmente uno o varios colorantes directos adicionales de síntesis y/o naturales, combinados con uno o varios precursores de colorantes de oxidación (bases y acopladores).

25

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

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

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

35

En referencia a los disolventes orgánicos eventualmente presentes en la composición oxidante, se podrá hacer referencia a la lista indicada anteriormente en el marco de la descripción de la composición según la invención. Estos disolventes orgánicos pueden ser seleccionados asimismo de entre los compuestos orgánicos (II) presentes en la composición según la invención que presentan un valor del parámetro  $\delta H$  de Hansen de solubilidad inferior o igual a  $16 \text{ Mpa}^{1/2}$  y de peso molecular inferior a  $250 \text{ g/mol}$  y diferentes de los compuestos (I) mencionados anteriormente.

40

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

45

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

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

50

La temperatura durante el procedimiento está comprendida habitualmente entre  $10$  y  $200^\circ\text{C}$ , y más particularmente comprendida entre la temperatura ambiente (entre  $15$  y  $25^\circ\text{C}$ ) y  $80^\circ\text{C}$ , preferentemente entre la temperatura ambiente y  $60^\circ\text{C}$ .

55

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

5 La invención tiene asimismo por objeto un dispositivo de varios compartimentos o "kit" de tinte, en el que un primer compartimento contiene la composición tintórea según la presente invención tal como se ha descrito anteriormente con la excepción del o de los agentes oxidantes, y un segundo compartimento contiene una composición que comprende uno o varios agentes oxidantes tales como se han descrito anteriormente.

Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar la invención sin limitar por ello su alcance.

10 En estos ejemplos, todas las cantidades están indicadas en porcentajes en peso de materia activa con respecto al peso total de la composición, salvo que se indique lo contrario.

**Ejemplo 1**

15 Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

	1	2	3	4	5
Índigo [1]	1 g	-	-	-	-
Isoíndigo [2]	-	1 g	-	-	-
Púrpura de tyr [3]	-	-	1 g	-	-
Tioíndigo [4]	-	-	-	1 g	-
Oralith [5]	-	-	-	-	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g
Acetoína	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
Carbonato de sodio	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich [2] Isoíndigo [3] Púrpura de tyr, 6,6'-dibromo índigo comercializado por Kremer Pigmente [4] Tioíndigo, CAS=522-75-8, comercializado por Sigma Aldrich [5] Oralith, CAS=2379-74-0, comercializado por Sigma Aldrich					

20 Las composiciones se dejan en agitación bajo argón durante 2H a 40°C.

Después, el pH se ajusta a 9,6 con 4 g de amoniaco al 25% en solución acuosa y 4 g de ácido láctico al 90% en solución acuosa.

25 Unos pares de mechones de cabellos al 90% de cabellos blancos naturales y permanentados son coloreados 30 minutos a temperatura ambiente por estas composiciones colorantes 1 a 5, los mechones son después escurridos, aclarados, lavados con champú y secados.

30 Se obtienen unas coloraciones potentes, y persistentes.

**Ejemplo 2**

35 Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

	6	7	8	9	10
Índigo [1]	1 g	-	-	-	-
Isoíndigo [2]	-	1 g	-	-	-

Púrpura de tyr [3]	-	-	1 g	-	-
Tioíndigo [4]	-	-	-	1 g	-
Oralith [5]	-	-	-	-	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g
Acetoína	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
Hidrogenocarbonato de sodio	2 g	2 g	-	-	-
Hidrogenocarbonato de potasio	-	-	2 g	2 g	2 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich [2] Isoíndigo [3] Púrpura de tyr, 6,6'-dibromo índigo comercializado por Kremer Pigmente [4] Tioíndigo, CAS=522-75-8, comercializado por Sigma Aldrich [5] Oralith, CAS=2379-74-0, comercializado por Sigma Aldrich					

Las composiciones se dejan en agitación bajo argón durante 2H a 40°C.

5 Después, el pH se ajusta a 9,6 con 4 g de amoniaco al 25% en solución acuosa y 4 g de ácido láctico al 90% en solución acuosa.

10 Unos pares de mechones de cabellos al 90% de cabellos blancos naturales y permanentados son coloreados 30 minutos a temperatura ambiente por estas composiciones colorantes 6 a 10, los mechones son después escurridos, aclarados, lavados con champú y secados.

Se obtienen unas coloraciones potentes, y persistentes.

### Ejemplo 3

15 Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3

	11	12	13
Índigo [1]	1 g	1 g	1 g
Glutaróina	1 g	-	-
Dihidroxiacetona	-	1 g	-
Benzoína	-	-	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g	15 g
Hidrogenocarbonato de sodio	2 g	2 g	2 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich			

20 Las composiciones son preparadas y aplicadas sobre unos pares de mechones naturales y permanentados de cabellos al 90% de cabellos blancos, en las mismas condiciones que las del ejemplo 2.

25 Se obtienen unas coloraciones azules potentes, y persistentes.

### Ejemplo 4

30 Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4

	14	15	16
Índigo [1]	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Curcumina	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Isatina	0,3 g	0,3 g	0,3 g
Orceína	0,3 g	0,3 g	0,3 g
Clorofilina	0,15 g	0,15 g	0,15 g
Sorgo	0,02 g	0,02 g	0,02 g
Ácido lacaico	0,01 g	0,01 g	0,01 g
Acetoína	1 g	1 g	1 g
Etanol	15 g	15 g	15 g
Alcohol bencílico	5 g	1 g	-
3-fenil-1-propanol	-	0,5 g	-
Decanol	-	-	5 g
CTAB [6]	-	-	2 g
Hidrogenocarbonato de sodio	2 g	2 g	2 g
Perfume	cs	cs	cs
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich [6] Cloruro de cetiltrimetilamonio			

Las composiciones son preparadas y aplicadas sobre unos pares de mechones naturales y permanentados de cabellos al 90% de cabellos blancos, en las mismas condiciones que las del ejemplo 2.

Se obtienen unas coloraciones marrones potentes, y persistentes.

### Ejemplo 5

Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 5 siguiente. Los contenidos están expresados en gramos con respecto a 100 g de peso total de la composición.

Tabla 5

	17	18	19	20	21
Índigo [1]	1 g	-	-	-	-
Isoíndigo [2]	-	1 g	-	-	-
Púrpura de tyr [3]	-	-	1 g	-	-
Tioíndigo [4]	-	-	-	1 g	-
Oralith [5]	-	-	-	-	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g
Acetoína	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
Monoetanolamina	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp100 g	csp100 g	csp100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich [2] Isoíndigo [3] Púrpura de tyr, 6,6'-dibromo índigo comercializado por Kremer Pigmente [4] Tioíndigo, CAS=522-75-8, comercializado por Sigma Aldrich [5] Oralith, CAS=2379-74-0, comercializado por Sigma Aldrich					

Las composiciones se dejan en agitación bajo argón durante 2H a 40°C.

Después, el pH se ajusta a 9,6 con 4 g de amoniaco al 25% en solución acuosa y 4 g de ácido láctico al 90% en solución acuosa.

Unos pares de mechones de cabellos al 90% de cabellos blancos naturales y permanentados son coloreados 30 minutos a temperatura ambiente por estas composiciones colorantes 17 a 21, los mechones son después escurridos, aclarados, lavados con champú y secados.

5

Se obtienen unas coloraciones potentes, y persistentes.

### Ejemplo 6

10 Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 6 siguiente. Los contenidos están expresados en gramos con respecto a 100 g de peso total de la composición.

Tabla 6

15

	22	23	24	25	26
Índigo [1]	1 g	-	-	-	-
Isoíndigo [2]	-	1 g	-	-	-
Púrpura de tyr [3]	-	-	1 g	-	-
Tioíndigo [4]	-	-	-	1 g	-
Oralith [5]	-	-	-	-	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g
Acetoína	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
Trietanolamina	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich [2] Isoíndigo [3] Púrpura de tyr, 6,6'-dibromo índigo comercializado por Kremer Pigmente [4] Tioíndigo, CAS=522-75-8, comercializado por Sigma Aldrich [5] Oralith, CAS=2379-74-0, comercializado por Sigma Aldrich					

Las composiciones se dejan en agitación bajo argón durante 2H a 40°C.

20

Después, el pH se ajusta a 9,6 con 4 g de amoníaco al 25% en solución acuosa y 4 g de ácido láctico al 90% en solución acuosa.

Unos pares de mechones de cabellos al 90% de cabellos blancos naturales y permanentados son coloreados 30 minutos a temperatura ambiente por estas composiciones colorantes 22 a 26, los mechones son después escurridos, aclarados, lavados con champú y secados.

25

Se obtienen unas coloraciones potentes, y persistentes.

### Ejemplo 7

30 Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 7 siguiente. Los contenidos están expresados en gramos con respecto a 100 g de peso total de la composición.

Tabla 7

35

	27	28	29
Índigo [1]	1 g	1 g	1 g
Glutaróina	1 g	-	-
Dihidroxiacetona	-	1 g	-
Benzoína	-	-	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g



Etanol	15 g	15 g	15 g
Monoetanolamina	2 g	2 g	2 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich			

Las composiciones son preparadas y aplicadas sobre unos pares de mechones naturales y permanentados de cabellos al 90% de cabellos blancos, en las mismas condiciones que las del ejemplo 6.

5

Se obtienen unas coloraciones azules potentes, y persistentes.

### Ejemplo 8

10 Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 8 siguiente. Los contenidos están expresados en gramos con respecto a 100 g de peso total de la composición.

Tabla 8

15

	30	31	32
Índigo [1]	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Curcumina	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Isatina	0,3 g	0,3 g	0,3 g
Orceína	0,3 g	0,3 g	0,3 g
Clorofilina	0,15 g	0,15 g	0,15 g
Sorgo	0,02 g	0,02 g	0,02 g
Ácido lacaico	0,01 g	0,01 g	0,01 g
Acetoína	1 g	1 g	1 g
Etanol	15 g	15 g	15 g
Alcohol bencílico	5 g	1 g	-
3-fenil-1-propanol	-	0,5 g	-
Decanol	-	-	5 g
CTAB [6]	-	-	2 g
Monoetanolamina	2 g	2 g	2 g
Perfume	cs	cs	cs
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich			
[6] Cloruro de cetil trimetil amonio			

Las composiciones son preparadas y aplicadas sobre unos pares de mechones naturales y permanentados de cabellos al 90% de cabellos blancos, en las mismas condiciones que las del ejemplo 6.

20

Se obtienen unas coloraciones marrones potentes, y persistentes.

### Ejemplo 9

25 Se preparan las composiciones de coloración siguientes cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 9. La composición 33 es una composición comparativa. La composición 34 es una composición según la invención.

Tabla 9

30

	33	34
Índigo [1]	1 g	1 g
Alcohol bencílico	-	5 g

Etanol	20 g	15 g
Acetoína	1 g	1 g
Hidróxido de sodio al 10% en solución acuosa	12 g	12 g
Poliquaternium-7 al 8% en solución acuosa	3 g	-
Agua	csp 100 g	csp 100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich		

Las composiciones se dejan en agitación bajo argón:

- durante 4H a 40°C para la solución 33
- durante 2H a 40°C para la solución 34

Se observa que la composición 33 está sólo parcialmente solubilizada mientras que la composición 34 está perfectamente solubilizada.

Después, el pH se ajusta a 9,6 con 4 g de amoniaco al 25% en solución acuosa y 4 g de ácido láctico al 90% en solución acuosa.

La solubilización es claramente mejor en el caso de la composición 34 que en el caso de la composición 33.

### Ejemplo 10

Se preparan las composiciones de coloración según la invención siguientes cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 10.

Tabla 10

	35	36	37	38
Isoíndigo [2]	1 g	1 g	1 g	1 g
Púrpura de tyr [3]	-	1 g	-	-
Tioíndigo [4]	-	-	1 g	-
Oralith [5]	-	-	-	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g	15 g	15 g
Acetoína	1 g	1 g	1 g	1 g
Hidróxido de sodio al 10% en solución acuosa	12 g	12 g	12 g	12 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g
[2] Isoíndigo [3] Púrpura de tyr, 6,6'-dibromo índigo comercializado por Kremer Pigmente [4] Tioíndigo, CAS=522-75-8, comercializado por Sigma Aldrich [5] Oralith, CAS=2379-74-0, comercializado por Sigma Aldrich				

Las composiciones se dejan en agitación bajo argón durante 2H a 40°C.

Después, el pH se ajusta a 9,6 con 4 g de amoniaco al 25% en solución acuosa y 4 g de ácido láctico al 90% en solución acuosa.

Unos pares de mechones de cabellos al 90% de cabellos blancos naturales y permanentados son coloreados 20 minutos a 40°C por estas composiciones colorantes 35 a 38, los mechones son después escurridos, aclarados, lavados con champú y secados.

Se obtienen unas coloraciones potentes, y persistentes.

Los resultados de coloración sobre mechones son observados visualmente y se acompañan de medidas colorimétricas expresadas en  $\Delta E$  con respecto al cabello no coloreado.

Se pueden realizar las mediciones colorimétricas con la ayuda del espectrocolorímetro Konica Minolta CM-2600d en el sistema CIE L\*a\*b\*. En este sistema, L\* representa la intensidad de la coloración obtenida, cuanto más bajo sea el valor de L\*, más intensa será la coloración obtenida. La cromaticidad se mide mediante los valores a\* y b\*, indicando a\* el valor sobre el eje de color verde/rojo e indicando b\* el valor sobre el eje de color azul/amarillo.

El incremento se mide por ΔE a partir de la fórmula:

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

en la que:

- L\*, a\* y b\*, representan los parámetros de los cabellos coloreados, y
- L<sub>0</sub>\*, a<sub>0</sub>\* y b<sub>0</sub>\* representan los parámetros de los cabellos no coloreados.

Estas mediciones colorimétricas se proporcionan en la tabla 11.

Tabla 11

	Incremento en cabellos naturales				Incremento en cabellos permanentados			
	L*	a*	b*	ΔE/cabello no coloreado	L*	a*	b*	ΔE/cabello no coloreado
<i>Cabello no coloreado</i>	60,38	0,57	13,09	-	61,38	0,31	12,77	-
Cabello coloreado por 34	34,46	-4,06	-6,04	32,55	25,58	-0,3	-8,31	41,55
Cabello coloreado por 35	30,93	-3,46	-7,26	36,02	27,55	-1,98	-8,79	40,18
Cabello coloreado por 36	46,24	7,64	0,9	19,96	39,64	11,18	-4,48	29,81
Cabello coloreado por 37	35,4	7,11	-1,23	29,53	26,93	9,48	-5,01	39,85
Cabello coloreado por 38	44,68	19,35	2,94	26,49	34,99	24,99	-0,12	39,36

**Ejemplo 11**

Se preparan las composiciones de coloración según la invención siguientes cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 12.

Tabla 12

	39	40	41
Índigo [1]	1 g	1 g	1 g
Glutaróina	1 g	-	-
Dihidroxiacetona	-	1 g	-
Benzoína	-	-	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g	15 g
Hidróxido de sodio al 10% en solución acuosa	12 g	12 g	12 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g
[1] Índigo, CAS=482-89-3, comercializado por Sigma Aldrich			

Las composiciones son preparadas y aplicadas sobre unos pares de mechones naturales y permanentados de cabellos al 90% de cabellos blancos, en las mismas condiciones que las del ejemplo 10.

5 Se obtienen unas coloraciones azules potentes, y persistentes.

### Ejemplo 12

10 Se preparan las composiciones de coloración siguientes, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 13 siguiente. La composición 42 es una composición comparativa. La composición 43 es una composición según la invención.

Tabla 13

	42	43
Diosíndigo A	1 g	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g
Acetoína	-	1 g
Hidróxido de sodio al 10% en solución acuosa	12 g	12 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g

15 Las composiciones se dejan en agitación bajo argón durante 30 minutos a temperatura ambiente.

Después, el pH de cada composición se ajusta a 9,6 con 4 g de amoníaco al 20% en solución acuosa y 4 g de ácido láctico al 90% en solución acuosa.

20 Unos pares de mechones de cabellos al 90% de cabellos blancos naturales y permanentados son coloreados entonces mediante cada una de las composiciones 42 y 43. Las composiciones son aplicadas sobre los mechones, y después, tras un tiempo de espera de 30 minutos a temperatura ambiente, los mechones son aclarados, lavados con champú y secados.

25 Se constata entonces que solamente se obtiene muy poca coloración para los mechones de cabellos (naturales y permanentados) coloreados mediante la composición 42, mientras que se obtiene una coloración azul intensa para los mechones de cabellos (naturales y permanentados) coloreados mediante la composición 43.

30 Las mediciones colorimétricas se realizaron con la ayuda del espectrocolorímetro Konica Minolta CM-2600d en el sistema CIE  $L^*a^*b^*$ .

35 Según este sistema,  $L^*$  representa la intensidad de la coloración. Las coordenadas cromáticas se expresan mediante los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ , correspondiendo  $a^*$  al eje cromático rojo/verde y  $b^*$  al eje cromático amarillo/azul.

El incremento del color  $\Delta E$ , que es la diferencia de color entre los mechones no coloreados y los mechones coloreados, se determina según la ecuación siguiente:

$$40 \quad \Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

45 En esta ecuación,  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  representan los valores medidos sobre los mechones de cabellos coloreados, y  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  y  $b_0^*$  representan los valores medidos sobre los mechones de cabellos no coloreados.

Cuanto más importante sea el valor de  $\Delta E$ , más importante será la diferencia de color entre los mechones coloreados y no coloreados, lo cual es representativo de un mejor incremento del color sobre los mechones de cabellos.

50

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	42	43
Incremento en cabellos naturales	5,2	32,85
Incremento en cabellos permanentados	12,52	40,56

5 Estos resultados confirman que con la composición 43 según la invención, se obtiene un incremento del color sobre los cabellos, tanto naturales como permanentados, claramente superior con respecto a la composición comparativa 42.

Se obtiene también, con la composición B según la invención, un valor más bajo del parámetro L\*, lo cual se traduce una mejor intensidad de la coloración.

10

**Ejemplo 14**

Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 15 siguiente.

15

Tabla 15

	46	47	48
Diosíndigo A	1 g	1 g	1 g
Glutaróina	1 g	-	-
Dihidroxiacetona	-	1 g	-
Benzoína	-	-	1 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g	15 g
Hidróxido de sodio al 10% en solución acuosa	12 g	12 g	12 g
Agua	csp 100 g	csp 100 g	csp 100 g

20 Se agitan las composiciones bajo argón a temperatura ambiente, hasta la disolución de los ingredientes.

20

Después, el pH de cada una de las tres composiciones se ajusta a 9,6 con 4 g de amoniaco al 20% en solución acuosa y 4 g de ácido láctico al 90% en solución acuosa.

25 Unos pares de mechones de cabellos al 90% de cabellos blancos naturales y permanentados son coloreados entonces mediante cada una de las composiciones 46, 47 y 48. Las composiciones son aplicadas sobre los mechones, y después, tras un tiempo de espera de 30 minutos a temperatura ambiente, los mechones son aclarados, lavados con champú y secados.

25

30 Se constata entonces que se obtiene, con cada una de estas tres composiciones, unas coloraciones azules, potentes y persistentes.

30

**Ejemplo 15**

35 Se preparan las composiciones de coloración según la invención, cuyas formulaciones se proporcionan en la tabla 16 siguiente.

35

Tabla 16

	49	50	51
Diosíndigo A	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Curcumina	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Isatina	0,3 g	0,3 g	0,3 g
Orceína	0,3 g	0,3 g	0,3 g
Clorofilina	0,15 g	0,15 g	0,15 g

ES 2 791 032 T3

Sorgo	0,02 g	0,02 g	0,02 g
Ácido lacaico	0,01 g	0,01 g	0,01 g
Acetoína	1 g	1 g	1 g
Etanol	15 g	15 g	15 g
Alcohol bencílico	5 g	1 g	-
3-fenil-1-propanol	-	0,5 g	-
Decanol	-	-	5 g
Cloruro de cetil trimetil amonio	-	-	2 g
Hidróxido de sodio al 10% en solución acuosa	12 g	12 g	12 g
Perfume	cs	cs	cs
Agua	csp 100	csp 100	csp 100

Se agitan las composiciones bajo argón a temperatura ambiente, hasta la disolución de los ingredientes.

5 Después, el pH de cada una de las tres composiciones se ajusta a 9,6 con 4 g de amoniaco al 20% en solución acuosa y 4 g de ácido láctico al 90% en solución acuosa.

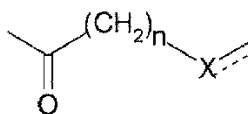
10 Unos pares de mechones de cabellos al 90% de cabellos blancos naturales y permanentados son entonces coloreados mediante cada una de las composiciones 49, 50 y 51. Las composiciones son aplicadas sobre los mechones, y después, tras un tiempo de espera de 30 minutos a temperatura ambiente, los mechones son aclarados, lavados con champú y secados.

Se constata entonces que se obtiene, con cada una de estas tres composiciones, unas coloraciones naturales, potentes y persistentes.

## REIVINDICACIONES

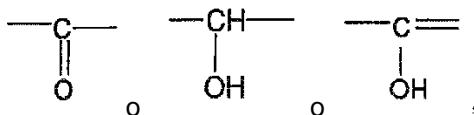
1. Composición tintórea que comprende:

- 5 - uno o varios colorantes directos hidrófobos de logP superior o igual a 2, seleccionados de entre los colorantes indigoides,
- 10 - uno o varios agentes alcalinos orgánicos, y/o una o varias bases minerales seleccionadas de entre los carbonatos, los hidrogenocarbonatos, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, y sus mezclas,
- 15 - uno o varios compuestos (I) que comprenden en su estructura una cadena:



designando n un número entero que varía de 0 a 4, y

designando  $\text{---X---}$  un grupo:



y

- 25 - uno o varios compuestos orgánicos (II) que presentan un valor del parámetro de solubilidad  $\delta H$  de Hansen comprendido entre 5 y 15  $\text{Mpa}^{1/2}$  y de peso molecular inferior a 250 g/mol.

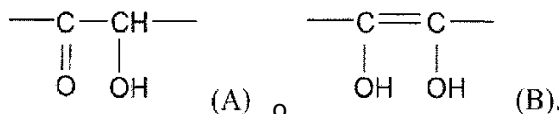
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que:

- 30 - los colorantes indigoides se seleccionan de entre el índigo, el isoíndigo, la indirrubina, la isoindirrubina, el 4,4'-dibromoíndigo, el 6,6'-dibromoíndigo, el 5,5'-dibromoíndigo, el cis-6,6'-dibromoíndigo, el 5,5',7,7-tetrabromoíndigo, el 4,4',7,7'-tetracloroíndigo, la 3H-indol-3-ona, el 1,2-dihidro-2-(3-oxobenzob]tien-2-(3H)-ilideno), el tioíndigo, el Vat Red 1, el cis-tioíndigo, el 6,6'-dicloro-4,4'-dimetilíndigo, el 5,5'-dicloro-7,7'-dimetilíndigo, el 4,4'-7,7'-tetrametilíndigo, el tioíndigo Scarlet R, la 2H-indol-2-ona, el 1,3-dihidro-3-(3-oxobenzob]tien-2(3H)-ilideno)-, (3E)-, la tioindirrubina, la 2H-indol-2-ona, el 1,3-dihidro-3-(2-oxobenzob]tiofen-3(2H)-ilideno), la benzo[b]tiofen-2(3H)-ona, el 3-(2-oxobenzob]tiofen-3(2H)-ilideno.

3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los colorantes directos hidrófobos representan del 0,001 al 20% en peso, preferentemente del 0,01 al 20% en peso, preferentemente del 0,01 al 10% en peso, aún más preferentemente del 0,05 al 10% en peso, mejor del 0,1 al 5% en peso del peso total de la composición cosmética.

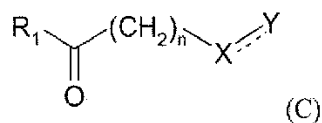
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los compuestos (I) presentan en su estructura una cadena:

45



5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los compuestos (I) responden a la fórmula (C) siguiente:

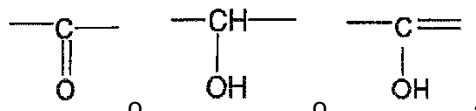
50



con:

5 n que designa un número entero que varía de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2, y

—X—Y que designa un grupo:



10 representando R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un radical fenilo sustituido o no sustituido, un radical hidroxilo, un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado, no sustituido o sustituido con uno o dos radicales seleccionados de entre los radicales -OR', -C(O)R'', -COOR''', representando R', R'' y R''', independientemente unos de los otros, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado, o

15 formando R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, con la cadena carbonada a la que están unidos, un ciclo no aromático carbonado de 5 o 6 eslabones no sustituido,

20 siendo este o estos compuestos (I) seleccionados preferentemente de entre la hidroxiacetona, la acetoína, la glutaróina, la adipoína, la dihidroxiacetona, el glicolaldehído, la benzoína, el 2,3-dihidroxiacrilaldehído, la ciclopentanodiona, la acetilacetona, la acetilacetona, el diacetilo, el dipropionilo, el ácido 2-cetoglutarico, el ácido 3-cetoglutarico, el ácido piruvico, el ácido levulinico, el ácido acetoacético, el ácido propionilacético, el ácido acetoniilmalónico, el acetoacetato de metilo, el acetoacetato de etilo, el ácido acetopiruvico, la ciclohexanodiona.

30 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los compuestos (I) representan del 0,01 al 20% en peso, preferentemente del 0,05 al 10% en peso, mejor del 0,1 al 5% en peso del peso total de la composición cosmética.

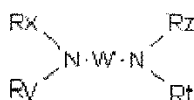
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que:

- el o los agentes alcalinos orgánicos presentan un pK<sub>b</sub> a 25°C que varía de 1 a 12, preferentemente de 1 a 10, y más preferentemente de 2 a 6,
- la o las bases minerales se seleccionan de entre los carbonatos de metales alcalinos, los hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, y sus mezclas, preferentemente de entre el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el hidrogenocarbonato de sodio, el hidrogenocarbonato de potasio, y sus mezclas.

40 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los agentes alcalinos orgánicos se seleccionan de entre las aminas orgánicas, seleccionadas preferentemente de entre:

45 (1) las aminas que comprenden una función amina primaria, secundaria, o terciaria, y uno o varios grupos alquilo, lineales o ramificados, de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> portadores de uno o varios radicales hidroxilo,

(2) las aminas orgánicas de fórmula siguiente:



50



en la que W es un resto alquileo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; Rx, Ry, Rz y Rt, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aminoalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

5 (3) los aminoácidos,

(4) las aminas orgánicas de tipo heterocíclico,

(5) los dipéptidos de aminoácidos,

10 (6) los compuestos que comprenden una función guanidina, y aún más preferentemente de entre las alcanolaminas, los aminoácidos básicos, los compuestos que comprenden una función guanidina, y sus mezclas, y mejor de entre las alcanolaminas, en particular la nonoetanolamina, la dietanolamina y la trietanolamina.

15 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los agentes alcalinos orgánicos y/o la o las bases minerales representan del 0,1 al 20% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso, y más preferentemente del 1 al 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

20 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los compuestos orgánicos (II) presentan un valor del parámetro de solubilidad  $\delta H$  de Hansen comprendido entre 5 y 15 Mpa<sup>1/2</sup>, más preferentemente entre 8 y 15 Mpa<sup>1/2</sup>, estando este o estos compuestos presentes en una cantidad que varía del 0,1 al 20%, preferentemente del 1 al 5% en peso, del peso total de la composición.

30 11. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que el o los compuestos orgánicos (II) se seleccionan de entre los alcoholes, los ésteres alifáticos, los éteres, los alcoholes aromáticos, los alcoholes alquilarílicos, los ácidos aromáticos, los ácidos alifáticos, los carbonatos de alquileo, las lactonas, y sus mezclas, y preferentemente de entre el 1-octanol, el 1-decanol, el alcohol tridecílico, el acetato de dipropilenglicol monometil éter, el dipropilenglicol metil éter, el tripropilenglicol metil éter, el propilenglicol n-butil éter, el propilenglicol n-propil éter, el propilenglicol monometil éter, el dietilenglicol monoetil éter y el monometil éter, el etilenglicol 2-etilhexil éter, el 3-fenil-1-propanol, el 2-fenil-1-propanol, el alcohol bencílico, el benciloxietanol, el fenoxietanol, y sus mezclas.

35 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición comprende:

40 - uno o varios colorantes adicionales, diferentes de los colorantes de carácter hidrófobo de logP superior o igual a 2, seleccionados de entre los colorantes naturales y los colorantes directos no naturales, los precursores de colorante de oxidación, y sus combinaciones, y/o

- uno o varios agentes oxidantes, preferentemente el peróxido de hidrógeno.

45 13. Procedimiento de coloración que consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.