



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 771**

51 Int. Cl.:
C09B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777319 .2**

96 Fecha de presentación : **14.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1893694**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2008**

54 Título: **Colorantes de sulfuro.**

30 Prioridad: **23.06.2005 EP 05105579**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Cremer, Christian y**
Wallquist, Olof

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 356 771 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

Colorantes de sulfuro

La presente invención se relaciona con novedosos colorantes de sulfuro, las composiciones de estos, con los procesos para su preparación y con su uso para la coloración de materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contienen queratina, algodón o nylon, y preferiblemente cabello, más preferiblemente cabello humano.

Se conoce, por ejemplo, de WO 95/01772 que los colorantes catiónicos se pueden utilizar para colorear material orgánico, por ejemplo queratina, seda, celulosa o derivados de la celulosa, y también las fibras sintéticas, por ejemplo poliamidas. Los colorantes catiónicos muestran tonos muy brillantes. Una desventaja es su resistencia insatisfactoria al lavado.

US 2004,074,016 describe los derivados bis-aminoantraquinona útiles para la coloración directa de materiales queratínicos, especialmente cabello humano.

US 3,192,117 se refiere a colorantes de cabello, que comprenden antraquinonas sustituidas en base de champú.

WO 03/099243 menciona un agente cosmético para el tratamiento de fibras queratinosas, especialmente cabello humano que comprende entre otros aditivos de colorantes directos preferiblemente con un grupo tiol o disulfuro en la molécula.

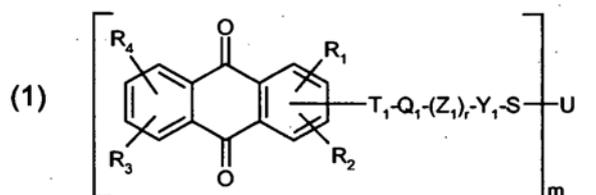
EP,A,852 136 se refiere a la coloración de fibras queratinosas con colorantes catiónicos, dando lugar a una buena resistencia; se utilizan colorantes amino-amonio-alquilo o -alquilo-fenil-amino-antraquinona.

US 2003,073,853 describe aminoantraquinonas catiónicas, en las cuales al menos una carga catiónica se deslocaliza en un heterociclo que contiene polinitrógeno insaturado de 5 miembros y su uso como colorantes directos en composiciones de tinte para materiales queratinosos, en particular para fibras queratinosas humanas tales como cabello.

R. S. Asquith, P. Carthew and T. T. Francis en JSDC de Mayo 1973, páginas 168-172 describen que los colorantes orto-azo disulfuro no conducen al enlace covalente con fibra de queratina de lana, pálida y que los colorantes para-azo disulfuro experimentan solo a una alta concentración de algunos enlaces covalentes con la lana.

El problema actual de la presente invención fue proporcionar colorantes que se distinguen por coloración profunda, que tiene buenas propiedades de resistencia con respecto al lavado, la luz, darse un champú y la fricción.

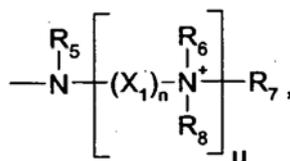
En consecuencia, la presente invención se relaciona con un método de coloración de fibras que contienen queratina, método que comprende el tratamiento de la fibra con al menos un colorante de sulfuro de fórmula



sus sales, isómeros, hidratos y otros solvatos, en donde

R₁, R₂, R₃ y R₄ independientemente el uno del otro son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀; alcoxi C₁-C₂₀; cicloalquilo C₃-C₆; halógeno;

NO₂; OH; SH; o un radical de fórmula (1a)



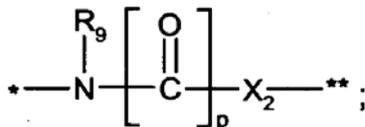
en donde

R₅ es un hidrógeno; o alquilo C₁-C₂₀;

R₆, R₇ y R₈ independientemente el uno del otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₄-C₁₂, aralquilo C₆-C₁₃; fenil-alquilo C₁-C₅; o R₆ y R₇ juntos con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo heterocíclico de C₄-C₁₂ miembros que se puede interrumpir por uno o más grupos -O- o -NH-;

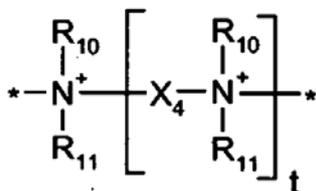
5 Y₁ es un alquileo C₁-C₁₀; cicloalquileo C₅-C₁₀; arileno C₅-C₁₀; o arileno C₅-C₁₀-(alquileo C₁-C₁₀);

T₁ es un radical de fórmula (1 b)



o -O-(X₃)_s;

10 Q₁ es un biradical catiónico de un grupo saturado, aromático o heteroaromático; o un radical de fórmula (1c)



Z₁ es -C(O)-; -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-; -C(O)O-; -OCO-; CON(R₉)-; -X₄-CON(R₉)-; -(R₉)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; o -S(O)₂-;

15 R₉, R₁₀ y R₁₁ cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₄; alquileo C₂-C₁₄; arilo C₆-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₀; o alquilo C₁-C₁₀₀(arilo C₅-C₁₀);

X₁, X₂, X₃ y X₄ independientemente el uno del otro son alquileo C₁-C₁₈; -(CO)-alquileo C₁-C₁₈ arileno C₁-C₁₈; arileno C₆-C₁₈-alquileo C₁-C₁₂; o -(OCH₂CH₂)_n-O-;

n es un número de 1 a 5;

p, r, s, t y u independientemente el uno del otro son un 0 o 1;

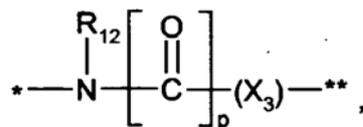
20 m es 1; o 2;

U es un hidrógeno, si m es 1; y

U es el enlace directo, si m es 2.

25 Preferiblemente Y₁ y Y₂ son alquileo C₁-C₁₀ no sustituido o sustituido de cadena lineal o ramificada interrumpido o ininterrumpido; o cicloalquileo C₅-C₁₀, más preferiblemente alquileo C₁-C₅ y más preferiblemente etileno.

Preferiblemente T₁ es un radical bivalente de fórmula (1b)



en donde

R₁₂ es un hidrógeno; o alquilo C₁-C₅;

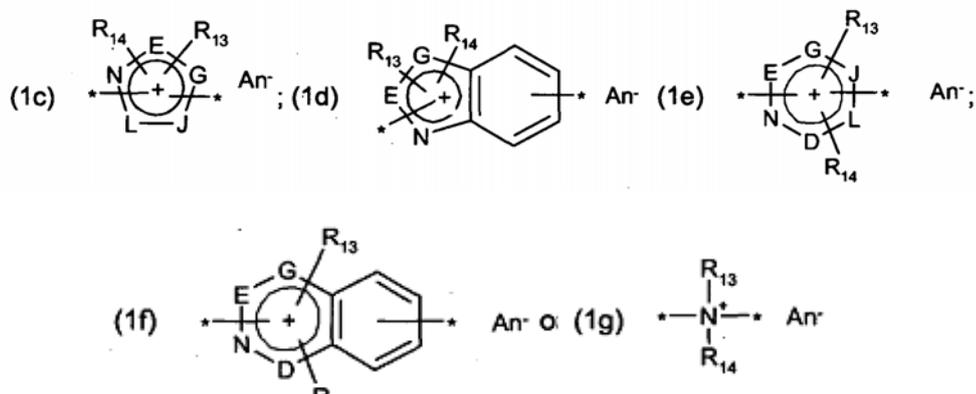
30 X₃ es un alquileo C₁-C₁₂;

p y s son 0; o 1; y

el asterisco * indica el enlace con el residuo antraquinona; y el asterisco ** indica el enlace con Q₁ o Q₂.

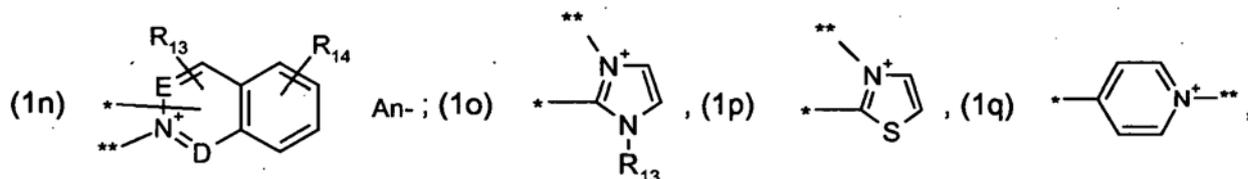
Más preferiblemente T₁ es* -NH-(CH₂)₃-** o *-O-(CH₂)₂-**.

Q₁ es preferiblemente un radical bivalente de fórmulas



5 en donde

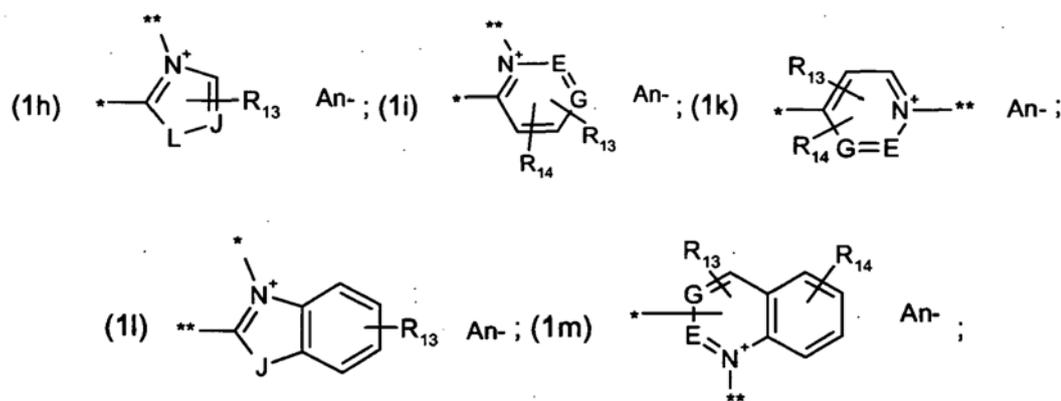
D, E, G, J y L, que son idénticos o diferentes, se seleccionan de átomos de carbono, oxígeno, azufre o nitrógeno; y R₁₃ y R₁₄ independientemente el uno del otro son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₄; fenil, el cual es no sustituido o sustituido por un alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅; un radical ácido carboxílico; un radical ácido sulfónico; hidroxilo; nitrilo; alcoxi C₁-C₁₄; o (poli)-hidroxilo-alcoxi C₂-C₄;

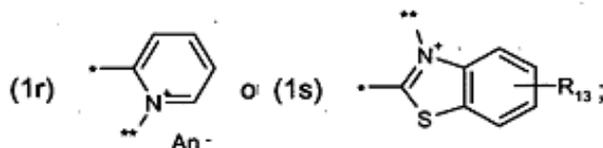


10 An es un anión; y

el asterisco * indica el enlace con T₁ y Z₁.

Más preferiblemente Q₁ es un radical bivalente de las fórmulas





o

en donde

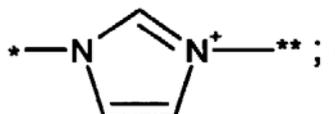
R₁₃ y R₁₄, D, E, G, J y L se definen como en las fórmulas (1c) - (1g);

5 An es un anion;

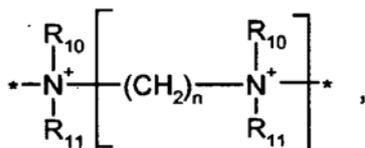
el asterisco * indica el enlace con T₁; y

el asterisco ** indica el enlace con Z₁.

Se da más preferencia a que Q₁ sea un radical bivalente de fórmula



10 o un radical de fórmula

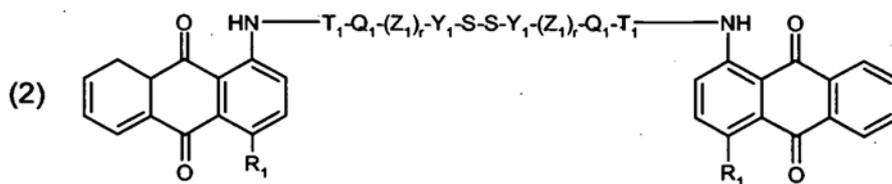


en donde R₁₀ y R₁₁ independientemente el uno del otro son hidrógeno; o alquilo C₁-C₅; y n es un número de 1 a 3.

Preferiblemente en la fórmula (1)

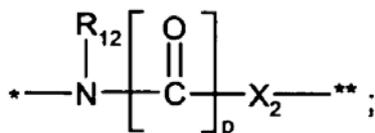
15 m es 2.

De especial interés son los compuestos de fórmula



en donde

T₁ y T₂ independientemente el uno del otro son un radical de fórmula



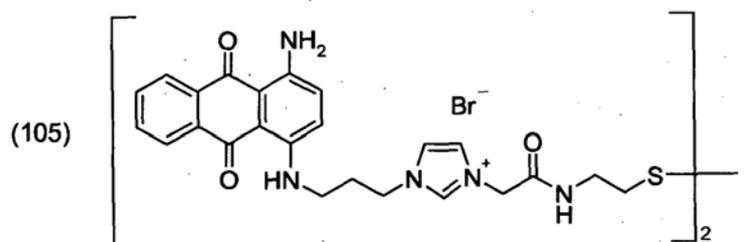
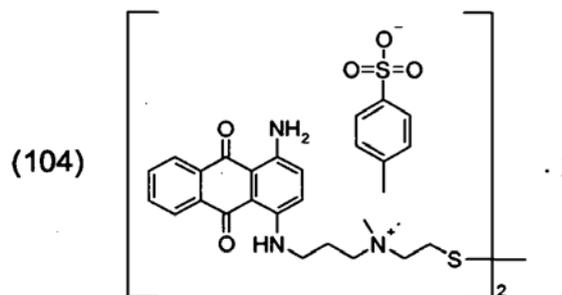
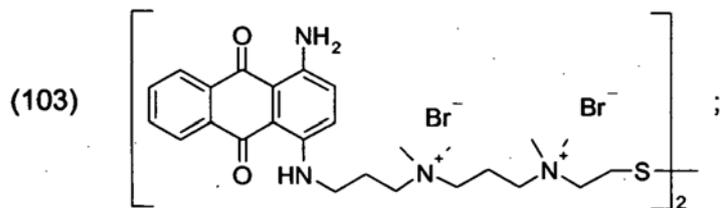
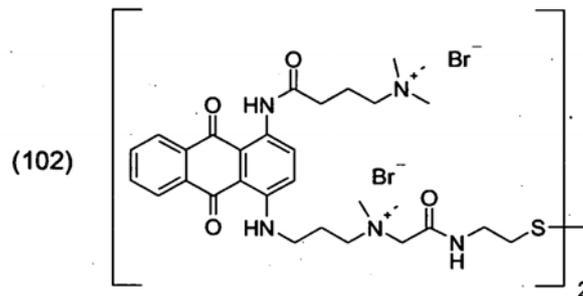
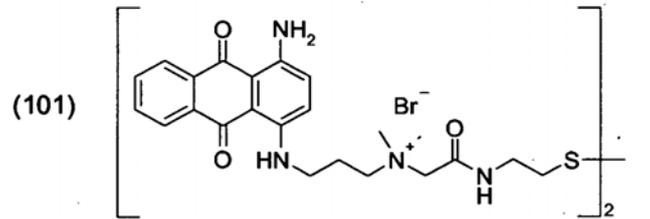
20

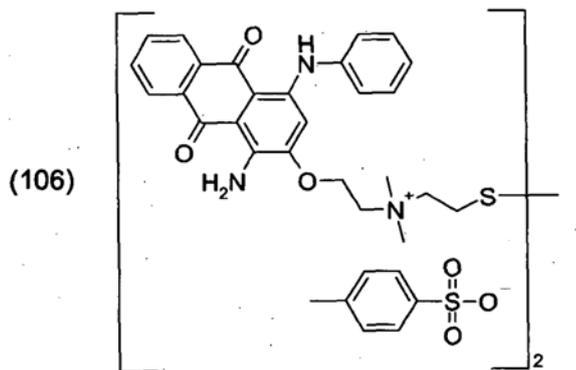
o -O-(X₂)_s;

R₁ es un hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀; NH₂; o hidroxilo; y

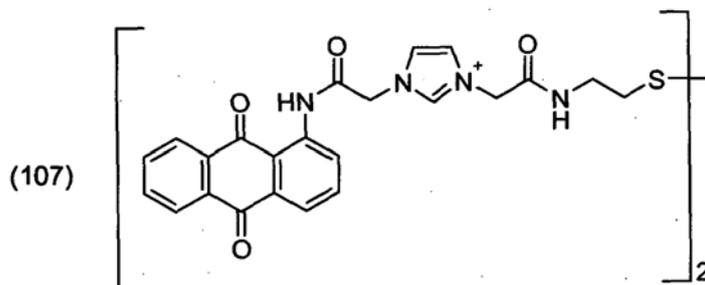
R₁₂, Q₁, Z₁, Y₁, X₂, p y r se definen como en la fórmula (1).

Los compuestos más preferidos para el método de la presente invención son





o



5 Alquileno en general es alquileno C₁-C₁₀, por ejemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, ter-butileno, n-pentileno, 2-pentileno 3-pentileno, 2,2'-dimetilpropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilbutileno, 2-etilhexileno, nonileno o decileno.

10 El alquileno puede ser de cadena lineal, ramificada, o, de alquilo más de C₅, monocíclico o policíclico, y puede ser interrumpido por los hetero átomos, tales como O, S, -CO-, -N=, NH, NR₅, -OCO-, -CO(OR₄)-, -CONR₄-, -(R₅)NC(O)-; por ejemplo alquileno C₁-C₁₀ puede ser un residuo tal como: -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, o -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-OCH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-CH(N(CH₃)₂)-CH₂-CH₂-, CH₂-NH₂-CH₂-CH₂-, o -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃-CH₂CH₂-, o -CO-CH₂-, o -CH₂CO-, o -CH₂CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, o -CH₂CH₂-CONH-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂-, o-CH₂CH₂-CONCH₃-CH₃-CH₂CH₂-, o -CH₂-NHCOCH₂CH₂-, o-CH₂CH₂-NHCO-CH₂-, o-CH₂CH₂-CONH-CH₂- o -CH₂-CONH-CH₂CH₂-.

15 El arileno en general es arileno C₆-C₁₀; por ejemplo fenil o naftil;

El aril-alquileno es por ejemplo arilo C₅-C₁₀-alquileno C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₀-alquileno C₁-C₂, alquil-arileno es por ejemplo alquilo C₁-C₁₀-arileno C₅-C₁₀ o alquilo C₁-C₂-arileno C₆-C₁₀.

Cicloalquileno C₅-C₁₀ es por ejemplo ciclopentileno, ciclohexileno, morfolileno o piperidinileno.

20 El alquilo C₁-C₁₆ es por ejemplo, metil, etil, propil, isopropil, n-butil, sec-butil, ter-butil, n-pentil, 2-pentil, 3-pentil, 2,2'-dimetilpropil, ciclopentil, ciclohexil, n-hexil, n-octil, 1,1',3,3'-tetrametilbutil o 2-etilhexil, nonil, decil, undecil, dodecil, tredecil, tetradecil, pentadecil o hexadecil.

El alcoxi C₁-C₆ es preferiblemente metoxi, etoxi, propoxi, butoxi o pentiloxi.

El arilo C₅-C₁₀-alquileno C₁-C₁₀ es, por ejemplo, fenil-alquileno C₁-C₁₀ o naftil-alquileno C₁-C₁₀.

25 El arilo C₆-C₁₀-alquileno C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂-arileno C₆-C₁₀ son, por ejemplo, fenil-alquileno C₁-C₁₀ o naftil-alquileno C₁-C₁₀.

Haluro es, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo, especialmente cloro y flúor.

30 "Anion" indica, por ejemplo, un anion orgánico o inorgánico, tales como haluro, preferiblemente cloro y flúor, sulfato, sulfato de hidrógeno, fosfato, tetrafloruro de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato o alquilo C₁-C₈ sulfato, especialmente metil sulfato o etil sulfato; anion también indica lactato, formato, acetato, propionato o un anion complejo, tal como la sal doble de cloruro de zinc.

El anion es especialmente un haluro, preferiblemente cloro o flúor, sulfato, sulfato de hidrógeno, metil sulfato, etil sulfato, fosfato, formato, acetato o lactato.

El anion es más especialmente flúor, cloro, metil sulfato, etil sulfato, formato o acetato.

5 Un biradical o radical de un compuesto heterocíclico es por ejemplo un biradical o radical de tiofenil, 1,3-tiazolil, 1,2-tiazolil, 1,3-benzotiazolil, 2,3-benzotiazolil, imidazolil, 1,3,4-tiadiazolil, 1,3,5-tiadiazolil, 1,3,4-triazolil, pirazolil, benzimidazolil, benzopirazolil, piridinil, quinolinil, pirimidinil y isoxazolil.

10 Un biradical o radical preferido de un compuesto heterocíclico es por ejemplo 1,3-tiazolil, 1,2-tiazolil, 1,3-benzotiazolil, 2,3-benzotiazolil, imidazolil, 1,3,4-tiadiazolil, 1,3,5-tiadiazolil, 1,3,4-triazolil, pirazolil, benzimidazolil, benzopirazolil, piridinil, quinolinil, pirimidinil e isoxazolil. Los compuestos heterocíclicos catiónicos más preferidos son imidazolil, piridinil, 1,3,4-triazolil y 1,3-tiazolil.

En la presente invención un biradical o radical de un compuesto aromático es por ejemplo fenil, naftil, tiofenil, 1,3-tiazolil, 1,2-tiazolil, 1,3-benzotiazolil, 2,3-benzotiazolil, imidazolil, 1,3,4-tiadiazolil, 1,3,5-tiadiazolil, 1,3,4-triazolil, pirazolil, benzimidazolil, benzopirazolil, piridinil, quinolinil, pirimidinil e isoxazolil, aminodifenil, aminodifenileter o azobencenil.

15 El biradical o radical de un heterocíclico o compuesto aromático es no sustituido o mono- o polisustituido, por ejemplo por un alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, halógeno, por ejemplo flúor, bromo o cloro, nitro, trifluorometil, CN, SCN, alquilsulfonilo C₁-C₄, fenilsulfonilo, bencilsulfonilo, dialquilminosulfonilo C₁-C₄, alquilcarbonilamino C₁-C₄, alcoxisulfonilo C₁-C₄ o por di-(hidroxi-alquilo C₁-C₄)-aminosulfonilo.

20 Otra modalidad de la presente invención se relaciona con los procesos para la preparación de los colorantes de fórmula (1).

La reacción en general se inicia por el contacto; por ejemplo mediante la mezcla junto con los compuestos iniciales o por la adición gota a gota de un compuesto inicial a los otros.

25 La temperatura, rutinaria está en el rango de 273 a 300 K, preferiblemente de 290 a 300 K durante la mezcla de los compuestos iniciales.

El tiempo de reacción en general es dependiente de la reactividad de los compuestos iniciales, en la temperatura de reacción seleccionada y en la conversión deseada. La duración seleccionada de la reacción es usualmente en el rango de una hora a tres días.

30 La temperatura de reacción está preferiblemente en el rango de 273 a 340K, especialmente en el rango de 273 a 335K.

La presión de reacción en general está en el rango de 70 kPa a 10 MPa, especialmente de 90 kPa a 5 MPa, y es más especialmente la presión atmosférica.

Puede ser deseable conducir la reacción de los compuestos en la presencia de un catalizador.

35 La relación molar del compuesto de fórmula (1a) con el catalizador en general se selecciona en el rango de 10:1 a 1:5, especialmente en el rango de 10:1 a 1:1.

40 Los catalizadores apropiados son por ejemplo un metal alcalino alquiloideo C₁-C₆, tal como sodio-, potasio o litio alquiloideo C₁-C₆, preferiblemente metóxido de sodio, metóxido de potasio o metóxido de litio, o etóxido de sodio, etóxido de potasio o etóxido de litio; o aminas terciarias, por ejemplo, tales como quinuclidina, N-metilpiperidina, piridina, trimetilamina, trietilamina, trioctilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan, quinuclidina, N-metilpiperidina; o acetato de metal alcalino, por ejemplo tales como acetato de sodio, acetato de potasio, o acetato de litio.

Se prefieren el acetato de potasio, metóxido de sodio, piridina y 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octan.

Además, la reacción se puede llevar a cabo con o sin un solvente, pero preferiblemente se lleva a cabo en la presencia de un solvente, preferiblemente solventes orgánicos o mezclas de solventes.

45 Se prefieren las mezclas de solventes orgánicos y agua, o una mezcla de solventes orgánicos. Los solventes orgánicos son por ejemplo, solventes orgánicos polares próticos o apróticos, tales como alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol o glicoles, especialmente isopropanol, o nitrilo, tales como acetonitrilo o propionitrilo, o amidas, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpiridina, N-metilpirolidon, o sulfóxido, tales como dimetilsulfóxido, o mezclas de estos.

50 Los compuestos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención, ventajosamente se pueden trabajar y aislar, y si se desea ser purificados.

El trabajo convencional, inicia disminuyendo la temperatura de la mezcla de reacción en el rango de 280 a 300 K, especialmente en el rango de 290 a 300 K.

Puede ser ventajoso disminuir la temperatura lentamente, durante un periodo de varias horas.

5 En general, el producto de reacción usualmente se filtra completamente y luego se lava con agua o una solución de sal y posteriormente se seca.

La filtración normalmente se lleva a cabo en un equipo de filtración estándar, por ejemplo en un embudo de Büchner, prensa de filtro, filtros de succión presurizados, preferiblemente *in vacuo*.

La temperatura para el secado es dependiente de la presión aplicada. El secado usualmente se lleva a cabo *in vacuo* a 50-200 mbar.

10 El secado usualmente se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 313 a 363 K, especialmente de 323 a 353 K, y más especialmente en el rango de 328 a 348 K.

Ventajosamente el producto se purifica por recristalización después del aislamiento.

15 Los solventes orgánicos y las mezclas de solventes son apropiados para la recristalización, preferiblemente alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 2-propanol o butanol, especialmente el 2-propanol.

20 Los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con la invención son apropiados para la coloración de materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nylon, y preferiblemente cabello humano. La tintura obtenida se distingue por su profundidad de tono y sus buenas propiedades de resistencia al lavado, tales como, por ejemplo, resistencia a la luz, darse un champú y la fricción. La estabilidad, en particular la estabilidad al almacenamiento de los colorantes de acuerdo con la invención son excelentes.

Generalmente, los agentes de coloración del cabello sobre una base sintética se pueden clasificar en tres grupos:

- agentes de coloración temporal
- 25 - agentes de coloración semipermanente; y
- agentes de coloración permanente.

La multiplicidad de tonos de los colorantes se puede aumentar, mediante la combinación con otros colorantes.

30 Por lo tanto los colorantes de fórmula (1) de la presente invención, se pueden combinar con colorantes de la misma u otras clases de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes de oxidación; combinaciones de precursores de colorantes de un compuesto acoplador, así como un compuesto diazotizado, o un compuesto diazotizado recubierto; y/o colorantes reactivos catiónicos.

Los colorantes directos son de origen natural o se pueden preparar sintéticamente. Son sin carga, catiónicos o aniónicos, tales como colorantes ácidos.

35 Los colorantes de fórmula (1) puede ser utilizados en combinación con al menos un solo colorante directo el cual es diferente de los colorantes de fórmula (1).

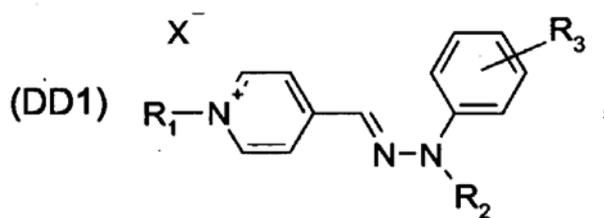
40 Los colorantes directos, no necesitan ninguna adición de un agente oxidante para desarrollar su efecto de coloración. En consecuencia los resultados de la coloración son menos permanentes que aquellos obtenidos con composiciones de coloración permanente. Los colorantes directos por lo tanto preferiblemente se utilizan para coloraciones del cabello semipermanentes.

45 Ejemplos de colorantes directos, se describen en "Dermatology", editada por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicada por The European Commission, obtenible en forma de disquete de the Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

50 Los colorantes directos más preferidos, que son útiles para la combinación con al menos un único colorante de fórmula (1), especialmente para coloración semi-permanente, son: 2-amino-3-nitrofenol, 2-amino-4-hidroxiethylamino-anisol sulfato, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxiethyleno-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxiethyl-picrámico, 2,6-diamino-3-((piridina-3-il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanol., 3-metilamino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilenoamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetrahydroquinoxal., 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxiethylamino- 2-nitrobenzeno

clorhidrato, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxietilaminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxipropilamina-3-nitrofenol, hidroxiantrilaminopropilmetil morfolino metosulfato, 4-nitrofenil-aminoetilurea, 6-nitro-p-toluidina, Azul Ácido 62, Azul Ácido 9, Rojo Ácido 35, Rojo Ácido 87 (Eosina), Violeta Ácido 43, Amarillo Ácido 1, Azul Básico 3, Azul Básico 6, Azul Básico 7, Azul Básico 9, Azul Básico 12, Azul Básico 26, Azul Básico 99, Marrón Básico 16, Marrón Básico 17, Rojo Básico 2, Rojo Básico 22, Rojo Básico 76, Violeta Básico 14, Amarillo Básico 57, Amarillo Básico 9, Azul Disperso 3, Naranja Disperso 3, Rojo Disperso 17, Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, Negro Disperso 9, Verde Rápido FCF, Azul HC 2, Azul HC 7, Azul HC 8, Azul HC 12, Naranja HC 1, Naranja HC 2, Rojo HC 1, Rojo HC 10-11, Rojo HC 13, Rojo HC 16, Rojo HC 3, Rojo HC BN, Rojo HC 7, Violeta HC 1, Violeta HC 2, Amarillo HC 2, Amarillo HC 5, Amarillo HC 5, Amarillo HC 6, Amarillo HC 7, Amarillo HC 9, Amarillo HC 12, Rojo HC 8, hidroxietil-2-nitro-p-toluidina, N,N-Bis-(2-Hidroxietil)-2-nitro-p-fenilendiamina, Violeta HC BS, Ácido Picrámico, Verde Solvente 7.

Además, los colorantes de fórmula (1) se pueden combinar con al menos un colorante azo catiónico, por ejemplo los compuestos revelados en GB-A-2 319 776 así como los colorantes oxazina descritos en DE-A-299 12 327 y las mezclas de estos con los otros colorantes directos mencionados en este, y aún más preferido con los colorantes catiónicos tales como Amarillo Básico 87, Naranja Básico 31 o Rojo Básico 51, o con colorantes catiónicos según se describe en WO 01/66646, especialmente el ejemplo 4, o con colorantes catiónicos según se describe en WO 02/31056, especialmente el ejemplo 6 (compuesto de fórmula 106); o el colorante catiónico de fórmula (3) según se describe en EP-A-714,954, o con un colorante catiónico amarillo de fórmula



en donde

R₁ y R₂ son cada uno independientemente de los otros un alquilo C₁-C₈; o un bencil no sustituido o sustituido;

R₃ es un hidrógeno; alquilo C₁-C₈; alcoxi C₁-C₈; cianuro; o haluro; preferiblemente hidrógeno; y

X⁻ es un anion; y preferiblemente un compuesto de fórmula (DD1), en donde

R₁ es un metil; R₂ es un bencil; R₃ es un hidrógeno; y X⁻ es un anion; o en donde

R₁ es un bencil; R₂ es un bencil; R₃ es un hidrógeno; y X⁻ es un anion; o en donde

R₁ es un bencil; R₂ es un metil; R₃ es un hidrógeno; y X⁻ es un anion.

Además, los colorantes de antraquinona y nitroanilina catiónica son útiles para una combinación con un colorante de fórmula (1), por ejemplo los colorantes según se describen en las siguientes especificaciones de la patente: US-5 298 029, especialmente en col 2, l. 33 a col 5, l. 38; US-5 360 930, especialmente en col 2, l. 38 a col 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente en col 2, l. 30 a col 5, l. 38; US-5 256 823, especialmente en col 4, l. 23 a col 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente en col 4, l. 24 a col 5, l. 16; EP-A-818 193, especialmente en la p. 2, l. 40 a p. 3, l. 26; US-5 486 629, especialmente en col 2, l. 34 a col 5, l. 29; y EP-A-758 547, especialmente en la p. 7, l. 48 a p. 8, l. 19.

Los colorantes de fórmula (1), también se pueden combinar con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes que se conocen de las denominaciones internacionales (Color index), o marcas comerciales.

Los colorantes ácidos preferidos que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1) se describen en US Patent 6,248,314. Incluyen Color Rojo No. 120, Color Amarillo No. 4, Color Amarillo No. 5, Color Rojo No. 201, Color Rojo No. 227, Color Naranja No. 205, Color Marrón No. 201, Color Rojo No. 502, Color Rojo No. 503, Color Rojo No. 504, Color Rojo No. 506, Color Naranja No. 402, Color Amarillo No. 402, Color Amarillo No. 406, Color Amarillo No. 407, Color Rojo No. 213, Color Rojo No. 214, Color Rojo No. 3, Color Rojo No. 104, Color Rojo No. 105(1), Color Rojo No. 106, Color Verde No. 2, Color Verde No. 3, Color Naranja No. 207, Color Amarillo No. 202(1), Color Amarillo No. 202(2), Color Azul No. 202, Color Azul No. 203, Color Azul No. 205, Color Azul No. 2, Color Amarillo

No. 203, Color Azul No. 201, Color Verde No. 201, Color Azul No. 1, Color Rojo No. 230(1), Color Rojo No. 231, Color Rojo No. 232, Color Verde No. 204, Color Verde No. 205, Color Rojo No. 401, Color Amarillo No. 403(1), Color Verde No. 401, Color Verde No. 402, Color Negro No. 401 y Color Púrpura No. 401, especialmente Color Negro No. 401, Color Púrpura 401, Color Naranja No. 205.

5 Estos colorantes ácidos pueden ser utilizados ya sea como componente único o en cualquier combinación de estos.

10 Las composiciones de colorantes para el cabello, que comprenden un colorante ácido se conocen. Por ejemplo se describen en "Dermatology", editada por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente en la p. 253 y 254.

Las composiciones de colorantes para el cabello, que comprenden un colorante ácido, tienen un pH de 2-6, preferiblemente 2-5, más preferiblemente 2.5-4.0.

Los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención también se pueden utilizar fácilmente en combinación con colorantes ácidos y/o adyuvantes, por ejemplo

15 - colorantes ácidos y un carbonato de alquileo, según se describe en US patent 6,248,314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;

20 - composiciones de colorantes ácidos para cabello, que comprenden varias clases de solventes orgánicos representados por el bencil alcohol como un solvente penetrante, tienen buena penetrabilidad en el cabello, según se describe en Japanese Patent Application Laid-Open Nos. 210023/1986 y 101841/1995;

- composiciones de colorantes ácidos para el cabello con un polímero soluble en agua o similares para prevenir la caída de la composición del colorante del cabello, como se describe por ejemplo en Japanese Patent Application Laid-Open Nos. 87450/1998, 255540/1997 y 245348/1996;

25 - composiciones de colorantes ácidos para el cabello con un polímero soluble en agua de alcoholes aromáticos, carbonatos de alquileo inferior, o similares según se describe en Japanese Patent Application Laid-Open No. 53970/1998 y Japanese Patent Invention No. 23911/1973.

Los colorantes de fórmula (1) también se pueden combinar con colorantes sin carga, por ejemplo seleccionados del grupo de los derivados de las nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenacinas, fenotiacinas, bispirazolonas, o bispirazol aza y metinos.

30 Además, los colorantes de fórmula (1), también se pueden utilizar en combinación con sistemas de colorantes de oxidación.

Los colorantes de oxidación, que, en el estado inicial, no son colorantes sino precursores de colorantes se clasifican de acuerdo con sus propiedades químicas en compuestos desarrolladores y acopladores.

35 Los colorantes de oxidación apropiados se describen por ejemplo en

- DE 19 959 479, especialmente en col 2, l. 6 a col 3, l. 11;

- "Dermatology", editada por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, en la p. 264 - 267 (colorantes de oxidación);

40 Los compuestos desarrolladores preferidos son por ejemplo aminas aromáticas primarias, que son sustituidas en la posición para- u orto con un residuo hidroxil- o amino sustituido o no sustituido, o derivados de la diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados del 4-aminopirazol, derivados de la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, o aldehidos insaturados según se describe en DE 19 717 224, especialmente en la p. 2, l. 50 a l. 66 y en la p. 3 l. 8 a l. 12, o compuestos desarrolladores catiónicos según se describe en WO 00/43367, especialmente en la p., 2 l. 27 a p. 8, l. 24, en particular en la p. 9, l. 22 a p. 11, l. 6.

45 Además, los compuestos desarrolladores en su forma de sal de adición de ácido fisiológicamente compatible, tal como clorhidrato o sulfato se pueden utilizar. Los compuestos desarrolladores, que tienen radicales OH aromáticos también son apropiados en su forma de sal junto con una base, tal como fenolatos de metal alcalino.

50 Los compuestos desarrolladores preferidos se revelan en DE 19959479, p. 2, l. 8 - 29.

Los compuestos desarrolladores más preferidos son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m- o-aminofenol, N,Nbis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina sulfato, 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol sulfato,

- 5 hidroxietil-3,4-metilenodioxianil., 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,5-diaminopiridina, hidroxipropil-bis-(N-hidroxietil-p-fenilendiamina) clorhidrato, hidroxietil-p-fenilendiamina sulfato, 4-amino-3-metilfenol, 4-metilaminofenol sulfato, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H-pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina o 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina sulfato.
- Los compuestos acopladores son derivados de la m-fenilendiamina, naftol, resorcina y derivados de la resorcina, pirazolona y derivados del m-aminofenol, y más preferiblemente los compuestos acopladores revelados en DE 19959479, p.1, l. 33 a p. 3, l. 11.
- 10 Los colorantes de fórmula (1), también se pueden utilizar junto con aldehidos insaturados según se revela en DE 19 717 224 (p. 2, 50 a 66 y en la p. 3 8 a 12) que pueden ser utilizados como colorantes directos o, alternativamente juntos con precursores de colorantes de oxidación.
- Además se prefieren para una combinación con un colorante de fórmula (1), los siguientes precursores de colorantes de oxidación:
- 15 - la combinación desarrollador/acoplador 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para la evaluación de tonos rojos;
- p-toluenodiamina y 4-amino-2-hidroxitolueno para la evaluación de tonos azul-violeta;
- p-toluenodiamina y 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para la evaluación de tonos azules;
- p-toluenodiamina y 2,4-diamino-fenoxietinol para la evaluación de tonos azules;
- metil-4-aminofenol y 4-amino-2-hidroxitolueno para la evaluación de tonos naranja;
- 20 - p-toluenodiamina y resorcina para la evaluación de tonos verde-marrón;
- p-toluenodiamina y 1-naftol para la evaluación de tonos azul-violeta, o
- p-toluenodiamina y 2-metilresorcina para la evaluación de tonos oro-marrón.
- Además, los compuestos autooxidables se pueden utilizar en combinación con los colorantes de fórmula (1).
- 25 Los compuestos autooxidables son compuestos aromáticos con más de dos sustituyentes en el anillo aromático, que tienen un potencial redox muy bajo y por lo tanto serán oxidados cuando se exponen al aire. Los colorantes obtenidos con estos compuestos son muy estables y resistentes al champú.
- Los compuestos autooxidables son por ejemplo benceno, indol, o indolina, especialmente derivados del 5,6-dihidroxiindol o 5,6-dihidroxiindolina según se describe en WO 99/20234, especialmente en la p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15, o en WO 00/28957 en la p. 2, tercer párrafo.
- 30 Los derivados del benceno autooxidizables preferidos son 1,2,4-trihidroxibenceno, 1-metil-2,4,5-trihidroxibenceno, 2,4-diamnio-6-metilfenol, 2-amino-4-metilaminofenol, 2,5-diamino-4-metil-fenol, 2,6-diamino-4-dietilaminofenol, 2,6-diamino-1,4-dihidroxibenceno, y las sales de estos compuestos, que son accesibles con ácido.
- 35 Los derivados indol autooxidizables preferidos son 5,6-dihidroxiindol, 2-metil-5,6-dihidroxiindol, 3-metil-5,6-dihidroxiindol, 1-metil-5,6-dihidroxiindol, 2,3-dimetil-5,6-dihidroxiindol, 5-metoxi-6-dihidroxiindol, 5-acetoxi-6-hidroxiindol, 5,6-diacetoxiindol, ácido del ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carbónico, y las sales de estos compuestos, que son accesibles con ácido.
- 40 Los colorantes de fórmula (1), también se pueden utilizar en combinación con colorantes que ocurren naturalmente, tales como henna roja, henna neutra, henna negra, flores de manzanilla, sándalo, té negro, corteza de Rhamnus frangula, salvia, palo de campeche, raíz de granza, catecú, raíz de orcaneta y sedre. Tales colorantes se describen, por ejemplo, en EP-A-404 868, especialmente en la p. 3, l. 55 a p. 4, l. 9.
- 45 Además, los colorantes de fórmula (1) también se pueden utilizar en combinación con compuestos diazotizados protegidos.
- Los compuestos diazotizados apropiados son por ejemplo los compuestos de fórmulas (1) - (4) en WO 2004/019897 (páginas de conexión 1 y 2) y los componentes de acoplamiento solubles en agua correspondiente (I) -(IV) según se revela en la misma referencia en la p. 3 a
- 50 Otros colorantes preferidos o combinaciones de colorantes que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención se describen en

- (DC-01): WO 95/01772, en donde las mezclas de al menos dos colorantes catiónicos se revelan, especialmente p. 2, l. 7 a p. 4, l. 1, preferiblemente p. 4, l. 35 a p. 8, l. 21; formulaciones p. 11, last § - p. 28, l. 19;
- 5 (DC-02): US 6,843,256, en donde los colorantes catiónicos se revelan, especialmente los compuestos de fórmulas (1), (2), (3) y (4) (col. 1, l. 27 - col. 3, l. 20, y preferiblemente los compuestos según se preparan en los ejemplos 1 a 4 (col. 10, l. 1.42 a col. 13, l. 337; formulaciones col. 13, l. 38 a col. 15, l. 8;
- (DC-03): EP 970 685, en donde los colorantes directos se describen, especialmente p. 2, l. 44 a p. 9, l. 56 y preferiblemente p. 9, l. 58 a p. 48, l. 12; procesos para la coloración de fibras que contienen queratina especialmente p. 50, l. 15 a 43; formulaciones p. 50, l. 46 a p. 51, l. 40;
- 10 (DC-04): DE-A-19 713 698, en donde los colorantes directos se describen, especialmente p. 2, l. 61 a p. 3, l. 43; formulaciones p. 5, l. 26 a 60;
- (DC-05): US 6,368,360, en donde los colorantes directos (col. 4, l. 1 a col. 6, l. 31) y agentes oxidantes (col. 6, l. 37 -39) se revelan; formulaciones col. 7, l. 47 a col. 9, l. 4;
- 15 (DC-06): EP 1 166 752, en donde los colorantes catiónicos (p. 3, l. 22 - p. 4, l. 15) y absorbentes UV aniónicos (p. 4, l. 27 - 30) se revelan; formulaciones p. 7, l. 50 - p. 9, l. 56;
- (DC-07): EP 998,908, en donde los colorantes de oxidación que comprenden un colorante catiónico directo y pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 - p. 4, l. 1) se revelan; formulaciones de tinte p. 47, l. 25 a p. 50, l. 29;
- 20 (DC-08): FR-2788432, en donde las combinaciones de colorantes catiónicos con Arianors se revelan, especialmente p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23, más especialmente p. 51 a 52, más especialmente Marrón Básico 17, Marrón Básico 16, Rojo Básico 76 y Rojo Básico 118, y/o al menos un Amarillo Básico 57, y/o al menos un Azul Básico 99; o combinaciones de arianoren y/o colorantes oxidantes, especialmente p. 2, l. 16 a p. 3, l. 16; formulaciones de tintes en la p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23;
- 25 (DC-09): DE-A-19 713 698, en donde las combinaciones de colorantes directos y fijación de onda permanente, que comprenden un agente de oxidación, un colorante de oxidación y un colorante directo se revelan; especialmente p. 4, l. 665 a p. 5, l. 59;
- (DC-10): EP 850 638, en donde los compuestos desarrolladores y agentes oxidantes se revelan; especialmente p. 2, l. 27 a p. 7, l. 46 y preferiblemente p. 7, l. 20 a p. 9, l. 26; formulaciones de tinte p. 2, l. 3-12 y l. 30 a p. 14, y p. 28, l. 35 - p. 30, l. 20; preferiblemente p. 30, l. 25 - p. 32, l. 30;
- 30 (DC-11): US 6,190,421 en donde las mezclas extemporáneas de una composición (A) que contienen uno o más precursores de colorantes de oxidación y opcionalmente uno o más acopladores, de una composición (B), en forma de polvo, que contiene uno o más colorantes directos (col. 5, l. 40 - col. 7, l. 14), opcionalmente dispersos en un excipiente orgánico pulverulento y/o un excipiente mineral pulverulento, y una composición (C) que contiene uno o más agentes oxidantes se revelan;
- 35 formulaciones col. 8, l. 60 - col. 9, l. 56;
- (DC-12): US 6,228,129, en donde una composición lista para su uso que comprende al menos una base de oxidación, al menos un colorante catiónico directo y al menos una enzima del tipo 2-electron oxidoreductasa en la presencia de al menos un donante para la citada enzima se revelan; especialmente col. 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulaciones de tinte en col. 2, l. 16 a col. 25, l. 55, un dispositivo de tinte multi-compartimiento se describe en col. 26, l. 13 - 24;
- 40 (DC-13): WO 99/20235, en donde las composiciones de al menos un colorante catiónico y al menos un colorante de benceno nitrado con colorantes catiónicos directos y colorantes directos de benceno nitro se describen; en la p. 2, l. 1 a p. 7, l. 9, y p. 39, l. 1 a p. 40 l. 11, preferiblemente p. 8, l. 12 a p. 25 l. 6, p. 26, l. 7 a p. 30, l. 15; p. 1, l. 25 a p. 8, l. 5, p. 30, l. 17 a p. 34 l. 25, p. 8, l. 12 a p. 25 l. 6, p. 35, l. 21 a 27, especialmente en la p. 36, l. 1 a p. 37;
- 45 (DC-14): WO 99/20234, en donde las composiciones que comprenden al menos un colorante catiónico directo y al menos un colorante autooxidable, especialmente benceno, indol y los derivados del indol se describen, preferiblemente los colorantes directos en la p. 2, l. 19 a p. 26, l. 4, y los colorantes autooxidables como se revela especialmente en la p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15; las formulaciones de tinte especialmente en la p. 34, l. 5 a p. 35, l. 18;
- 50 (DC-15): EP 850 636, en donde las composiciones de tintes de oxidación que comprenden al menos un colorante directo y al menos un derivado metaaminofenol como componente acoplador y al menos un compuesto desarrollador y un agente oxidante se revelan, especialmente p. 5, l. 41 a p. 7, l. 52, formulaciones de tinte p. 19, l. 50 - p. 22, l. 12;

- 5 (DC-16): EP-A-850 637, en donde las composiciones de tintes de oxidación, que comprenden al menos una base de oxidación seleccionada de para-fenilenodiaminas y bis(fenil)alquilenodiaminas, y las sales de adición de ácido de estos, al menos un acoplador seleccionado de meta-difenoles, y las sales de adición de ácido de estos, al menos un colorante catiónico directo, y al menos un agente oxidante se revelan, especialmente p. 6, l. 50 a p. 8, l. 44 se revelan; formulaciones de tinte p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;
- (DC-17): WO 99/48856, en donde las composiciones de tintes de oxidación que comprenden acopladores catiónicos se revelan, especialmente p. 9, l. 16 - p. 13, l. 8, y p. 11, l. 20 - p. 12, l. 13; formulaciones de tinte p. 36, l. 7 - p. 39, l. 24;
- 10 (DC-18): DE 197 172 24, en donde los agentes de coloración que comprenden aldehidos insaturados y compuestos acopladores y compuestos de grupos amino primarios y secundarios, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, aminoácidos, oligopéptidos, compuestos hidroxí aromáticos, y/o al menos un compuesto activo de CH se revelan p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; formulaciones de tinte p. 8, l. 25 - p. 9, l. 61.
- 15 En las combinaciones de colorantes revelados en las referencias (DC-01 - DC-18) anteriores, los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención se pueden adicionar a las combinaciones de colorantes o formulaciones de tinte o se pueden reemplazar con al menos un colorante de fórmula (1).
- 20 La presente invención también se relaciona con formulaciones, que se utilizan para la coloración de materiales orgánicos, preferiblemente las fibras que contienen queratina, y más preferiblemente cabello humano, que comprende al menos un colorante de fórmula (1).
- La presente invención también se relaciona con formulaciones, que se utilizan para la coloración de materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y más preferiblemente cabello humano, que comprenden al menos
- 25 (a) 0.001 a 5, preferiblemente 0.005 a 4, más particularmente 0.2 a 3% en peso base de al menos un colorante de fórmula (1);
- (b) 1 a 40, preferiblemente 5 a 30 % en peso base de un solvente; y
- (c) 0.01 a 20 % en peso base de un adyuvante.
- 30 Las formulaciones se pueden aplicar sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello humano en diferentes formas técnicas.
- Las formas técnicas de formulaciones son por ejemplo una solución, especialmente una solución alcohólica acuosa o acuosa espesa, una crema, espuma, champú, acondicionador, polvo, un gel, o una emulsión.
- 35 De costumbre las composiciones de tinte se aplican a la fibra que contiene queratina en una cantidad de 50 a 100 g.
- El valor de pH de las composiciones de tinte listas para usar es usualmente de 2 a 11, preferiblemente de 5 a 10.
- Preferiblemente las composiciones de tinte, que no son estables a la reducción, se preparan con composiciones libres de agentes oxidantes justo antes del proceso de coloración.
- 40 Una modalidad preferida de la presente invención se relaciona con la formulación de colorantes, en donde los colorantes de fórmula (1) son en forma de polvo.
- Las formulaciones en polvo preferiblemente se utilizan si los problemas de estabilidad y/o solubilidad como por ejemplo se describe en DE 197 13 698, p. 2, l. 26 a 54 y p. 3, l. 51 a p. 4, l. 25, y p. 4, l. 41 a p. 5 l. 59.
- 45 Para uso en cabello humano, las composiciones de tinte de la presente invención usualmente se pueden incorporar en un portador cosmético acuoso. Los portadores cosméticos acuosos apropiados incluyen, por ejemplo emulsiones W/O, O/W, O/W/O, W/O/W o PIT y todas las clases de microemulsiones, cremas, aerosoles, emulsiones, geles, polvos y también soluciones de espuma que contienen agentes tensoactivos, por ejemplo champús u otras preparaciones, que son apropiadas para utilizar en las fibras que contienen queratina. Tales formas de uso se describen con detalle en Research Disclosure 42448 (August 1999). Si es necesario, también es posible incorporar las composiciones de tinte en portadores anhidros, como se describe, por ejemplo, en US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. Las composiciones de tinte de acuerdo con la invención
- 50

también son excelentemente apropiadas para los métodos de tintura descritos en DE-A-3 829 870, utilizando un peine de tintura o un cepillo de tintura.

5 Los constituyentes del portador acuoso están presentes en las composiciones de tinte de la presente invención en las cantidades habituales, por ejemplo emulgentes pueden estar presentes en las composiciones de tinte en concentraciones entre 0.5 a 30 % en peso base y espesantes en concentraciones entre 0.1 a 25 % en peso base de la composición de tinte total.

Otros portadores para composiciones de tinte por ejemplo se describen en "Dermatology", editada por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente en la p. 243, l. 1 a p. 244, l. 12.

10 Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

0.01 a 5 % en peso base de un colorante de fórmula (1);

8 % en peso base de Laurilcitrate sulfosuccinato disodio PEG-5, Sodio Lauril Sulfato;

20 % en peso base de cocoanfoacetato de sodio;

0.5 % en peso base de metoxi PEG/PPG-7/3 aminopropil dimeticona;

15 0.3 % en peso base de hidroxipropil guar hidroxipropiltrimonio cloruro;

2.5 % en peso base de palmato gliceril hidrogenado PEG-200; gliceril cocoato PEG-7;

0.5 % en peso base de PEG-150 diestearato;

2.2. % en peso base de ácido cítrico;

perfume, conservantes; y

20 agua a 100 %.

Los colorantes de fórmula (1), se puede almacenar en una preparación líquida similar a una pasta (acuosa o no-acuosa) o en la forma de un polvo seco.

Cuando los colorantes y adyuvantes se almacenan juntos en una preparación líquida, la preparación debería ser sustancialmente anhidra con el fin de reducir la reacción de los compuestos.

25 Las composiciones de tinte de acuerdo con la invención pueden comprender cualquiera de los ingredientes activos, aditivos o adyuvantes conocidos para tales preparaciones, como agentes tensoactivos, solventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y la estabilizadores de la luz.

30 Los siguientes adyuvantes preferiblemente se utilizan en las composiciones de tinte para cabello de la presente invención:

- polímeros no-iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/vinilo acrilato, copolímeros de polivinilpirrolidona y vinilpirrolidona/vinilo acetato y polisiloxanos;

35 - polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa cuaternizada, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros dimetildialilamonio cloruro, copolímeros de dimetildialilamonio cloruro y ácido acrílico, según se dispone comercialmente bajo la marca Merquat® 280 y el uso de estos en tinte para el cabello como se describe, por ejemplo, en DE-A-4 421 031, especialmente p. 2, l. 20 a 49, o EP-A-953 334;

40 - copolímeros de acrilamida/dimetildialilamonio cloruro, copolímeros de dietil-sulfato-cuaternizado dimetilaminoetil metacrilato/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/-metocloruro de imidazolínio;

- polivinil alcohol cuaternizado:

- polímeros zwitteriónico y anfotérico, tales como copolímeros de acrilamido-propiltrimetilamonio cloro/acrilato y copolímeros octilacrilamida/metil metacrilato/ter-butilaminoetil metacrilato/2-hidroxipropil metacrilato;

45 - polímeros aniónicos, tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros vinilo acetato/ácido crotónico, copolímeros de vinilpirrolidona/vinilo acrilato; copolímeros vinilo acetato/butil maleato/isobornil acrilato, copolímeros metil vinilo éter/maleico anhídrido y terpolímeros ácido acrílico/etil acrilato/N-ter-butil acrilamida;

- 5 - espesantes, tales como agar, goma guar, alginatos, goma xantana, goma arábica, goma karaya, harina de granos de Algarroba, gomas de linaza, dextranos, derivados de la celulosa, por ejemplo metil celulosa, hidroxialquil celulosa y carboximetil celulosa, fracciones de almidón y derivados, como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas, por ejemplo bentonita o hidrocoloides completamente sintéticos tales como, por ejemplo, polivinil alcohol;
- agentes de estructuración, tales como glucosa y ácido maleico;
- 10 - compuestos acondicionadores del cabello, tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo, cefalinas, aceites de silicona, y compuestos de acondicionamiento, tales como aquellos descritos en DE-A-19 729 080, especialmente p. 2, l. 20 a 49, EP-A-834 303, especialmente p. 2, l. 18 - p. 3, l. 2, o EP-A-312 343, especialmente p. 2, l. 59 - p. 3, l. 11;
- hidrolizados de proteína, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína de la leche, proteína de soja y hidrolizados de proteína del trigo, productos de condensación de estos con ácidos grasos y también hidrolizados de proteína cuaternizada;
- aceites de perfume, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas,
- 15 - solubilizadores, tales como etanol, isopropanol, etileno glicol, propileno glicol, glicerol y dietileno glicol,
- ingredientes activos anti-caspa, tales como piroctonas, olaminas y zinc Omadine,
- sustancias para ajustar el valor del pH;
- 20 - pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidonocarboxílicos y las sales de estos, extractos de plantas y vitaminas;
- colesterol;
- estabilizadores de la luz y absorbentes UV según se enumeran en la siguiente Tabla:

<u>Tabla 1: absorbentes UV que pueden ser utilizados en las composiciones de tinte de la presente invención</u>		
<u>No.</u>	<u>Nombre Químico</u>	<u>No. CAS</u>
1	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metileno]biciclo-[2.2.1] heptan-2-ona	36861-47-9
2	1,7,7-trimetil-3-(fenilmetileno)biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	15087-24-8
3	(2-Hidroxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona	1641-17-4
4	2,4-dihidroxibenzofenona	131-56-6
5	2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-Hidroxi-4-metoxi benzofenona;	131-57-7
7	2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
8	2,2'-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
9	1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
10	3,3,5-Trimetil ciclohexil-2-hidroxi benzoato	118-56-9
11	Isopentil p-metoxicinamato	71617-10-2
12	Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	Mentil salicilato	89-46-3
14	2-Etilhexil 2-ciano,3,3-difenilacrilato	6197-30-4
15	2- etilhexil 4- (dimetilamino)benzoato	21245-02-3
16	2- etilhexil 4- metoxicinamato	5466-77-3
17	2- etilhexil salicilato	118-60-5

ES 2 356 771 T3

18	Ácido benzoico, 4, 4', 4''-(1, 3, 5- triazina-2, 4,6-triiltriimino)tris-,tris(2-etilhexil)ester; 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0
19	Ácido benzoico, 4-amino-, etil ester, polímero con oxirano	113010-52-9
20	2-Propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2.2.1]hept-2-ilideno) metil]fenil] metil]-, homopolímero	147897-12-9
21	Trietanolamina salicilato	2174-16-5
22	2,2'-Metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
23	2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4- metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)	187393-00-6
24	Ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[(1,1-dimetil)amino] carbonil]-fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-diil]diimino]bis-, bis(2-etilhexil)-ester	154702-15-5
25	Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3- tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-	155633-54-8
26	Dimeticodietilbezalmalonato	207574-74-1
	<u>Tabla 1: absorbentes UV que pueden ser utilizados en las composiciones de tinte de la presente invención</u>	
<u>No.</u>	<u>Nombre Químico</u>	<u>No. CAS</u>
27	Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, hexil ester	302776-68-7
28	1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris(4-metoxifenil)-	7753-12-0
29	1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)oxi]fenil]-	208114-14-1
30	2-Ácido propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	Ácido benzoico, 2-hidroxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metil ester	94134-93-7
32	1,2,3-Propanotriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	Ácido bencenoacético, 3,4-dimetoxi-a-oxo-	4732-70-1
34	Ácido 2- propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, etil ester	5232-99-5
35	Ácido antralínico, p-ment-3-il ester	134-09-8
36	1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil)- o Uvasorb K2A	288254-16-0
37	2-Hidroxi-4-metoxi benzofenona-5-ácido sulfónico	4065-45-6
38	Alfa-(2-oxoborn-3-ilideno)tolueno-4-ácido sulfónico y sus sales	56039-58-8
39	Metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-ilideno)metil]anilinio sulfato;	52793-97-2
40	Ácido 4- aminobenzoico	150-13-0
41	2- fenil-1H-benzimidazol- 5- ácido sulfónico	27503-81-7
42	3, 3'- (1, 4- fenilnodimetileno)bis[7, 7- dimetil- 2- oxo-biciclo [2.2.1]heptano- 1- ácido metanosulfónico]	90457-82-2
43	1H-Benzimidazol-4,6-ácido disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, sal disodio	180898-37-7
44	Ácido bencenosulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-, sal monosódica	92484-48-5
45	1-Dodecanaminio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]-propil] N,N-dimetil-, sal con ácido 4-metilbencenosulfónico (1:1)	156679-41-3

46	1-Propanaminio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)- amino]-, cloro	177190-98-6
47	1H-Benzimidazol-4,6-ácido disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-	170864-82-1
48	1-Propanaminio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, metil sulfato (sal)	340964-15-0
	<u>Tabla 1: absorbentes UV que pueden ser utilizados en las composiciones de tinte de la presente invención</u>	
<u>No.</u>	<u>Nombre Químico</u>	<u>No. CAS</u>
49	2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-benzimidazol-4,6-ácido disulfónico sal mono sodio o Disodio fenil dibenzimidazol tetrasulfonato o Neoheliopan AP	349580-12-7,

El uso de absorbentes UV, puede proteger efectivamente el cabello natural y teñido de los rayos dañinos del sol y aumentar la resistencia al lavado del cabello teñido.

5 Además, los siguientes absorbentes UV o combinaciones pueden ser utilizados en las composiciones de tinte de acuerdo con la invención:

- absorbentes UV benzotriazol catiónicos como por ejemplo se describe en WO 01/36396 especialmente en la p. 1, l. 20 a p. 2, l. 24, y de preferencia en la p. 3 a 5, y en la p. 26 a 37;

- UV benzotriazol catiónico en combinación con antioxidantes, según se describe en WO 01/36396, especialmente en la p. 11, l. 14 a p. 18;

10 - absorbentes UV en combinación con antioxidantes, según se describe en US Patent 5 922 310, especialmente en col 2, l. 1 a 3;

- absorbentes UV en combinación con antioxidantes, según se describe en US Patent 4 786 493, especialmente en col 1, 42 a col 2, l. 7, y de preferencia en col 3, 43 a col 5, l. 20;

15 - combinación de absorbentes UV, según se describe en US Patent 5 830 441, especialmente en col 4, l. 53 a 56;

- combinación de absorbentes UV, según se describe en WO 01/36396, especialmente en la p. 11, l. 9 a 13; o

20 - derivados de la triazina según se describe en WO 98/22447, especialmente en la p. 1, l. 23 a p. 2, l. 4, y de preferencia en la p. 2, l. 11 a p. 3, l. 15 y más preferido en la p. 6 a 7, y 12 a 16. Las preparaciones cosméticas apropiadas usualmente pueden contener de 0.05 a 40 % en peso base, preferiblemente de 0.1 a 20 % en peso base, basándose en el peso total de la composición, de uno o más absorbentes UV;

- reguladores de consistencia, tales como ésteres de azúcar, poliol ésteres o poliol alquil éters;

25 - grasas y ceras, tales como spermaceti, cera de abejas, cera montana, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos;

- alcanolamidas grasas;

- glicoles de polietileno y glicoles de polipropileno que tienen un peso molecular entre 150 a 50 000, por ejemplo tales como aquellos descritos en EP-A-801 942, especialmente p. 3, l. 44 a 55,

- agentes complejantes, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,

30 - sustancias de penetración e hinchamiento, tales como polioles y polioles éter, como se muestra ampliamente, por ejemplo, en EPA-962 219, especialmente p. 27, l. 18 a 38, por ejemplo glicerol, propileno glicol, propileno glicol monoetil éter, butil glicol, bencil alcohol, carbonatos, hidrógeno carbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol;

35 - opacificantes, tales como latex;

- agentes de perlado, tales como etileno glicol mono- y di-estearato;

- propelentes, tales como mezclas propano-butano, N₂O, dimetil éter, CO₂ y aire;

- antioxidantes; preferiblemente los antioxidantes fenólicos y compuestos nitroxil impedidos estéricamente revelados en ip.com (IPCOM # 000033153D);
 - polímeros que contienen azúcar, según se describe en EP-A-970 687;
 - sales de amonio cuaternario, según se describe en WO 00/10517;
- 5
- agentes que inhiben las bacterias, como conservantes que tienen una acción específica contra las bacterias gram-positivas, tales como 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) o TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Un gran número de sustancias aromáticas y aceites etéreos también tienen propiedades antimicrobianas.
- 10
- Ejemplos típicos son los ingredientes activos eugenol, mentol y timol en aceite de clavo, aceite de menta y aceite de timo. Un agente desodorizante natural de interés es el alcohol terpeno farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente en el aceite de flor de lima. También ha demostrado que el monolaurato de glicerol es un agente bacteriostático. La cantidad de los agentes adicionales que inhiben las bacterias presentes es usualmente de 0.1 a 2 % en peso base, basándose en el contenido de sólidos de las preparaciones;
- 15
- Las composiciones de tinte de acuerdo con la presente invención, generalmente comprenden al menos un agente tensoactivo. Apropriados agentes tensoactivos son zwitteriónicos o anfólicos, o más preferiblemente agentes tensoactivos aniónicos, no-iónicos y/o catiónicos.
- 20
- Los apropiados agentes tensoactivos aniónicos en las composiciones de tinte, de acuerdo con la presente invención incluyen todas las sustancias activas de superficie aniónica que son apropiadas para utilizar en el cuerpo humano. Tales sustancias se caracterizan por un grupo aniónico que imparte la solubilidad del agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipofílico que tiene aproximadamente 10 a 22 átomos de carbono. Además, grupos glicol o poliglicol éter, grupos éster, éter y amida y también grupos hidroxilo pueden estar presentes en la molécula. Los siguientes son ejemplos de apropiados agentes tensoactivos aniónicos, cada uno en la
- 25
- forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales mono-, di- o tri-alcanolamonio que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:
- ácidos grasos lineales que tienen 10 a 22 átomos de carbono (jabones),
 - éter ácidos carboxílicos de fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, en la cual R es un grupo l.ar alquilo que tiene 10 a 22 átomos de carbono y $x = 0$ o de 1 a 16,
- 30
- acil sarcosidos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acil,
 - acil tauridos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acil,
 - acil isotionatos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acil,
 - mono- y di-alquil ésteres sulfosucínicos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y sulfosucínico monoalquilpolioxiéteres que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo
- 35
- o de 1 a 6 grupos oxietil,
 - sulfonatos de alcano lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
 - sulfonatos α -olefina lineal que tienen 12 a 18 átomos de carbono,
 - metil ésteres de ácidos grasos α -sulfo de ácido graso, que tienen 12 a 18 átomos de carbono,
- 40
- alquil sulfatos y alquil poliglicol éter sulfatos de fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, en la cual R' es preferiblemente un grupo l.ar alquilo que tiene 10 a 18 átomos de carbono y $x' = 0$ o de 1 a 12,
 - mezclas de hidroxisulfonato activos de superficie de acuerdo con DE-A-3 725 030;
 - hidroxialquilpolietileno sulfatado y/o hidroxialquilenopropileno glicol éteres de acuerdo con DE-A-3 723 354, especialmente p. 4, l. 42 a 62,
- 45
- sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen 12 a 24 átomos de carbono y 1 a 6 enlaces dobles de acuerdo con DE-A-3 926 344, especialmente p. 2, l. 36 a 54,
 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que son productos de adición de aproximadamente 2 a 15 moléculas de óxido de etileno y/o óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, o
- 50
- agentes tensoactivos aniónicos, según se describe en WO 00/10518, especialmente p. 45, l. 11 a p. 48, l.3.

Los agentes tensoactivos aniónicos preferidos son alquil sulfatos, alquil poliglicol éter sulfatos y éter de ácidos carboxílicos que tienen 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicol éter en la molécula, y también especialmente las sales de ácidos carboxílicos saturados y especialmente los ácidos carboxílicos C₈-C₂₂, insaturados tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.

Compuestos activos de superficie que llevan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo -COO- o -SO₃ en la molécula son los agentes tensoactivos zwitteriónicos terminados. Se da preferencia a las así llamadas betainas, tales como los N-alquilN,N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoalquildimetilamonio glicinato, N-acilaminopropil-N, N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoacilaminopropildimetilamonio glicinato, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazol, que tiene de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también cocoacilaminoethylhidroxiethylcarboximetil glicinato. Un agente tensoactivo zwitteriónico preferido es el derivado de la amida de ácido graso conocido por el nombre cocoamidopropil betaina CTFA.

Los agentes tensoactivos anfólicicos son compuestos activos de superficie que, además de un grupo alquilo C₈-C₁₈ o - acil y contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH o -SO₃H en la molécula y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de apropiados agentes tensoactivos anfólicicos incluyen N-alquiliglicinas, ácidos N-alquilpropionicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropionicos, N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropionicos y ácidos alquilaminoacéticos, cada uno que tiene aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los agentes tensoactivos anfólicicos a los cuales se les da especial preferencia son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoethylaminopropionato y acilsarcosina C₁₂-C₁₈.

Apropiados agentes tensoactivos no-iónicos se describen en WO 00/10519, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Los agentes tensoactivos no-iónicos contienen como grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo polioliol, un grupo polialquilenol glicol éter o una combinación de grupos polioliol y poliglicol éter. Tales compuestos son, por ejemplo:

- productos de adición de 2 a 30 mol de óxido de etileno y/o 0 a 5 mol de óxido de propileno con 1 a 5 mol de alcoholes grasos que tienen 8 a 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen 12 a 22 átomos de carbono y con alquifenoles que tienen 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,

- ácido graso C₁₂-C₂₂ mono- y di-ésteres de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno con glicerol,

- alquil C₈-C₂₂-mono- y -oligo-glicósidos y análogos etoxilados de estos,

- productos de adición de 5 a 60 moles de óxido de etileno con aceite de castor y aceite de castor hidrogenado,

- productos de adición de óxido de etileno con ésteres de ácidos grasos del sorbitán,

- productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácidos grasos.

Los agentes tensoactivos que son productos de adición de etileno y/o óxido de propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden, ya sea ser productos que tienen un distribución homóloga "normal" o productos que tienen un distribución homóloga restringida. La distribución homóloga "Normal" son mezclas de homólogos obtenidos en la reacción de alcohol graso y óxido de alquilenol utilizando metales alcalinos, hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino como catalizadores. Las distribuciones homólogas restringidas, por otra parte, se obtienen cuando, por ejemplo, se utilizan hidrotalcitas, sales de metal alcalino de éteres de ácidos carboxílicos, óxidos de metal alcalino, hidróxidos o alcoholatos como catalizadores.

El uso de productos que tienen distribución homóloga restringida, puede ser preferido.

Ejemplos de agentes tensoactivos catiónicos que se pueden utilizar en las composiciones de tinte de acuerdo con la invención son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a los haluros de amonio, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmethylamonio, por ejemplo cetiltrimetilamonio cloruro, esteariltrimetilamonio cloruro, diestearildimetilamonio cloruro, laurildimetilamonio cloruro, laurildimetilbenzilamonio cloruro y tricetiltrimetilamonio cloruro. Otros agentes tensoactivos catiónicos que se pueden utilizar de acuerdo con la invención son hidrolizados de proteína cuaternizada.

También son apropiados aceites de silicón catiónicos, tales como, por ejemplo, los productos disponibles comercialmente Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsió 929Dow Corning (que comprende una silicón hidroxilamino-modificada, que también se denomina como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) y también Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt;

polidimetilsiloxanos dicuaternarios, quaternium-80), o siliconas, según se describe en WO 00/12057, especialmente p. 45, l. 9 a p. 55, l. 2.

5 Alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácidos grasos, tales como la estearilamidopropildimetilamina disponible bajo la marca Tego Amid® 18, también se prefieren como agentes tensoactivos en las presentes composiciones de tinte. Se distinguen no solamente por una buena acción de acondicionamiento sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

Los compuestos de éster cuaternario, así llamados "esterquats", tales como los metil hidroxialquildialcoiloxialquilamonio metosulfatos comercializados bajo la marca comercial Stepantex®, también son muy fácilmente biodegradables.

10 Un ejemplo de un derivado de azúcar cuaternario que se pueden utilizar como agente tensoactivo catiónico es el producto comercial Glucquat® 100, de acuerdo con la nomenclatura CTFA un "lauril metil gluceth-10 hidroxipropil dimonio cloruro".

15 Los compuestos que contienen el grupo alquilo utilizados como agentes tensoactivos pueden ser sustancias únicas, pero el uso de materias primas naturales de origen vegetal o animal en general se prefiere en la preparación de tales sustancias, con el resultado que las mezclas de sustancias obtenidas tienen diferentes longitudes de cadena alquilo de acuerdo con el material inicial particular utilizado.

Los colorantes de fórmula (1), son apropiados para la coloración de material orgánico, preferiblemente fibras que contienen queratina.

20 El método comprende el tratamiento del cabello en la presencia de un agente reductor.

Los agentes reductores preferidos son por ejemplo ácido tioglicólico o sales de este, monotioglicolato de glicerina, cisteína, homocisteína, ácido 2-mercaptopropionico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico y las sales de estos, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio, hidroquinona o fosfitos.

25 Además, la presente invención se relaciona con un método de

a. tratamiento de las fibras que contienen queratina con un compuesto de fórmula (1),

b. llevar el cabello coloreado por el periodo de tiempo deseado,

30 c. quitar el color aplicado en la etapa a), del cabello mediante el contacto del cabello con una composición de remoción del color base acuosa, que contiene un agente reductor capaz de desestabilizar los enlaces -S-S- entre la molécula colorante y la superficie de la fibra de cabello para hacer que la molécula colorante sea disociada de la fibra del cabello.

Además, la presente invención se relaciona con un proceso, que comprende el tratamiento del cabello con

a. un agente reductor, y

35 b. al menos un único colorante de sulfuro de fórmula (1) según se define anteriormente, y opcionalmente

c. con un agente oxidante.

La secuencia de las etapas de reacción en general no es importante, el agente reductor se puede aplicar primero o en una etapa final.

40 Se prefiere un proceso, que comprende el tratamiento del cabello

a1) con al menos un único colorante de fórmula (1), y

b1) luego con un agente reductor; o

un proceso, que comprende el contacto del cabello

a2) con un agente reductor y

45 b2) luego con al menos un único colorante de sulfuro de fórmula (1) según se define anteriormente.

En la presente invención además se prefiere un proceso, que comprende el contacto del cabello

a) con un agente reductor,

b) luego con al menos un colorante de fórmula (1), y

c) luego con un agente oxidante.

Otro proceso de la presente invención comprende el contacto del cabello

a) con al menos un único colorante de fórmula (1), y

5 b) luego con un agente reductor, y

c) luego con un agente oxidante.

Usualmente, el agente oxidante se aplica junto con un ácido o una base.

El ácido es por ejemplo ácido cítrico, ácido fosfórico o tartrato ácido.

La base es por ejemplo hidróxido de sodio, amoníaco o monoetanolamina.

10 Los colorantes de fórmula (1) son apropiados para el tinte completo del cabello, es decir, cuando se tiñe el cabello en una primera ocasión, y también para volver a teñir posteriormente, o tintura de mechones o partes del cabello.

Los colorantes de fórmula (1) se aplican sobre el cabello por ejemplo por masaje con la mano, un peine, un cepillo, o una botella, o una botella, que se combina con un peine o una boquilla.

15 En los procesos de teñido de acuerdo con la invención, ya sea o no teñido se debe llevar a cabo en la presencia de otro colorante dependerá del tono de color que se obtiene.

Además se prefiere un proceso de teñido de fibras que contienen queratina que comprende el tratamiento de la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de fórmula (1), una base y un agente oxidante.

20 El proceso de coloración por oxidación usualmente involucra iluminaciones, es decir, que consiste en aplicar la aplicación a las fibras que contienen queratina, a un pH básico, una mezcla de bases y solución acuosa de peróxido de hidrógeno, dejando la mezcla aplicada puesta en el cabello y luego se aclara el cabello. Esto permite, particularmente en el caso de tinte para el cabello, que la melanina sea iluminada y que el cabello se tiña.

25 La iluminación de la melanina tiene el efecto ventajoso de crear una tintura unificada en el caso de las canas, y, en el caso de cabello pigmentado naturalmente, de sacar el color, es decir, que lo hace más visible.

En general, el agente oxidante que contiene la composición se deja en la fibra por 0 a 15 minutos, en particular por 0 a 5 minutos entre 15 a 45°C, usualmente en cantidades de 30 a 200 g.

30 Los agentes de oxidación son por ejemplo persulfato o soluciones de peróxido de hidrógeno diluido, emulsiones de peróxido hidrógeno o geles de peróxido hidrógeno, peróxidos de metal alcalinotérreo, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melanina, o fijaciones de alcali metil bromato también son aplicables si un polvo de matización en la base de colorantes semi-permanentes, directos de cabello se utiliza.

35 Otros agentes oxidantes preferidos son

- agentes oxidantes para lograr coloración iluminada, según se describe en WO 97/20545, especialmente p. 9, l. 5 a 9,

- agentes oxidantes en la forma de solución de fijación de onda permanente, según se describe en DE-A-19 713 698, especialmente p. 4, l. 52 a 55, y l. 60 y 61 o EP-A-1062940, especialmente p. 6, l. 41 a 47 (y en el equivalente WO 99/40895).

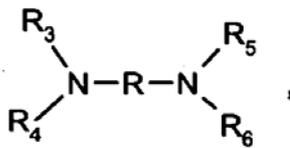
40

El agente oxidante más preferido es un peróxido de hidrógeno, preferiblemente se utiliza en una concentración de aproximadamente 2 a 30%, más preferiblemente de aproximadamente 3 a 20%, y más preferiblemente de 6 a 12% en peso base la composición correspondiente.

45 Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones de tinte, de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0.01 % a 6%, especialmente de 0.01 % a 1 %, basándose en la composición de tinte total.

En general, la coloración con un agente oxidante se lleva a cabo en la presencia de una base, por ejemplo amoníaco, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalinotérreo (potasio o litio),

alcanol aminas, tales como mono-, di- o trietanolamina, hidróxidos de metal alcalino (sodio), hidróxidos de metal alcalinotérreo o compuestos de la fórmula



en donde

- 5 R es un residuo de propileno, que puede ser sustituido con un OH o alquilo C₁-C₄,
 R₃, R₄, R₅ y R₆ son independientemente o dependientemente de cada otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo (C₁-C₄).
- El valor de pH de la composición que contiene un agente oxidante es usualmente aproximadamente de 2 a 7, y en particular aproximadamente 2 a 5.
- 10 Un método preferido para aplicar las formulaciones que comprenden los colorantes de fórmula (1) sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello, es mediante el uso de un dispositivo de tinte multi-compartimiento o "kit" o cualquier otro sistema de envase multi-compartimiento, como se describe por ejemplo en WO 97/20545 en la p. 4, l. 19 a l. 27.
- 15 El primer compartimiento contiene por ejemplo al menos un colorante de fórmula (1) y opcionalmente otros colorantes directos y un agente basificante, y en el segundo compartimiento un agente oxidante; o en el primer compartimiento al menos un colorante de fórmula (1) y opcionalmente otros colorantes directos, en el segundo compartimiento un agente basificante y en el tercer compartimiento un agente oxidante.
- 20 Generalmente el cabello se aclara después del tratamiento con la solución de tinte y/o solución de onda permanente.
- Otra modalidad preferida de la presente invención se relaciona con un método de coloración de cabello con colorantes oxidantes, que comprende
- a. mezcla de al menos un colorante de fórmula (1) y opcionalmente al menos un compuesto acoplador y al menos un compuesto desarrollador, y un agente oxidante, que opcionalmente contiene al menos otro colorante, y
- 25 b. contacto de las fibras que contienen queratina con la mezcla, según se prepara en la etapa a.
- El valor de pH de la composición libre de agente oxidante es usualmente de 3 a 11, y en particular de 5 a 10, y más particular, entre 9 y 10.
- 30 Preferiblemente, una composición lista para su uso, se prepara de acuerdo con una primera modalidad preferida por un proceso que comprende una etapa preliminar que involucra el almacenamiento por separado, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es apropiado para el teñido, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de estos, al menos un acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de estos, y al menos un colorante de fórmula (1), por otra parte, una composición (B) que contiene, en un medio que es apropiado para el teñido, al menos un agente oxidante y la mezcla de (A) y (B) juntos inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.
- 35 De acuerdo con una segunda modalidad preferida para la preparación de la composición de colorante lista para su uso, el proceso incluye una etapa preliminar que involucra el almacenamiento por separado, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es apropiado para el teñido, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de estos, al menos un compuesto acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de estos; por otra parte, una composición (A') que comprende, en un medio que es apropiado para el teñido, al menos un colorante de fórmula (1), y, finalmente, una composición (B) que contiene, en un medio que es apropiado para el teñido, al menos un agente oxidante según se define anteriormente, y la mezcla de estos en el momento de uso inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.
- 40 La composición (A') utilizada de acuerdo con esta segunda modalidad puede ser opcionalmente en forma de polvo, el o los colorantes de fórmula (1) (ellos mismos) que lo constituyen, en este caso, toda
- 45
- 50

la composición (A') u opcionalmente que se disperse en un excipiente orgánico y/o inorgánico pulverulento.

5 Cuando está presente en la composición A', el excipiente orgánico puede ser de origen sintético o natural y se selecciona en particular de polímeros sintéticos reticulados y no-reticulados, polisacáridos tales como celulosas y almidones modificados o no modificados, así como productos naturales tales como gomas de aserrín y de plantas (goma guar, goma de algarroba, goma xantana, etc.).

Cuando está presente en la composición (A'), el excipiente inorgánico puede contener óxidos de metal tales como óxidos de titanio, óxidos de aluminio, caolín, talco, silicatos, mica y silicas.

10 Un excipiente muy apropiado en las composiciones de tinte de acuerdo con la invención es la goma de aserrín.

La composición (A') en polvo también puede contener aglutinantes o productos de recubrimiento en una cantidad que preferiblemente no exceda aproximadamente el 3% en peso base, relativo al peso total de la composición (A'). Estos aglutinantes preferiblemente se seleccionan de aceites y sustancias grasas líquidas de origen inorgánico, sintético, animal o vegetal.

15 Además, la presente invención se relaciona con un proceso de coloración de fibras que contienen queratina de los colorantes de fórmula (1) con compuestos autooxidables y opcionalmente otros colorantes.

Además, la presente invención se relaciona con un proceso de teñido de fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1) y compuestos diazotizados protegidos, que comprende,

20 a. el tratamiento de las fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotizado protegido y un compuesto acoplador, y opcionalmente un compuesto desarrollador y opcionalmente un agente oxidante, y opcionalmente en la presencia de otro colorante, y opcionalmente con al menos un colorante de fórmula (1); y

25 b. ajustar el pH en el rango de 6 a 2, mediante el tratamiento con un ácido, opcionalmente en la presencia de otro colorante, y opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1), con la condición de que al menos en una etapa a. o b. al menos un colorante de fórmula (1) esté presente.

El compuesto diazotizado protegido y el compuesto acoplador y opcionalmente el agente oxidante y el compuesto desarrollador se puede aplicar en cualquier orden deseado sucesiva, o simultáneamente.

30 Preferiblemente, el compuesto diazotizado protegido y el compuesto acoplador se aplican simultáneamente, en una sola composición.

Las "condiciones alcalinas" indican un pH en el rango de 8 a 10, preferiblemente 9-10, especialmente 9.5-10, que se logran por la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, amoníaco o hidróxido de sodio.

35 Las bases se pueden adicionar al cabello, a los precursores de colorantes, el compuesto diazotizado protegido y/o el componente de acoplamiento soluble en agua, o a las composiciones de tinte que comprenden los precursores de colorantes.

Los ácidos son por ejemplo ácido tartárico o ácido cítrico, un gel de ácido cítrico, una solución reguladora apropiada con opcionalmente un colorante ácido.

40 La relación de la cantidad de composición de tinte alcalina aplicada en la primera etapa con aquella de la composición de tinte ácida aplicada en la segunda etapa es preferiblemente aproximadamente de 1:3 a 3:1, en especial aproximadamente 1:1.

Además, la presente invención se relaciona con un proceso de teñido fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1) y al menos un colorante ácido.

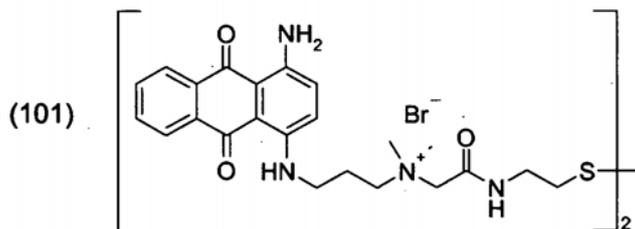
45 Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar los procesos de coloración sin limitar los mismos procesos. A menos que se especifique de otra manera, las partes y porcentajes se refieren al peso. Las cantidades de colorante especificadas son relativas al material que es coloreado.

Ejemplos A - Proceso de Preparación

Ejemplo A1:

50 2.95 g de 1-(3-dimetilaminopropil)amino-4-amino-antraquinona (RN 65274-31-9) y 1.80 g de bis(2-(2-bromoacetamido)etil)-disulfuro (RN 697755-79-6) se disuelven en 20 ml DMF y se agitan durante 5 h a 40°C. La solución de color azul oscuro, a continuación se deja caer lentamente en 500 ml de acetona

con agitación vigorosa. El precipitado se filtra completamente, se lava con 100ml de acetona y se seca en un horno con vacío a 50°C para producir 4.06 g del compuesto de fórmula

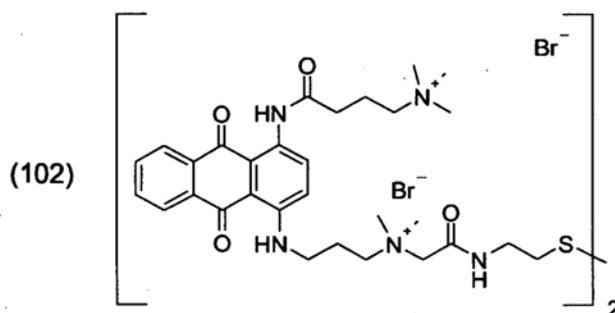


MS (ES+): m/z 440 (M^{2+}). UV/VIS [nm] (agua): $\lambda_1 = 567$, $\lambda_2 = 616$.

5 **Ejemplo A2:**

2.06 g del compuesto de fórmula (101) se disuelven en 30 ml de NMP y 530 μ l de 4-bromobutilil cloruro se adicionan con agitación. Después de 40 min, se adicionan 10 ml de una solución de trimetilamina 4.2 M en etanol y la mezcla de reacción se agita a 80°C durante 17 h. A continuación, se adicionan 10 ml de acetona y el precipitado resultante se separa por filtración, se lava con acetona y se seca para proporcionar 1.40 g del compuesto de fórmula

10



UVNIS [nm] (agua): $\lambda_{max} 564$.

Ejemplo A3:

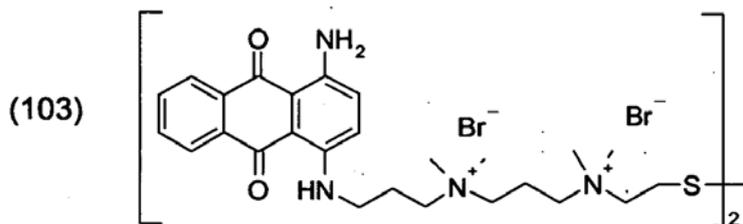
15

Etapas 1: Una solución de 19.39 g 1,3-dibromopropano en 10 ml de cloroformo se agita a temperatura ambiente y una solución de 0.50 g de N,N'-tetrametilcistamina (RN 1072-11-3) en 10 ml de cloroformo se adiciona durante un periodo de 8 h. Después de una agitación por 2 días más, el precipitado de color blanco resultante, se filtra completamente, se lava con cloroformo y se seca al vacío.

20

Etapas 2: El sólido de color blanco preparado en la etapa 1 se adiciona a una solución de 1.06 g de 1-(3-dimetilaminopropil)amino- 4-amino-antraquinona (RN 65274-31-9) en 10 ml de DMF. La solución se agita durante 3 días a 40°C. Después de este tiempo la mezcla de reacción se vierte en 200 ml de acetona y el precipitado, resultante se recolecta por filtración. A continuación el producto crudo se somete a reflujo durante 40 min en 120 ml de acetona. La suspensión se filtra completamente y el sólido recolectado se seca al vacío a 60°C.

Rendimiento: 1.64 g del compuesto de fórmula

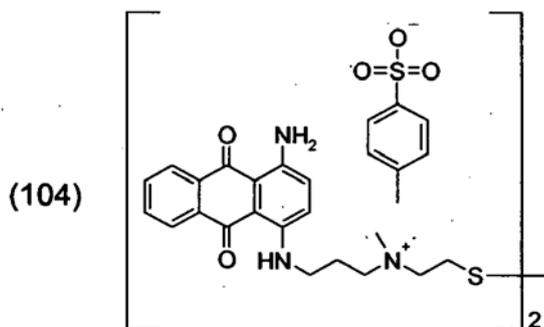


25

^{13}C NMR (DMSO- d_6) [ppm]: δ 181.68, 181.23, 146.66, 146.58, 134.46, 134.17, 132.80, 132.70, 130.12, 126.13, 126.05, 124.12, 108.76, 108.43, 62.93, 61.93, 60.05, 60.00, 51.19, 51.00, 39.66, 30.86, 23.34, 17.36.

Ejemplo A4:

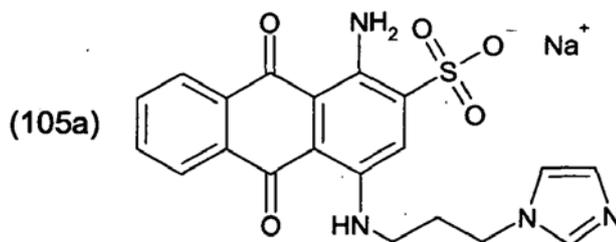
5.00 g de 1-(3-dimetilaminopropil)amino-4-amino-antraquinona (RN 65274-31-9) y 3.58 g del bis(toluolsulfonato) de (2-hidroxietil)-disulfuro (RN 69981-39-1; preparado según se describe en Delacroix et al., Bull. Soc. Chim. France (1978), (9-10, Pt. 2), 481-4) se disuelven en 15 ml de NMP y se agitan a 80°C durante 72 h. A continuación la mezcla de reacción se vierte en 150 ml de acetona y el precipitado se separa del líquido sobrenadante. El residuo se somete a reflujo durante 1 h en 60 ml de acetona, se recolecta por filtración y se seca con alto vacío para obtener 3.55 g del compuesto de fórmula



10 MS (ES+): m/z 383 (M²⁺). UV/VIS [nm] (agua): λ_1 567, λ_2 615.

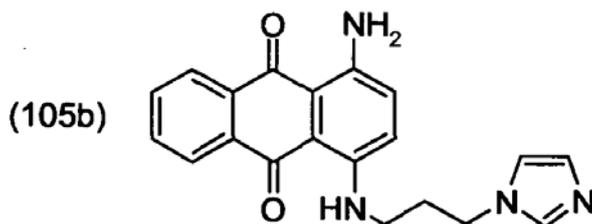
Ejemplo A5:

15 *Etapa 1:* A una solución de 61.32 g 1-(3-aminopropil)-imidazol, 5.92 g de hidróxido de litio y 1.48 g de Cu(I)Cl en 150 ml de agua, se le adicionan 100 g de sodio 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sulfonato (RN 6258-06-6), durante un periodo de 15 min. La mezcla de reacción se agita durante 30 min a 65°C y luego por 1 h a 85°C. Después de que la solución de color azul resultante se ha enfriado a temperatura ambiente, se adicionan 75 ml de ácido clorhídrico concentrado. El precipitado resultante se filtra completamente, se suspende en 200 ml de acetona y se agita durante 1 h. Después de la filtración el producto crudo se suspende en 500 ml agua y se disuelve mediante la adición de 19.98 g de una solución de hidróxido de sodio 4 molar. A continuación 18 g de cloruro de sodio se adicionan y el precipitado resultante se filtra completamente y se seca para producir 44.23 g del compuesto de fórmula



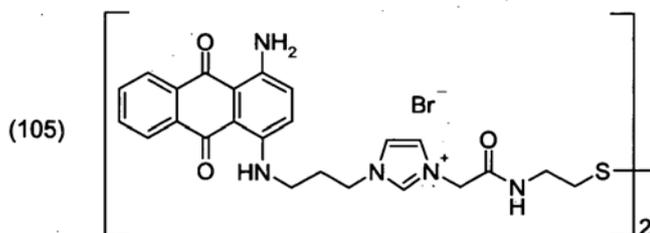
20 MS (ES-): m/z 425 (M⁻). UVNIS [nm] (agua): λ_1 = 591, λ_2 = 633.

25 *Etapa 2:* A una suspensión de 30.78 g del compuesto de fórmula (105a) en 300 ml de agua, se le adicionan 34 ml de solución de hidróxido de sodio (30 %). La mezcla se calienta a 80°C y se adiciona, gota a gota, una solución de 16.31 g de glucosa en 90 ml agua, durante un periodo de 40 min. Después de 30 min la suspensión se enfría a temperatura ambiente y se filtra. La torta prensada se agita en 450 ml solución de hidróxido de sodio 4 molar, se filtra completamente y se lava con agua. El residuo se seca en un horno con vacío a 50°C, para producir 19.69 g del compuesto de fórmula



MS (ES+): m/z 347 (M+1). UV/VIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1): λ_1 569, λ_2 612.

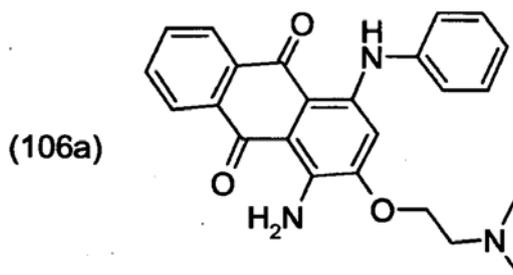
- 5 *Etapa 3:* 1.28 g del compuesto de fórmula (105b) y 0.73 g de bis(2-(2-bromoacetamido)-etil)-disulfuro (RN 697755-79-6) se disuelven en 20 ml de DMF y se agitan durante 3 días a 40°C. La solución de color azul oscuro, luego se deja caer lentamente en 500 ml de acetona con agitación vigorosa. El precipitado se filtra completamente, se lava con 100ml de acetona y se seca en un horno con vacío a 50°C, para producir 0.935 g del compuesto de fórmula



MS (ES+): m/z 463 (M2+). UVNIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1): λ_1 571, λ_2 609.

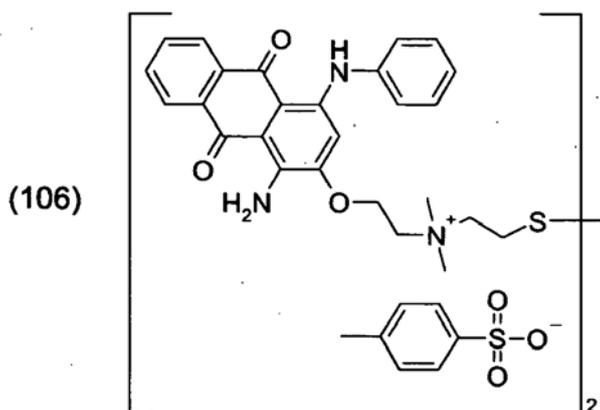
Ejemplo A6:

- 10 *Etapa 1:* Una mezcla de 5.00 g de C.I. Azul Ácido 25 (RN 6408-78-2), 7.93 g de hidróxido de potasio y 20 ml de N, N-dimetil-etanolamina, se agita a temperatura ambiente durante 2 h. A continuación la mezcla de reacción se vierte en 200 ml de agua y el precipitado resultante se recolecta por filtración. El sólido se agita en 200 ml de agua durante 30 min, luego se filtra completamente y se seca al vacío a 60°C, para obtener 1.69 g del compuesto de fórmula



- 15 MS (ES+): m/z 402 (M+1). UVNIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1): λ_1 = 554, λ_2 = 591.

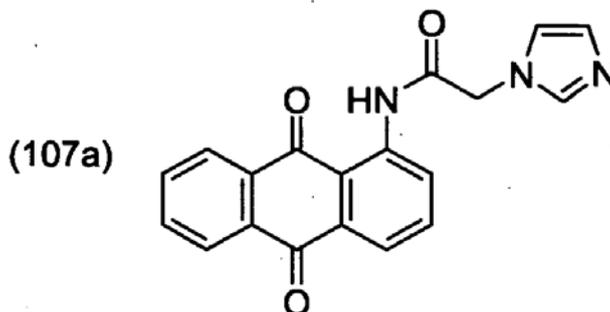
- 20 *Etapa 2:* 0.50 g del compuesto de fórmula (106a) y 0.29 g del bis(toluolsulfonato) de (2-hidroxietil)-disulfuro (RN 69981-39-1) se disuelven en 3 ml de NMP y se agitan a 40°C durante 72 h. A continuación la mezcla se agita durante otras 72 h a 50°C. A continuación, la mezcla de reacción se deja caer lentamente en 200 ml de ter-butil-metil-éter. El precipitado se separa por filtración, se disuelve otra vez en 3 ml de NMP y se precipita al dejar caer la solución en 50 ml de ter-butil-metil-éter. Después de la filtración el producto se seca al vacío para obtener 0.32 g del compuesto de fórmula



MS (ES+): m/z 461 (M2+). UVNIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1): λ_1 556, λ_2 593.

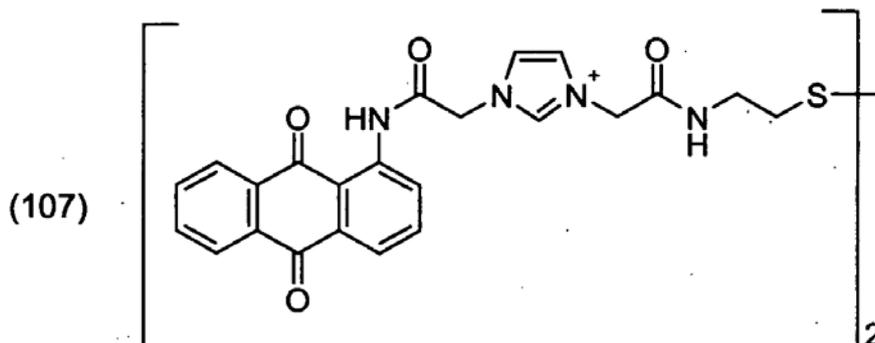
Ejemplo A7:

5 *Etapas* 1: 1.43 g de 1-(2-cloroacetamido)-antraquinona (RN 20149-91-1) y 6.46 g de imidazol se mezclan en 10 ml de o-diclorobenceno y se agitan a 110°C durante 1h. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se vierte en 1 L de agua con agitación. El precipitado se filtra, se lava con agua y se seca al vacío a 60°C para producir 1.30 g del compuesto de fórmula



MS (ES+): m/z 332 (M+1). UV/VIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1): λ_{max} 394.

10 *Etapas* 2: 1.28 g del compuesto de fórmula (107a) y 0.726 g de bis(2-(2-bromoacetamido)-etil)-disulfuro (RN 697755-79-6) se mezclan en 5 ml dimetilformamida y se agitan a 60°C durante 24h. La mezcla de reacción se vierte en 150 ml de acetona con agitación. El precipitado se filtra y se lava dos veces con 100 ml de acetona. La torta del filtrado se seca al vacío a 50°C, para producir 1.72 g del compuesto de fórmula



15 MS (ES+): m/z 448 (M2+). UV/VIS [nm] (agua): λ_{max} = 395.

Ejemplo B/ Ejemplos de Aplicación:

La resistencia al lavado del cabello teñido se analiza mediante la escala de Grises de acuerdo con pigmentos orgánicos Industriales por Herbst&Hunger, 2nd ed. engl. S. 61) Nr 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

20 En los siguientes ejemplos de aplicación, se utilizan las composiciones dentro de las definiciones dadas a continuación:

Solución 1 (loción permanente, pH 8.2):

25 Agua, Tioglicolato de amonio, Bicarbonato de amonio, Etoxidiglicol, Hexileno Glicol, Ácido Tioglicólico; Ácido Tioláctico, Aceite de Castor Hidrogenado PEG-60, Glicina, Ácido Etidrónico, Isoceteth-20, Polisilicona-9, Copolímero Estireno/PVP, Trideceth-12, Amodimeticona, Cetrimonio Cloruro, Hidróxido de Amonio, Policuaturnio-6, Alcohol Isopropílico, Alcohol desnaturalizado, Simeticona, Perfume

Solución 2 (fijación permanente, pH 3.9):

Con base en:

Agua, Peróxido de Hidrógeno, Propileno Glicol, Proteína de Trigo Hidrolizada Laurildimonio Hidroxipropil, PEG 5 Cocamida, Cocoanfoacetato de Sodio, Policuaternio-35, Coco-Betaina, Acetaminofen, Ácido Fosfórico, Cloruro de Sodio, Perfume

Solución 3 (solución de tinte):

5 0.1 % del colorante se disuelve en una solución al 10 % de un agente tensoactivo no-iónico (Plantacare 200UP, Henkel), se ajusta a pH 9.5 utilizando ácido cítrico o monoetanolamina.

Ejemplo de Aplicación B1:

10 0.1%, en peso de la solución del material colorante, que consiste del compuesto de fórmula (102) en agua, se aplica sobre el cabello seco (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio, dos marrón y dos dañados) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 20 min., a temperatura ambiente. A continuación, los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 horas.

Resistencia al lavado: se lava 10 veces con champú.

Resultados:

15

Mechón	Color resultado	Resistencia al lavado
rubio	Violeta/medio	1
medio rubio	Violeta/medio	1
marrón	Violeta/malo	5
dañado	Violeta/bueno	2-3

Ejemplo de Aplicación B2:

20 Una solución 1 (loción permanente), se aplica sobre el cabello lavado con champú (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio, dos marrón y dos dañados) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 10 min. A continuación, los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.), y los mechones secados con toalla, se tratan con la solución del material colorante del ejemplo B1 al 0.1% en peso, se deja puesta durante 20 min y luego se aclara con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1°C ; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.). A continuación, los mechones secados con toalla, se tratan con la solución 2 (fijación permanente) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 10 min. A continuación los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1 °C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 horas a temperatura ambiente.

25

Resistencia al lavado: se lavan 10 veces con champú.

Resultados:

Mechón	Color	Resistencia al lavado
rubio	Violeta/muy bueno	5
medio rubio	Violeta/muy bueno	5
marrón	Violeta/muy bueno	5
dañado	Violeta/muy bueno	5

30

Ejemplo de Aplicación B3:

40 mg de compuesto del compuesto de fórmula (104), se disuelven en 8 g de etanol y luego se adicionan 32 g de solución plantaren (10 % en agua con pH=9.5): Esta solución de tinte de color azul se aplica sobre el cabello seco (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio, y dos dañados) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 20 min., a temperatura ambiente. A continuación, los

mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 horas.

Resistencia al lavado: se lavan 10 veces con champú.

Resultados:

Mechón	Color resultado	Resistencia al lavado
rubio	Azul/bueno	2-3
medio rubio	Azul/bueno	2-3
dañado	Azul/bueno	3

5 **Ejemplo de Aplicación B4:**

Una solución 1 (loción permanente) se aplica sobre el cabello lavado con champú (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio, y dos dañados), a temperatura ambiente y se deja puesta durante 10 min. A continuación, los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/-1 °C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.), y los mechones secados con toalla se tratan con la solución del material colorante del ejemplo B3 al 0.1% en peso, se deja puesta durante 20 min y luego se aclara. A continuación, los mechones secados con toalla se tratan con la solución 2 (fijación permanente) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 10 min. A continuación los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 horas a temperatura ambiente.

10 Resistencia al lavado: se lavan 10 veces con champú.

Resultados:

Mechón	Color	Resistencia al lavado
rubio	Azul/bueno	5
medio rubio	Azul/bueno	5
dañado	Azul/bueno	5

15 **Ejemplo de Aplicación B5:**

0.1%, en peso de solución del material colorante que consiste del compuesto de fórmula (105) en agua, se aplica sobre el cabello seco (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio, y dos dañados) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 20 min., a temperatura ambiente. A continuación, los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 horas.

20 Resistencia al lavado: se lavan 10 veces con champú.

Resultados:

Mechón	Color resultado	Resistencia al lavado
rubio	Azul/bueno	1-2
medio rubio	Azul/bueno	2
dañado	Azul/bueno	3

25 **Ejemplo de Aplicación B6:**

Una solución al 2% de amoniotioglicolato (pH ajustado a 8, con Amoníaco y Ácido cítrico), se aplica sobre el cabello lavado con champú (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio, y dos dañados) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 10 min. A continuación, los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.), y los mechones secados con toalla se tratan con la solución del material colorante al 0.1 % en peso, del ejemplo B5 se deja puesta durante 20 min y luego se aclara. A continuación, los mechones secados

30

con toalla se tratan con la solución 2 (fijación permanente) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 10 min. A continuación los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 horas a temperatura ambiente.

Resistencia al lavado: se lavan 10 veces con champú.

5 Resultados:

Mechón	Color	Resistencia al lavado
rubio	Azul/bueno	3-4
medio rubio	Azul/bueno	3
dañado	Azul/bueno	4

Ejemplo de Aplicación B7:

10 50 mg del compuesto de fórmula (101) y 1 g de acetato de potasio se disuelven en 50 g de agua: Esta solución de tinte de color azul se aplica sobre el cabello seco (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio, y dos dañados) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 20 min., a temperatura ambiente. A continuación los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 horas.

Resistencia al lavado: se lavan 10 veces con champú.

Resultados:

Mechón	Color resultado	Resistencia al lavado
rubio	Azul/bueno	2
medio rubio	Azul/bueno	2
dañado	Azul/bueno	3

15 **Ejemplo de Aplicación B8:**

20 Una solución 1 (loción permanente) se aplica sobre el cabello lavado con champú (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio, y dos dañados) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 10 min. A continuación, los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/-1°C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.), y los mechones secados con toalla se tratan con la solución del material colorante al 0.1% en peso, del ejemplo B7, se deja puesta durante 20 min y luego se aclaran. A continuación, los mechones secados con toalla se tratan con la solución 2 (fijación permanente) a temperatura ambiente y se deja puesta durante 10 min. A continuación los mechones se aclaran con agua del grifo (Temperatura del agua: 37°C +/- 1 °C; velocidad de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 horas a temperatura ambiente.

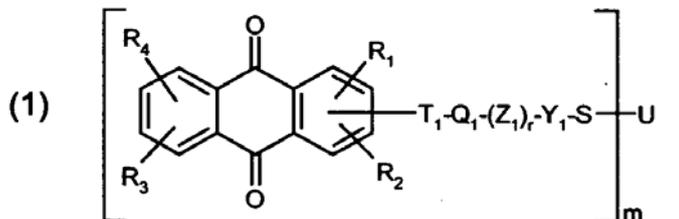
25 Resistencia al lavado: se lavan 10 veces con champú.

Resultados:

Mechón	Color	Resistencia al lavado
rubio	Azul/bueno	5
medio rubio	Azul/bueno	5
dañado	Azul/bueno	5

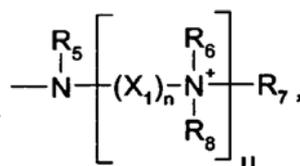
REIVINDICACIONES

1. Método de coloración de fibras que contienen queratina, método que comprende el tratamiento de la fibra con al menos un colorante de sulfuro de fórmula



5 sus sales, isómeros, hidratos y otros solvatos, en donde

R₁, R₂, R₃ y R₄ independientemente el uno del otro son hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀; alcoxi C₁-C₂₀; cicloalquilo C₃-C₆; halógeno; NO₂; OH; SH; o un radical de fórmula (1a)



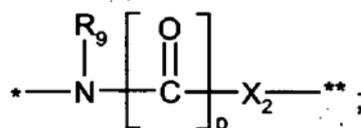
en donde

10 R₅ es un hidrógeno; o alquilo C₁-C₂₀;

R₆, R₇ y R₈ independientemente el uno del otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₄-C₁₂, aralquilo C₆-C₁₃; fenil-alquilo C₁-C₅; o R₆ y R₇ juntos con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo heterocíclico de C₄-C₁₂ miembros, que se puede interrumpir por uno o más grupos -O- o -NH-;

Y₁ es un alquilenos C₁-C₁₀; cicloalquilenos C₅-C₁₀; arilenos C₅-C₁₀; o arilenos C₅-C₁₀-(alquilenos C₁-C₁₀);

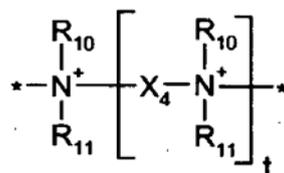
15 T₁ es un radical de fórmula (1b)



o -O-(X₃)_s;

el asterisco * indica el enlace con el residuo antraquinona; y el asterisco ** indica el enlace con Q₁;

20 Q₁ es un biradical catiónico de un grupo saturado, aromático o heteroaromático; o un radical de fórmula (1c)



el asterisco * indica el enlace con T₁ y Z₁;

Z₁ es -C(O)-; -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-; -C(O)O-; -OCO-; CON(R₉)-; -X₄-CON(R₉)-; -(R₉)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; o -S(O)₂-;

25 R₉, R₁₀ y R₁₁ cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₄; alqueno C₂-C₁₄; arilo C₆-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₀; o alquilo C₁-C₁₀(arilo C₅-C₁₀);

X₁, X₂, X₃ y X₄ independientemente el uno del otro son alquileo C₁-C₁₈; -(CO)-alquileo C₁-C₁₈; arileno C₁-C₁₈; arileno C₆-C₁₈-alquileo C₁-C₁₂; o -(OCH₂CH₂)_n-O-;

n es un número de 1 a 5;

p, r, s, t y u independientemente el uno del otro son un 0 o 1;

5 m es 1; o 2;

U es un hidrógeno, si m es 1; y

U es el enlace directo, si m es 2.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

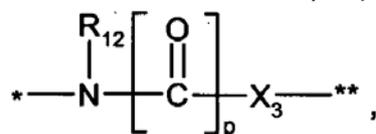
Y₁ es un alquileo C₁-C₁₀; o cicloalquileo C₅-C₁₀.

10 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde

Y₁ es un alquileo C₁-C₅.

4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde

T₁ es un radical bivalente de fórmula (1 b)



15 en donde

R₁₂ es un hidrógeno; o alquilo C₁-C₅;

X₃ es un alquileo C₁-C₁₂;

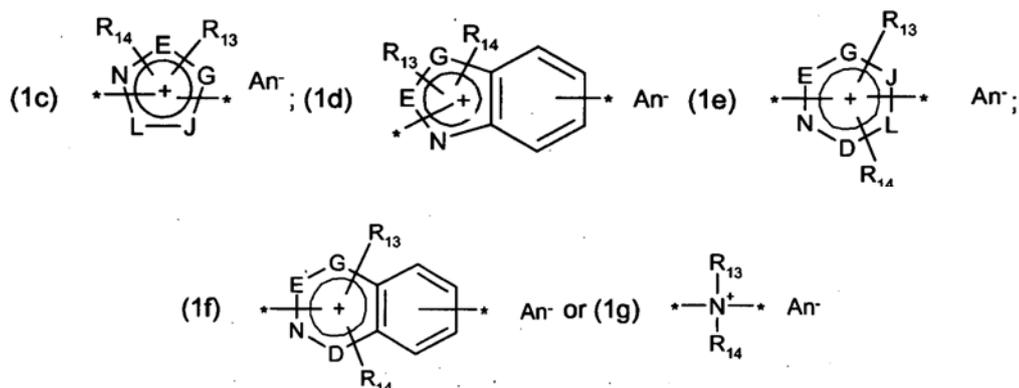
p es 0; o 1; y

el asterisco * indica el enlace con el residuo antraquinona; y

20 el asterisco ** indica el enlace con Q₁.

5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde

Q₁ es un radical bivalente de fórmulas



25 en donde

D, E, G, J y L, que son idénticos o diferentes, se seleccionan de los átomos de carbono, oxígeno, azufre o nitrógeno; y

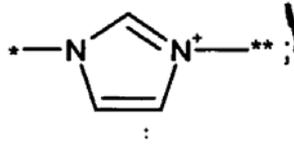
R₁₃ y R₁₄ independientemente el uno del otro son hidrógeno; halógeno; alquilo C₁-C₁₄; fenil, el cual es no sustituido o sustituido por un radical alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅; un ácido carboxílico; un radical ácido sulfónico; hidroxilo; nitrilo; alcoxi C₁-C₁₄; o (poli)-hidroxilo-alcoxi C₂-C₄;

An es un anión; y

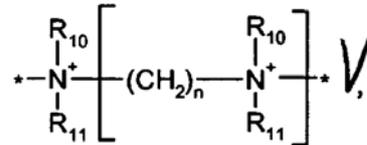
5 el asterisco * indica el enlace con T₁ y Z₁.

6. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, en donde

Q₁ es un radical bivalente de fórmula



; el asterisco * indica el enlace con T₁; y el asterisco ** indica el enlace con Z₁; o un radical de fórmula



10 en donde

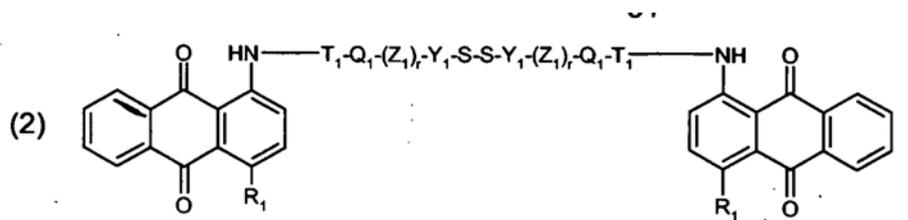
R₁₀ y R₁₁ independientemente el uno del otro son hidrógeno; o alquilo C₁-C₅; y

n es un número de 1 a 3.

7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde

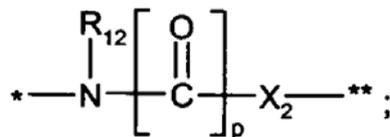
m es 2.

15 8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende el tratamiento de la fibra con al menos un colorante de sulfuro de fórmula



en donde

T₁ es un radical de fórmula



20

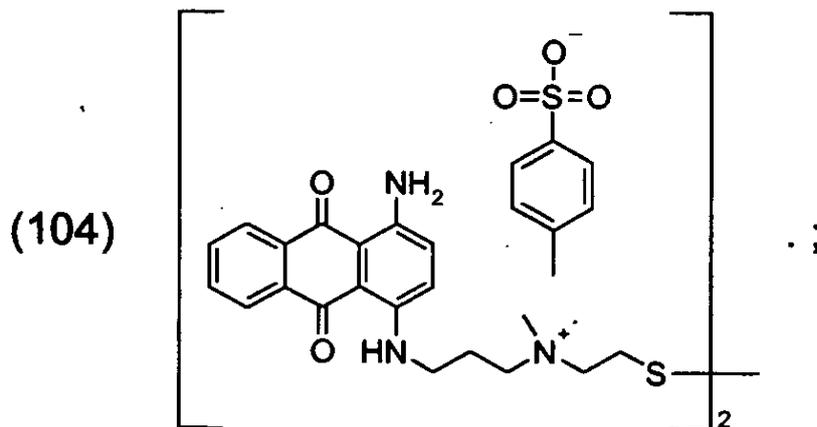
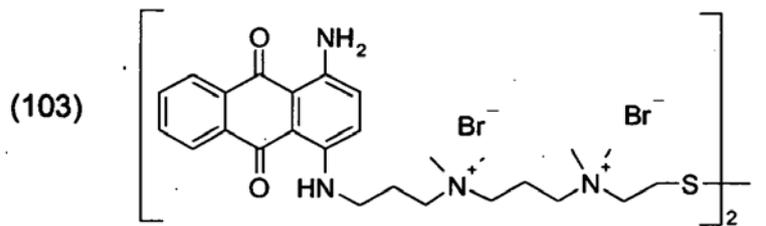
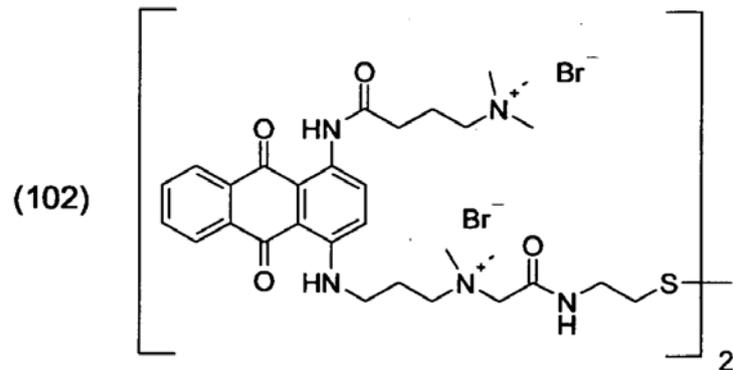
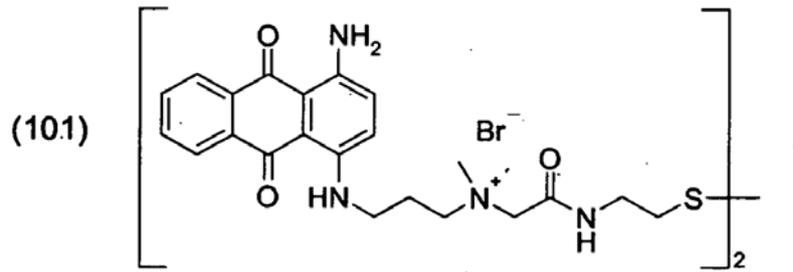
o -O-(X₂)_s;

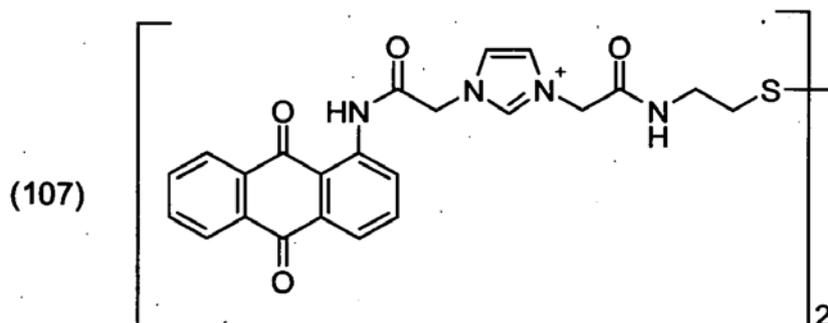
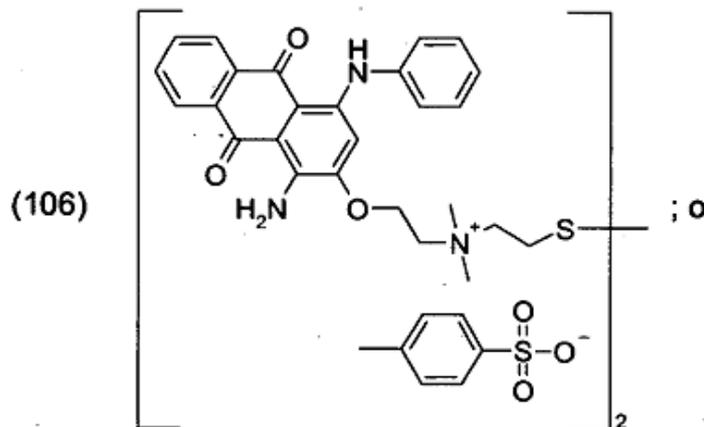
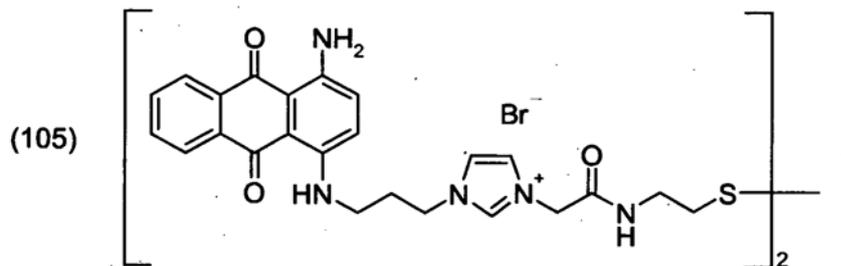
el asterisco * indica el enlace con el residuo antraquinona; y el asterisco ** indica el enlace con Q₁;

R₁ es un hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀; NH₂; o hidroxilo; y

R₂₁, Q₁, Z₁, Y₁, X₂, p y r se definen como en la reivindicación 1.

9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende el tratamiento de la fibra con al menos un colorante de sulfuro de fórmula





5 **10.** Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la coloración se lleva a cabo en la presencia de un agente reductor.

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el agente reductor se selecciona del ácido tioglicólico o sus sales, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio e hidroquinona.

10 **12.** Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende el tratamiento de la fibra que contiene queratina

a) opcionalmente con un agente reductor, y

b) al menos un único colorante de sulfuro de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1, y

c) opcionalmente con un agente oxidante.

15 **13.** Una composición para la coloración del cabello que comprende

(a) 0.001 a 5 de al menos un colorante de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1;

(b) 1 a 40 % en peso base de un solvente; y

(c) 0.01 a 20 % en peso base de un adyuvante.

14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 en la forma de un champú, un acondicionador, un gel o una emulsión.

15. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, que comprende al menos un único colorante de fórmula (1), como se define en la reivindicación 1, y un colorante directo y/o un colorante reactivo.

5

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el aspirante es solamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento de la patente Europea. Aún cuando se ha tenido gran cuidado en recopilar las referencias, los errores u omisiones no se pueden excluir y la EPO desconoce toda responsabilidad a este respecto.

5

Documentos de patentes citadas en la descripción

- WO 9501772 A [0002] [0093]
- US 2004074016 A [0003]
- US 3192117 A [0004]
- 10 • WO 03099243 A [0005]
- EP 852136 A [0006]
- US 2003073853 A [0007]
- GB 2319776 A [0067]
- DE 29912327 A [0067]
- 15 • WO 0166646 A [0067]
- WO 0231056 A [0067]
- EP 714954 A [0067]
- US 5298029 A [0068]
- US 5360930 A [0068]
- 20 • US 5169403 A [0068]
- US 5256823 A [0068]
- US 5135543 A [0068]
- EP 818193 A [0068]
- US 5486629 A [0068]
- 25 • EP 758547 A [0068]
- US 6248314 B [0070] [0074]
- JP 61210023 A [0074]
- JP 7101841 A [0074]
- JP 10087450 A [0074]
- 30 • JP 9255540 A [0074]
- JP 8245348 A [0074]
- JP 10053970 A [0074]
- JP 48023911 A [0074]
- DE 19959479 [0078] [0080] [0082]
- 35 • DE 19717224 [0078] [0083] [0093]
- WO 0043367 A [0078]
- WO 9920234 A [0087] [0093]
- WO 0028957 A [0087]
- EP 404868 A [0090]

- WO 2004019897 A **[0092]**
- US 6843256 B **[0093]**
- EP 970685 A **[0093]**
- DE 19713698 A **[0093] [0146]**
- 5 • US 6368360 B **[0093]**
- EP 1166752 A **[0093]**
- EP 998908 A **[0093]**
- FR 2788432 **[0093]**
- EP 850638 A **[0093]**
- 10 • US 6190421 B **[0093]**
- US 6228129 B **[0093]**
- WO 9920235 A **[0093]**
- EP 850636 A **[0093]**
- EP 850637 A **[0093]**
- 15 • WO 9948856 A **[0093]**
- DE 19713698 **[0103]**
- US 3369970 A **[0104]**
- DE 3829870 A **[0104]**
- DE 4421031 A **[0110]**
- 20 • EP 953334 A **[0110]**
- DE 19729080 A **[0110]**
- EP 834303 A **[0110]**
- EP 312343 A **[0110]**
- WO 0136396 A **[0112]**
- 25 • US 5922310 A **[0112]**
- US 4786493 A **[0112]**
- US 5830441 A **[0112]**
- WO 9822447 A **[0112]**
- EP 801942 A **[0112]**
- 30 • EP 962219 A **[0112]**
- EP 970687 A **[0112]**
- WO 0010517 A **[0112]**
- DE 3725030 A **[0114]**
- DE 3723354 A **[0114]**
- 35 • DE 3926344 A **[0114]**
- WO 0010518 A **[0114]**
- WO 0010519 A **[0118]**

- WO 0012057 A [0122]
- WO 9720545 A [0146] [0151]
- EP 1062940 A [0146]
- WO 9940895 A [0146]

5 **Literatura no-patente citada en la descripción**

- **R. S. Asquith ; P. Carthew ; T. T. Francis.** JSDC, May 1973, 168-172 [0008]
- Dermatology. **Ch. Zviak.** The Science of Hair Care. Verlag Marcel Dekker Inc, 1986, vol. 7, 248-250 [0065] [0072] [0106]
- Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe. The European Commission, 1996 [0065]

- 10
- Dermatology. **Ch. Zviak.** The Science of Hair Care. Verlag Marcel Dekker Inc, 1986, vol. 7, 264-267 [0078]
 - **Delacroix et al.** Bull. Soc. Chim. France, 1978, 481-4 [0177]