

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 708**

51 Int. Cl.:

C09B 23/14 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2006 E 06793843 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 1940966**

54 Título: **Colorantes de tior**

30 Prioridad:

06.10.2005 EP 05109299

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**ELIU, VICTOR PAUL;
FRÖHLING, BEATE y
BÜHRER, ACHIM**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 397 708 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 tiol

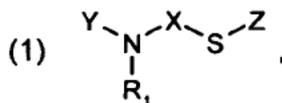
5 La presente invención se relaciona con los novedosos colorantes tiol, composiciones de los mismos, los procesos para su preparación y su uso para la tinción de materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, lana, piel, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contengan queratina, algodón o nailon, y preferiblemente cabello, más preferiblemente cabello humano.

10 Se conoce, por ejemplo, a partir de la WO 95/01772 que los colorantes catiónicos pueden ser usados para la tinción de material orgánico, por ejemplo queratina, seda, celulosa o derivados de celulosa, y también fibras sintéticas, por ejemplo poliamidas. Los colorantes catiónicos exhiben matices muy brillantes. Una desventaja es su resistencia no satisfactoria al lavado.

La EP 1 153 599, EP 1 498 110 y EP 0 970 684 tratan- más allá de los colorantes disazo - con colorantes bismetin catiónico que comprenden anillos heterocíclicos nitrogenados. Los colorantes usados preferiblemente para la tinción del cabello humano. En comparación con los colorantes de la presente invención de los compuestos divulgados en estas referencias carecen de grupo tiol-, respectivamente grupos tioéster.

15 El problema técnico es proveer colorantes que son distinguidos por tinción profunda que tiene buenas propiedades de resistencia con respecto al lavado, luz, champú y frotamiento.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención se relaciona con los compuestos de la fórmula

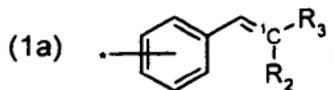


en donde

20 R_1 es hidrógeno; C_1 - C_{12} alquilo; o fenil- C_1 - C_4 alquilo;

X es C_1 - C_{12} alquileo; C_2 - C_{12} alquenoileno; C_5 - C_{10} cicloalquileo; C_5 - C_{10} arileno; o C_5 - C_{10} arileno- C_1 - C_{10} alquileo;

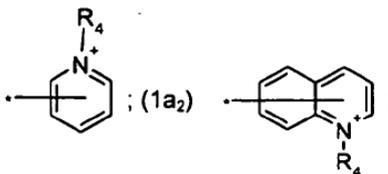
Y es el residuo de un colorante orgánico que corresponde a la fórmula



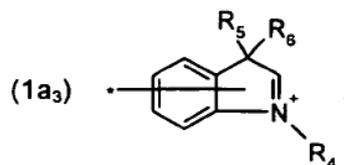
en donde

25 R_2 es hidrógeno; o C_1 - C_5 alquilo;

R_3 es un radical de fórmula (1a1)



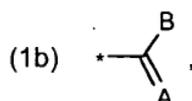
o



o R₂ y R₃ junto con el átomo de carbono enlazante 1C forman un anillo carbocíclico de 6 a 10 miembros el cual puede ser opcionalmente un sistema aromático condensado y puede contener uno o más de un heteroátomo; y

R₄, R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, o C₁-C₅alquilo;

5 Z es H; o un grupo tioéster de fórmula



en donde

A es O; S; o N-R₉;

B es -OR₇; -NR₇R₈; o -SR₇; y

10 R₇, R₈ y R₉, independientemente uno de otro son hidrógeno; C₁-C₁₂alquilo; C₆-C₁₂arilo; o C₆-C₁₂aril-C₁-C₁₂alquilo.

C₁-C₁₂alquilo es por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2'-dimetilpropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-hexilo, n-octilo, 1,1',3,3'-tetrametilbutilo o 2-etilhexilo, nonilo, decilo,

15 C₁-C₁₂alquilenos es por ejemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, tert-butileno, n-pentileno, 2-pentileno, 3-pentileno o 2,2'-dimetilpropileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilbutileno, 2-etilhexileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno.

20 Alquilenos puede ser de cadena recta, ramificada, o, de alquilo C₅ hacia arriba, monocíclico o policíclico, y puede ser interrumpido por heteroátomos, tales como O, S, -CO-, N, NH, NR_{5,4}, -OCO-, -CO(OR₄)-, -CONR₄-, -(R₅)NC(O)-; por ejemplo C₁-C₁₀alquilenos puede ser un residuo tal como: -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-OCH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-CH(N(CH₃)₂)-CH₂-CH₂-, CH₂-NH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃-CH₂CH₂-, -CO-CH₂-, -CH₂CO-, -CH₂CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONH-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONCH₃-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂-NHCOCH₂CH₂-, o -CH₂CH₂-NHCO-CH₂-, -CH₂CH₂-CONH-CH₂- o -CH₂-CONH-CH₂CH₂-.

25 C₅-C₁₀cicloalquilenos es por ejemplo ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclo-octileno, ciclonoileno o ciclodecileno.

C₅-C₁₀arileno es por ejemplo fenileno o naftileno.

Aril-alquilenos es por ejemplo C₅-C₁₀aril-C₁-C₁₀alquilenos.

Alquil-arileno es por ejemplo C₁-C₁₀alquil-C₅-C₁₀arileno.

[0006] Preferiblemente, en los compuestos de la fórmula (1)

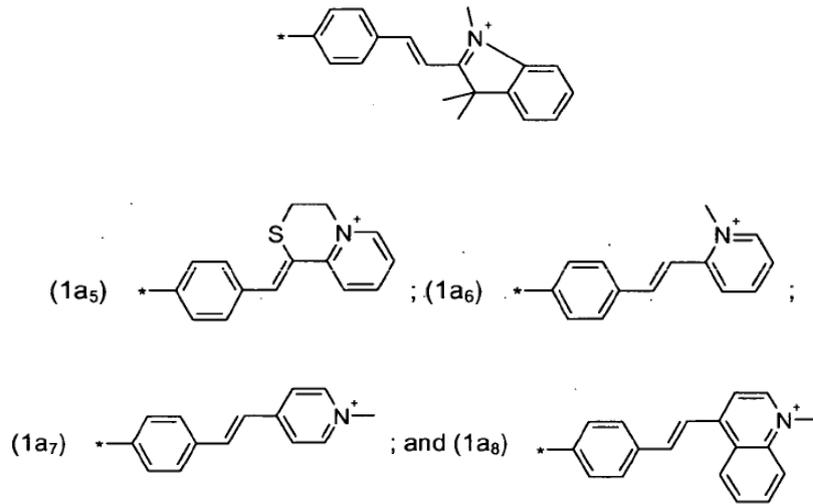
30 X es C₁

-C₁₂alquilenos.; y más preferiblemente

X es etileno.

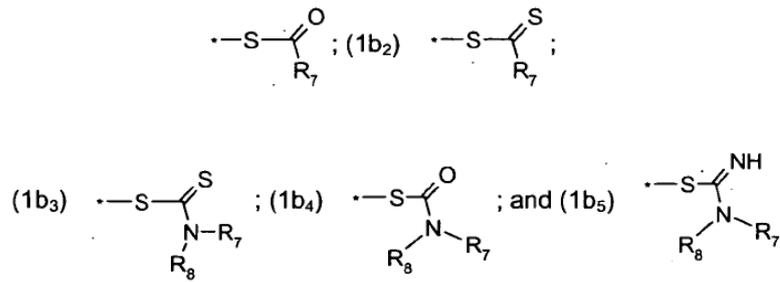
[0007] Preferiblemente, en los compuestos de la fórmula (1)

Y se selecciona de los radicales de las fórmulas (1 a4)



[0008] Preferiblemente, en los compuestos de la fórmula (1)

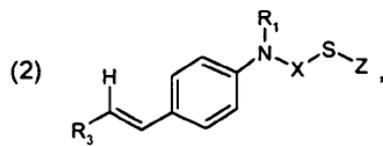
5 Z se selecciona de los radicales de las fórmulas (1b1)



en donde

R₇ y R₈ se definen como en la fórmula (1).

10 [0009] Lo más preferiblemente, la presente invención se refiere un compuestos de la fórmula



en donde

R₁, R₃, X y Z se definen como en la fórmula (1).

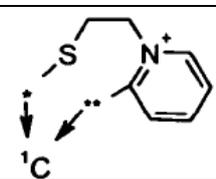
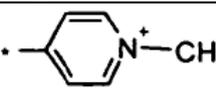
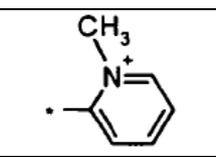
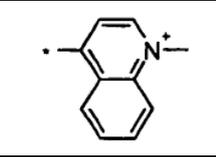
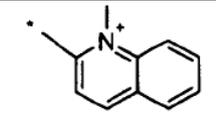
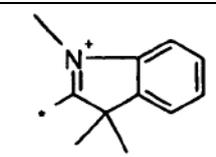
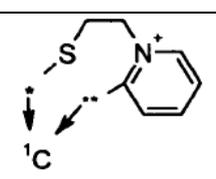
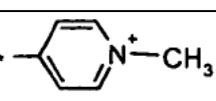
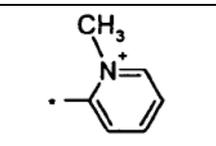
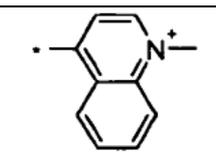
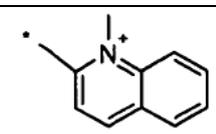
[0010] Ejemplos de compuestos de la presente invención están representados en la tabla 1 más abajo:

Tabla 1: Compuestos de ejemplo de la presente invención

(continuación)

Compuesto de fórmula	R ₃	R ₁	X	Z
(3)		H CH ₃ C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)H -(CO)CH ₃ -(CO)C ₆ H ₅
(4)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)H -(CO)CH ₃
(5)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)H -(CO)CH ₃
(6)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)H -(CO)CH ₃
(7)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)H -(CO)CH ₃
(8)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)H -(CO)CH ₃
(9)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)H -(CS)CH ₃
(10)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)H -(CS)CH ₃
(11)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)H -(CS)CH ₃
(12)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)H -(CS)CH ₃
(13)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)H -(CS)CH ₃

(continuación)

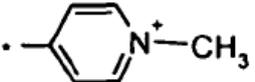
Compuesto de fórmula	R ₃	R ₁	X	Z
(14)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)H -(CS)CH ₃
(15)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(16)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(17)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(18)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(19)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(20)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(21)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)N(CH ₃) ₂
(22)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)N(CH ₃) ₂
(23)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)N(CH ₃) ₂
(24)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)N(CH ₃) ₂

(continuación)

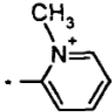
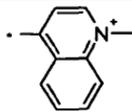
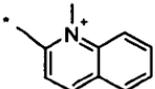
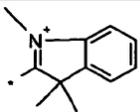
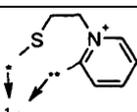
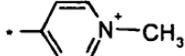
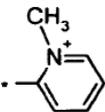
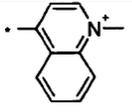
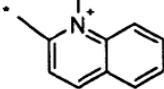
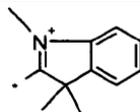
Compuesto de fórmula	R ₃	R ₁	X	Z
(25)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)N(CH ₃) ₂
(26)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)N(CH ₃) ₂
(27)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(28)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(29)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(30)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(31)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(32)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)N(CH ₃) ₂
(33)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	
(34)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	
(35)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	

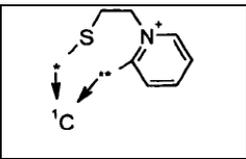
(continuación)

Compuesto de fórmula	R ₃	R ₁	X	Z
(36)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	
(37)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	
(38)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	
(39)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	*-C≡N
(40)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)O-C ₂ H ₅
(41)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)O-CH ₃
(42)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)O-CH ₃
(43)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)O-CH ₃
(44)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)O-CH ₃
(45)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CO)O-CH ₃

(46)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)O-CH ₃
------	---	-----------------	-------------------------------------	------------------------

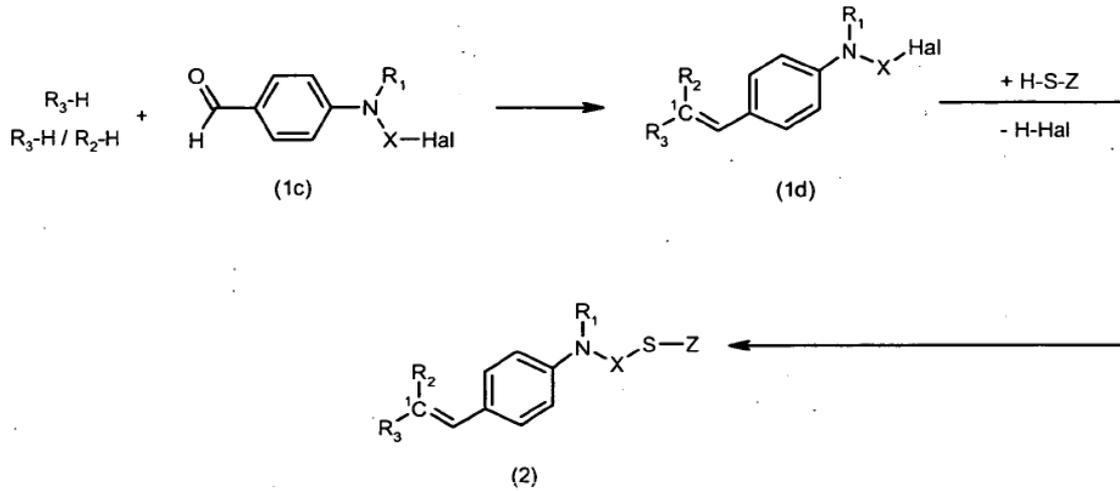
(continuación)

<u>Compuesto de fórmula</u>	<u>R₃</u>	<u>R₁</u>	<u>X</u>	<u>Z</u>
(47)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)O-CH ₃
(48)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)O-CH ₃
(49)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)O-CH ₃
(50)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)O-CH ₃
(51)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)O-CH ₃
(52)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)S-C ₂ H ₅
(53)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)S-CH ₃
(54)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)S-CH ₃
(55)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)S-CH ₃
(56)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)S-CH ₃

(57)		CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	-(CS)S-CH ₃
------	---	-----------------	-------------------------------------	------------------------

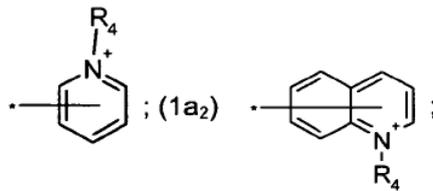
Una realización adicional de la presente invención se relaciona con los procesos para la preparación de los colorantes de la fórmula (1).

5 En general, el proceso comprende la condensación del compuesto metilénico R₃H y/o R₂H con el compuesto benzofenona amino de la fórmula (1c) al compuesto de la fórmula (1d) y subsecuentemente haciendo reaccionar este compuesto para producir el compuesto de la fórmula (2) de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



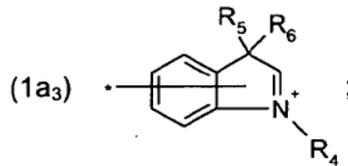
en donde

R₃ es radical de fórmula (1a1)



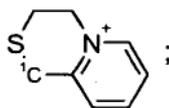
10

o



y R₂ es simultáneamente hidrógeno; o

15 R₂ y R₃ junto con el átomo de carbono enlazado 1C de fórmula (2) forman un anillo carbocíclico condensado de fórmula



Hal es un átomo de halógeno; y

R₁, X y Z se definen como en la fórmula (1).

5 La reacción es en general iniciada poniendo en contacto, por ejemplo mezclando juntos los compuestos de partida o adición gota a gota de un compuesto de partida al otro.

Habitualmente, la temperatura está en el rango de 250 a 400 K, preferiblemente en el rango de 270 a 300 K durante la mezcla de los compuestos de partida.

10 El tiempo de reacción es en general dependiente de la reactividad del compuesto de partida, de la temperatura de reacción seleccionada y de la conversión deseada. El tiempo de reacción está usualmente en el rango de 3 horas a 3 días.

La presión de reacción seleccionada está generalmente en el rango de 50 kPa a 3 MPa, especialmente de 100 kPa a 1 MPa, y está más especialmente a la presión atmosférica.

Preferiblemente la reacción se lleva a cabo en la presencia de un catalizador.

15 La relación molar del compuesto de la fórmula (1b) del catalizador está generalmente seleccionada en el rango de 10:1 a 1:5, especialmente en el rango de 10:1 a 1:1.

Se prefieren catalizadores básicos como aminas terciarias o catalizadores ácidos, HA y ácidos de Lewis tales como Ag⁺.

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

20 Solventes preferidos son alcoholes como metanol, etanol, propanol, 2-propanol o butanol; nitrilos como acetonitrilo o propionitrilo; amidas como dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona; hidrocarburos halogenados como cloroformo, metilén cloruro, tricloroetileno o clorobenceno; u otros solventes como dimetilsulfóxido o agua o mezcla de los solventes mencionados.

25 El producto preparado de acuerdo a los procesos de la presente invención puede ser ventajosamente manipulado y aislado, y si se desea purificado.

Habitualmente, la manipulación se inicia por disminución de la temperatura de la mezcla de reacción en el rango de 350 a 273 K, especialmente en el rango de 320 a 273 K.

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

En general, el producto reacción se filtra y luego subsecuentemente se seca.

30 La filtración se lleva a cabo en un equipo de filtración estándar, por ejemplo embudos Büchner, filtro de prensa, filtros de succión presurizados y preferiblemente en vacuo.

La temperatura para el secado depende de la presión aplicada. El secado se lleva a cabo usualmente en vacuo a 50-200 mbar.

35 El secado se lleva usualmente a temperatura ambiente 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.

40 Los colorantes de acuerdo a la invención son apropiados para la coloración de materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, piel, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nailon, y preferiblemente cabello humano. Las tinciones obtenidas se distinguen por sus matices profundos y sus buenas propiedades de resistencia por ejemplo al lavado, resistencia a la luz, al champú y al frotamiento. La estabilidad, en particular la estabilidad al almacenamiento de los colorantes y de las formulaciones de los colorantes de acuerdo a la invención son excelentes.

En general, los agentes de tinción de cabello de una base sintética pueden ser clasificados en tres grupos:

- agentes de tinción temporal
- agentes de tinción semipermanente, y
- agentes de tinción permanente.

5 La multiplicidad de matices de los colorantes puede ser incrementada por combinación con otros colorantes.

Por lo tanto los colorantes de la fórmula (1) de la presente invención pueden ser combinados con colorantes de los mismos u otros clases de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes de oxidación; combinaciones de precursores de colorante de un componente de acoplamiento así como un compuesto de diazotización, o un compuesto diazotizado cubierto; y/o colorantes reactivos catiónicos.

10 Los colorantes directos son de origen natural o pueden ser preparados sintéticamente. Son cargados, catiónicos o aniónicos, tal como colorantes ácidos.

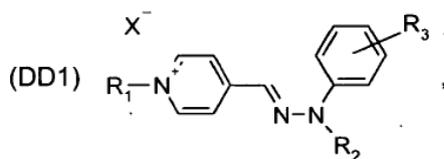
Los colorantes de la fórmula (1) pueden ser usados en combinación con al menos un colorante directo sencillo diferente de los colorantes de la fórmula (1).

15 Los colorantes directos no requieren ninguna adición de un agente oxidante para desarrollar su efecto de tinción. De acuerdo con lo anterior los resultados de tinción son menos permanentes que los obtenidos con composiciones de tinción permanente. Se usan preferiblemente por lo tanto colorantes directos para la tinción del cabello semipermanente.

20 Ejemplos de colorantes directos se describen en "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker inc., New York, Basie, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science de Hair Care, chapter 7, p. 248-250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, published by The European Commission, obtainable en diskette form desde the Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

25 Colorantes directos más preferidos que son útiles para la combinación con al menos un colorante individual de la fórmula (1), especialmente para tinción semipermanente, 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-picramico, 2,6-diamino-3-((piridina-3il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilnilina, 3-metilamino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilenoamino-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetrahydroquinoxalina, 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxiethylamino-2-nitrobenceno clorhidrato, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxiethyl)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxiethyl-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxiethylpropilamina-3-nitrofenol, hidroxiantrilaminopropilmetil morfolino metosulfato, 4-nitrofenil-aminoetilurea, 6-nitro-p-toluidina, Ácido Blue 62, Ácido Blue 9, Ácido Red 35, Ácido Red 87 (Eosin), Ácido Violet 43, Ácido Yellow 1, Basic Blue 3, Basic Blue 6, Basic Blue 7, Basic Blue 9, Basic Blue 12, Basic Blue 26, Basic Blue 99, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Red 2, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Yellow 9, Disperse Blue 3, Disperse Orange 3, Disperse Red 17, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Fast Green FCF, HC Blue 2, HC Blue 7, HC Blue 8, HC Blue 12, HC Orange 1, HC Orange 2, HC Red 1, HC Red 10-11, HC Red 13, HC Red 16, HC Red 3, HC Red BN, HC Red 7, HC Violet 1, HC Violet 2, HC Yellow 2, HC Yellow 5, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 7, HC Yellow 9, HC Yellow 12, HC Red 8, hidroxiethyl-2-nitrop-toluidina, N,N-Bis-(2-Hidroxiethyl)-2-nitro-p-fenilendiamina, HC Violet BS, Ácido Picramic, Solvent Green 7.

30 Adicionalmente, los colorantes de la fórmula (1) pueden ser combinados con al menos un colorante catiónico azo, por ejemplo los compuestos divulgados en GB-A-2 319 776 así como los colorantes oxazina descritos en DE-A-299 12 327 y mezclas del mismo con los otros colorantes directos mencionados aquí, y aún más preferiblemente con colorantes catiónicos tales como Amarillo Básico 87, Naranja Básico 31 o Rojo Básico 51, o con colorantes catiónicos como se describe en WO 01/66646, especialmente ejemplo 4, o con colorantes catiónicos como se describe en WO 02/31056, especialmente el ejemplo 6 (compuesto de la fórmula 106); o el colorante catiónico de la fórmula (3) como se describe en EP-A-714,954, o con colorante catiónico amarillo de la fórmula



en donde

R₁ y R₂ son cada uno independientemente del otro C₁-C₈alquilo; o un bencilo no sustituido o sustituido;

R₃ es hidrógeno; C₁-C₈alquilo; C₁-C₈alcoxi; cianuro; o haluro; preferiblemente hidrógeno; y

X- es un anión; y preferiblemente un compuesto de fórmula (DD1), en donde

R₁ es metilo; R₂ es bencilo; R₃ es hidrógeno; y X- es un anión; o en donde

5 R₁ es bencilo; R₂ es bencilo; R₃ es hidrógeno; y X- es un anión; o en donde

R₁ es bencilo; R₂ es metilo; R₃ es hidrógeno; y X- es un anión.

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

15 Los colorantes de la fórmula (1') pueden también ser combinados con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes los cuales se conocen del nombre internacional (Color index), o nombres comerciales.

20 Los colorantes ácidos preferidos los cuales son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1') se describen en la patente US 6,248,314. Incluyen Red Color No. 120, Yellow Color No. 4, Yellow Color No. 5, Red Color No. 201, Red Color No. 227, Orange Color No. 205, Brown Color No. 201, Red Color No. 502, Red Color No. 503, Red Color No. 504, Red Color No. 506, Orange Color No. 402, Yellow Color No. 402, Yellow Color No. 406, Yellow Color No. 407, Red Color No. 213, Red Color No. 214, Red Color No. 3, Red Color No. 104, Red Color No. 105(1), Red Color No. 106, Green Color No. 2, Green Color No. 3, Orange Color No. 207, Yellow Color No. 202(1), Yellow Color No. 202(2), Blue Color No. 202, Blue Color No. 203, Blue Color No. 205, Blue Color No. 2, Yellow Color No. 203, Blue Color No. 201, Green Color No. 201, Blue Color NO. 1, Red Color No. 230(1), Red Color No. 231, Red Color No. 232, Green Color No. 204, Green Color No. 205, Red Color No. 401, Yellow Color No. 403(1), Green Color No. 401, Green Color No. 402, Black Color No. 401 y Purple Color No. 401, especialmente Black Color No. 401, Purple Color 401, Orange Color No. 205.

Estos colorantes ácidos pueden ser usados ya sea como componente sencillo o en cualquier combinación del mismo.

30 Se conocen composiciones para tinción del cabello que comprenden un colorante ácido. Se describen por ejemplo en "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science de Hair Care, chapter 7, p. 248-250, especialmente en p. 253 y 254.

Las composiciones para tinción del cabello las cuales comprenden un colorante ácido tienen un pH de 2-6, preferiblemente 2-5, más preferiblemente 2.5-4.0.

35 Los colorantes de fórmula (1') de acuerdo a la presente invención pueden también fácilmente ser usados en combinación con colorantes ácidos y/o adyuvantes, por ejemplo

- colorantes ácidos y un carbonato alquileo, como se describe en la patente US 6,248,314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;

40 - composiciones ácidas para coloración del cabello que comprenden varios tipos de solventes orgánicos representados por alcohol bencílico como un solvente penetrante que tienen buena penetrabilidad en el cabello, como se describe en la Aplicación de la Patente Japonesa Laid-open Nos. 210023/1986 y 101841/1995;

- composiciones ácidas para coloración del cabello con un polímero soluble en agua o similares para prevenir el languidecimiento de la composición de coloración de cabello, como se describe por ejemplo en la Aplicación de Patente Japonesa Laid/open Nos. 87450/1998, 255540/1997 y 245348/1996;

45 - composiciones ácidas para coloración del cabello con un polímero soluble en agua o alcoholes aromáticos, alquién carbonatos inferiores, o similares como se describe en la Aplicación de la Patente Japonesa Laid/open No. 53970/1998 y la invención de Patente japonesa No. 23911/1973.

Los colorantes de fórmula (1') pueden también ser combinados con colorantes no cargados, por ejemplo seleccionados a partir del grupo de las nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenacinas, fenotiazinas, bispirazolones, bispirazol aza derivados y metinas.

5 Adicionalmente, los colorantes de la fórmula (1') pueden también ser usados en combinación con sistemas de colorante de oxidación.

Los colorantes de oxidación, los cuales, en el estado inicial, no producen tinción pero los precursores del colorante son clasificados de acuerdo a sus propiedades químicas en desarrolladores y compuestos acopladores.

Se describen por ejemplo colorantes de oxidación apropiados en

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

10 - "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science de Hair Care, chapter 8, en la p. 264 - 267 (oxidation dyes);

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

20 Adicionalmente, pueden ser usados compuestos desarrolladores en su forma de sal de adición ácido compatible fisiológica, tal como clorhidrato o sulfato. Compuestos desarrolladores, los cuales tienen radicales aromáticos OH son también apropiados en su forma de sal junto con una base, tal como fenolatos de metales alcalinos.

Se divulgan compuestos desarrolladores preferidos en DE 19959479, p. 2, l. 8 – 29.

25 Compuestos desarrolladores más preferidos son p-fenilendiamina, p-tolulendiamina, p-, m- o-aminofenol, N,Nbis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina sulfato, 2-amino-4-hidroxi-etilaminoanisol sulfato, hidroxietil-3,4-metilenodioxi-anilina, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, hidroxipropil-bis-(Nhidroxietil-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.

30 Los compuestos de acoplamiento preferido son derivados de n-fenilendiamina, naftolato, resorcina y derivados de la resorcina, pirazolona y derivados de aminofenol, y más preferiblemente los compuestos de acoplamiento divulgados en DE 19959479, p.1, l. 33 a p. 3, l. 11.

Los colorantes de fórmula (1') pueden también ser usados junto con aldehídos insaturados como se divulga en DE 19 717 224 (p. 2, l. 50 a l. 66 y en p. 3 l. 8 a. 12) el cual puede ser usado como colorante directo o, alternativamente junto con precursores de colorantes de oxidación.

35 Adicionalmente preferido para una combinación con un colorante de fórmula (1') son los siguientes precursores de colorantes de oxidación:

- la combinación del desarrollador/acoplador 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para establecer los matices rojos;

- p-tolulendiamina y 4-amino-2-hidroxitoluene para definir matices azul-violeta;

40 - p-tolulendiamina y 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para definir matices azules;

- p-tolulendiamina y 2,4-diamino-fenoxietinol para definir matices azules;

- metil-4-aminofenol y 4-amino-2-hidroxitoluene para definir matices naranja;

- p-tolulendiamina y resorcina para definir matices pardo-verdes;

- p-tolulendiamina y 1-naftol para definir matices azul-violeta, o

45 - p-tolulendiamina y 2-metilresorcina para definir matices pardo-dorados.

Adicionalmente, los compuestos autooxidables pueden ser usados en combinación con los colorantes de la fórmula (1').

5 Los compuestos autooxidables son compuestos aromáticos con más de dos sustituyentes en el anillo aromático, el cual tiene muy bajo potencial rédox y por lo tanto se oxidan cuando se exponen al aire. Las tinciones obtenidas con estos compuestos son muy estables y resistentes al champú.

Los compuestos autooxidables son por ejemplo benceno, indol, o indolina, especialmente 5,6-dihidroxiindol o 5,6-dihidroxiindolina derivados de como se describe en WO 99/20234, especialmente en p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15, o en WO 00/28957 en p. 2, parágrafo tercero.

10 Los derivados de benceno autooxidable preferidos son 1,2,4-trihidroxi-benceno, 1-metil-2,4,5-trihidroxi-benceno, 2,4-diamino-6-metilfenol, 2-amino-4-metilaminofenol, 2,5-diamino-4-metil-fenol, 2,6-diamino-4-dietilaminofenol, 2,6-diamino-1,4-dihidroxi-benceno, y las sales de estos compuestos, las cuales son accesibles con ácido.

15 Derivados de indol autooxidables preferidos son 5,6-dihidroxiindol, 2-metil-5,6-dihidroxiindol, 3-metil-5,6-dihidroxiindole, 1-metil-5,6-dihidroxiindol, 2,3-dimetil-5,6-dihidroxiindol, 5-metoxi-6-dihidroxiindol, 5-acetoxi-6-hidroxiindol, 5,6-diacetoxiindol, ácido de 5,6-dihidroxiindol-2-carbono, y las sales de estos compuestos, las cuales son accesibles con ácido.

Los colorantes de fórmula (1') pueden también ser usados en combinación con colorantes de origen natural, tales como hena roja, hena neutra, hena negra, flores de manzanilla, sándalo, té negro, corteza de Rhamnus frangula, salvia, madera de campeche, raíz rubia, catechu, cedro y raíz de alcanet. Tales tinciones son descritas, por ejemplo en EP-A-404 868, especialmente en la p. 3, l. 55 a p. 4, l. 9.

20 Adicionalmente los colorantes de la fórmula (1') pueden también ser usados en combinación con compuestos diazotizados protegidos.

Los compuestos diazotizados apropiados son por ejemplo los compuestos de fórmulas (1) - (4) en WO 2004/019897 (entre las páginas 1 y 2) y los componentes (I) - (IV) de acoplamiento solubles en agua correspondientes como se divulga en la misma referencia.

25 Colorantes o combinaciones de colorantes adicionalmente preferidos los cuales son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1') de acuerdo a la presente invención como se describe en

(DC-01): WO 95/01772, en donde se divulgan mezclas de la menos dos colorantes catiónicos, especialmente p. 2, l. 7 a la p. 4, l. 1, preferiblemente p. 4, l. 35 a la p. 8, l. 21; formulaciones p. 11, último § - p. 28, l. 19;

30 (DC-02): US 6,843,256, en donde se divulgan colorantes catiónicos, especialmente los compuestos de las fórmulas (1), (2), (3) y (4) (col. 1, l. 27 - col. 3, l. 20, y preferiblemente los compuestos como se preparan en los ejemplos 1 a 4 (col. 10, l.42 a la columna 13, l. 37; formulaciones col. 13, l. 38 a la columna 15, l. 8;

(DC-03): EP 970 685, en donde se describen colorantes directos, especialmente p. 2, l. 44 a la p. 9, l. 56 y preferiblemente p. 9, l. 58 a la p. 48, l. 12; procesos para la tinción de fibras que contienen queratina especialmente p. 50, l. 15 a 43; formulaciones p. 50, l. 46 a la p. 51, l. 40;

35 (DC-04): DE-A-19 713 698, en donde se describen colorantes directos, especialmente p. 2, l. 61 a la p. 3, l. 43; formulaciones p. 5, l. 26 to 60;

(DC-05): US 6,368,360, en donde se divulgan colorantes directos (col. 4, l. 1 a la columna 6, l. 31) y agentes oxidantes (col. 6, l. 37 -39); formulaciones col. 7, l. 47 a la columna 9, l. 4;

40 (DC-06): EP 1 166 752, en donde se divulgan colorantes catiónicos y absorbentes de UV aniónicos (p. 3, l. 22 - p. 4, l. 15) y (p. 4, l. 27 - 30); formulaciones p. 7, l. 50 - p. 9, l. 56;

(DC-07): EP 998,908, en donde se divulgan los colorantes de oxidación que comprenden un colorante catiónico directo pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 - p. 4, l. 1); formulaciones de tinción p. 47, l. 25 a la p. 50, l. 29;

45 (DC-08): FR-2788432, en donde se divulgan combinaciones de colorantes catiónicos con aniónicos, especialmente p. 53, l. 1 top. 63, l. 23, más especialmente p. 51 a 52, lo más especialmente Basic Brown 17, Basic brown 16, Basic Red 76 y Basic Red 118, y/o al menos Basic Yellow 57, y/o al menos un Basic Blue 99; o combinaciones de colorantes aniónicos y/o oxidativos, especialmente p. 2, l. 16 a la p. 3, l. 16; formulaciones de tinción en la p. 53, l. 1 a la p. 63, l. 23;

(DC-09): DE-A-19 713 698, en donde se divulgan las combinaciones de colorantes directos y fijadores de onda permanente que comprenden un agente de oxidación, un colorante de oxidación y un colorante directo; especialmente p. 4, l. 65 a la p. 5, l. 59;

5 (DC-10): EP 850 638, en donde se divulgan compuestos desarrolladores y agentes oxidantes; especialmente p. 2, l. 27 a la p. 7, l. 46 y preferiblemente p. 7, l. 20 a la p. 9, l. 26; formulaciones de tinción p. 2, l. 3-12 y l. 30 a la p. 14, y p. 28, l. 35 - p. 30, l. 20; preferiblemente p. 30, l. 25 - p. 32, l. 30;

10 (DC-11): US 6,190,421 en donde se divulgan mezclas extemporáneas de una composición (A) que contiene uno o más precursores de colorantes de oxidación 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), dispersos opcionalmente en un excipiente orgánico pulverulento y/o un excipiente mineral pulverulento, y una composición C que contiene uno o más agentes oxidantes;; formulaciones col. 8, l. 60 - col. 9, l. 56;

15 (DC-12): US 6,228,129, en donde se divulga una composición lista para el uso que comprende al menos una base de oxidación, al menos un colorante directo catiónico y al menos una enzima del tipo oxidorreductasa de 2 electrones en presencia de al menos un donante para la dicha enzima; especialmente col. 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulaciones de tinción en col. 2, l. 16 a la columna 25, l. 55, se describe un dispositivo de tinción multicompartimientos en col. 26, l. 13 - 24;

20 (DC-13): WO 99/20235, en donde se describen composiciones de al menos un colorante catiónico y al menos un colorante de benceno nitrado con colorantes catiónicos directos; en la p. 2, l. 1 a la p. 7, l. 9, y p. 39, l. 1 a la p. 40 l. 11, preferiblemente p. 8, l. 12 a la p. 25 l. 6, p. 26, l. 7 a la p. 30, l. 15; p. 1, l. 25 a la p. 8, l. 5, p. 30, l. 17 a la p. 34 l. 25, p. 8, l. 12 a la p. 25 l. 6, p. 35, l. 21 a 27, especialmente en la p. 36, l. 1 a la p. 37;

(DC-14): WO 99/20234, en donde se describen composiciones que comprenden al menos un colorante catiónico directo y al menos un colorante autooxidable, especialmente derivados de benceno, indol e indolina, preferiblemente colorantes directos en la p. 2, l. 19 a la p. 26, l. 4, y colorantes autooxidables como se divulga especialmente en la p. 26, l. 10 a la p. 28, l. 15; formulaciones de tinción especialmente en la p. 34, l. 5 a la p. 35, l. 18;

25 (DC-15): EP 850 636, en donde se divulgan composiciones de tinción por oxidación que comprenden al menos un colorante directo y al menos un derivado de meta-aminofenol como componente de acoplamiento y al menos un compuesto desarrollador y un agente oxidante, especialmente p. 5, l. 41 a la p. 7, l. 52, formulaciones de tinción p. 19, l. 50 - p. 22, l. 12;

30 (DC-16): EP-A-850 637, en donde se divulgan composiciones de tinción que comprenden al menos una base de oxidación seleccionada de para-fenilenodiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, al menos un acoplador seleccionado de meta-difenoles, y las sales de adición ácida de las mismas, al menos un colorante catiónico directo, y al menos un agente oxidante, especialmente p. 6, l. 50 a la p. 8, l. 44 are disclosed; formulaciones de tinción p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;

35 (DC-17): WO 99/48856, en donde se divulgan composiciones colorantes de oxidación que comprenden acopladores catiónicos, especialmente p. 9, l. 16 - p. 13, l. 8, y p. 11, l. 20 - p. 12, l. 13; formulaciones de tinción p. 36, l. 7 - p. 39, l. 24;

40 (DC-18): DE 197 172 24, en donde se divulgan agentes de tinción que comprenden aldehídos insaturados y compuestos de acoplamiento y compuestos con grupos amino primarios y secundarios, compuestos heterocíclicos que comprenden nitrógeno, aminoácidos, oligopéptidos, compuestos hidroxiaromáticos, y/o al menos un un compuesto CH activo, p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; formulaciones de tinción p. 8, l. 25 - p. 9, l. 61.

En las combinaciones divulgadas en las referencias (DC-01 - DC-18) más arriba, los colorantes de fórmula (1') de acuerdo con la presente invención pueden ser agregados a las combinaciones de colorantes o formulaciones de tinción o pueden ser reemplazados con al menos un colorante de fórmula (1').

45 La presente invención también se relaciona con las formulaciones, las cuales son usadas para la tinción de materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y más preferiblemente cabello humano, que comprenden al menos un colorante de fórmula (1').

50 Preferiblemente los colorantes de fórmula (1') se incorporan en la composición para el tratamiento de material orgánico, preferiblemente por tinción en cantidades de 0.001 - 5% en peso (de aquí en adelante indicado simplemente por "%"), particularmente 0.005 - 4%, más particularmente 0.2 - 3% basado en el peso total de la composición.

Las formulaciones pueden ser aplicadas en las fibras que contienen queratina, preferiblemente en el cabello humano en formas técnicas diferentes.

Las formas técnicas de formulación son por ejemplo una solución, especialmente una solución espesada acuosa o alcohólica acuosa, una crema, espuma, champú, polvo, gel, o emulsión.

Habitualmente las composiciones de tinción son aplicadas a las fibras que contienen queratina en una cantidad de 50 a 100 g.

- 5 Las formas preferidas de formulación son composiciones listas para usar o dispositivos de tinción multicompartimento o "kits" o cualquiera de los sistemas de empaquetado multicompartimento con compartimentos como se describe por ejemplo en US 6,190,421, col 2, l. 16 a 31.

El valor del pH de las composiciones de tinción listas para usar es usualmente de 2 a 11, preferiblemente de 5 a 10.

- 10 Preferiblemente las composiciones de tinción, las cuales no son estables a la reducción, se preparan con composiciones libres de agente oxidante justo antes del proceso de tinción.

Una realización preferida de la presente invención se relaciona con la formulación del colorante, en donde el colorante de fórmula (1') está en forma de polvo.

Las formulaciones en polvo son preferiblemente usadas si los problemas de estabilidad y/o solubilidad son como por ejemplo los descritos 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.

- 15 Las formulaciones cosméticas apropiadas para el cuidado del cabello son preparaciones para el tratamiento del cabello, e. g., preparaciones para lavado del cabello en la forma de champús y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones de pretratamiento o productos que se dejan tal como aspersiones, cremas, geles, lociones, espumas y aceites, tónicos para el cabello, cremas para peinar, geles, para fijación, pomadas, enjuagues para el cabello, paquetes de tratamiento, tratamientos intensivos para el cabello,
 20 preparaciones estructurantes para el cabello, por ejemplo preparaciones para ondear el cabello para ondas permanentes (onda caliente, onda suave, onda fría), preparaciones para alisar el cabello, preparaciones líquidas para fijar el cabello, espumas para el cabello, aspersiones para el cabello, preparaciones blanqueadoras, por ejemplo soluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclarantes, cremas blanqueadoras, polvos blanqueadores, pastas o aceites blanqueadores, colorantes para cabello temporal, semipermanente o permanente, preparaciones
 25 que contienen colorantes autooxidantes o colorantes naturales para el cabello, tales como henna o manzanilla.

- Para uso en cabello humano, las composiciones de tinción de la presente invención pueden usualmente ser incorporadas en un transportador cosmético acuoso. Los transportadores cosméticos acuosos apropiados incluyen, por ejemplo emulsiones W/O, O/W, O/W/O, W/O/W o PIT y toda clase de microemulsiones, cremas, aspersiones, emulsiones, geles, polvos y también surfactantes que contienen soluciones espumosas, por ejemplo, champús u
 30 otras preparaciones, que son apropiadas para uso en fibras que contienen queratina. Tales formas de uso se describen en detalle en Research Disclosure 42448 (August 1999). Si es necesario, es también posible incorporar las composiciones de tinción en transportadores anhidros, como se describe, por ejemplo, en US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. Las composiciones de tinción de acuerdo con la invención también son adecuadas de manera excelente para el método de tinción descrito en DE-A-3 829 870 usando un peine de tinción o
 35 un cepillo de tinción.

Los constituyentes del transportador acuoso están presentes en las composiciones de tinción de la presente invención en las cantidades habituales, por ejemplo los emulsificadores pueden estar presentes en las composiciones de tinción en concentraciones de 0.5 a 30% en peso y los espesantes en concentraciones de 0.1 a 25% en peso de la composición total de tinción.

- 40 Transportadores adicionales para composiciones de tinción se describen por ejemplo en "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science de Hair Care, chapter 7, p. 248-250, especialmente en la p. 243, l. 1 a la p. 244, l. 12

Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

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

- 45 8 % en peso de disodio PEG-5 laurilcitrato Sulfosuccinato, Sodio Laureth Sulfato;

20 % en peso. de sodio cocoanfoacetato;

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

0.3 % en peso. de hidroxipropilo guar hidroxipropitrimonio cloruro;

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

0.5 % en peso. de PEG-150 diestearato;

5 2.2. % en peso de ácido cítrico;

perfume, conservantes; y

agua ad 100 %.

Los colorantes de la fórmula (1') pueden ser almacenados en preparaciones líquidas a pastosa (acuosa o no acuosa) o en la forma de un polvo seco.

10 Cuando los colorantes y adyuvantes son almacenados juntos en una preparación líquida, la preparación debe ser sustancialmente anhidra para reducir la reacción de los compuestos.

Las composiciones de tinción de acuerdo con la invención pueden comprender cualquier ingrediente activo, aditivos o adyuvantes conocidos para tales preparaciones, como surfactantes, solventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizadores a la luz.

15 Los siguientes adyuvantes se usan preferiblemente en las composiciones de tinción de cabello de la presente invención:

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

20 - polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, disponibles comercialmente bajo el nombre Merquat® 280 y el uso de los mismos en tinción de cabellos tal como se describe, por ejemplo, en DE-A-4 421 031, especialmente p. 2,1. 20 a 49, o EP-A-953 334;

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

25 - alcohol polivinílico cuaternizado:

- polímeros zwitteriónicos y anfotéricos, tales como copolímeros de acrilamido-propiltrimetilamonio cloruro/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metil metacrilato/tert-butilaminoetil metacrilato/2-hidroxipropilo metacrilato;

30 - polímeros aniónicos, tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos entrecruzados, copolímeros de vinil acetato/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de vinil acetato/butil maleat/isobornil acrilato, copolímeros de metil vinil éter/anhídrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/etil acrilato/N-tert-butilo acrilamida;

35 - espesantes, tales como agar, goma guar, alginatos, goma xantano, goma arábica, goma karaya, harina de algarrobo, goma de semillas de linaza, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo metil celulosa, hidroxialquil celulosa y carboximetil celulosa, fracciones de almidón y derivados, tales como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas, por ejemplo, bentonita o hidrocoloides completamente sintéticos tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico;

- agentes estructurantes, tales como glucosa y ácido maleico;

40 - componentes acondicionadores del cabello, tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo, cefalinas, aceites de silicona, compuestos acondicionadores tales como los descritos en DE-A-19 729 080, especialmente p. 2,1. 20 a 49, EP-A-834 303, especialmente p. 2,1. 18 - p. 3, 1. 2, o EP-A-312 343, especialmente p. 2,1. 59 - p. 3, 1. 11;

- hidrolizados de proteína, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína de leche, proteína de soja e hidrolizados de proteína de trigo, productos de condensación de los mismos con ácidos grasos y también hidrolizados de proteína cuaternizada;

- aceites de perfume, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas,

ES 2 397 708 T3

- solubilizadores, tales como etanol, isopropanol, etilén glicol, propilén glicol, glicerol y dietilén glicol,
- ingredientes activos anticaspa, tales como piroctonas, olaminas y Omadina de zinc,
- sustancias para ajustar el valor de pH;
- pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos de pirrolidoncarboxílico y sales del mismo, extractos de plantas y vitaminas;
- colésterol;
- estabilizadores de luz y absorbentes UV como se lista en la Tabla más abajo

Tabla 2: UV absorbentes que pueden usarse en composiciones de tinción de la presente invención		
No.	Nombre químico	CAS No.
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	Isopentilo p-metoxicinamato	71617-10-2
12	Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	Mentilo salicilato	89-46-3
14	2-Etilhexilo 2-ciano,3,3-difenilacrilato	6197-30-4
15	2-etilhexilo 4-(dimetilamino)benzoato	21245-02-3
16	2-etilhexilo 4-metoxicinamato	5466-77-3
17	2-etilhexilo salicilato	118-60-5
18	ácido benzoico, 4,4',4''-(1, 3,5-trizin-2,4,6-triiltriimino)tris-tris(2-etilhexil)éster; 2,4,6-Trianiilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0
19	ácido benzoico, 4-amino-, etil éster, polímero con oxirano	113010-52-9
20	2-Propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2.2.1]hept-2-ilidene)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-tetrametil-butil)-fenol]	103597-45-1

ES 2 397 708 T3

23	2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxi-fenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)	187393-00-6
24	ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimetiletíl)amino] carbonil]-fenil]amino]1,3,5-triazin-2,4-diil]diimino]bis-, bis(2-etilhexil)-éster	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
27	ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, hexil éster	302776-68-7

(continuación)

Tabla 2: UV absorbentes que pueden usarse en composiciones de tinción de la presente invención		
No.	Nombre químico	CAS No.
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	ácido 2-Propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	ácido benzoico, 2-hidroxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metil éster	94134-93-7
32	1,2,3-Propanetriol, 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 éster	5232-99-5
35	ácido Antralínico, p-ment-3-il éster	134-09-8
36	1,3,5-Trizin-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	ácido 2-Hidroxi-4-metoxi benzofenona-5-sulfónico	4065-45-6
38	ácido Alpha-(2-oxoborn-3-ilidene)toluene-4-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-ilidene)metil]anilinio sulfato;	52793-97-2
40	ácido 4-aminobenzoico	150-13-0
41	ácido 2-fenil-1H-bencimidazole-5-sulfónico	27503-81-7
42	3,3'-(ácido 1,4-fenilenodimetileno)bis[7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]heptano-1-metanesulfónico]	90457-82-2
43	ácido 1H-Bencimidazole-4,6-disulfonic, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, disodio salt	180898-37-7
44	ácido Bencenosulfonico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-, sal monosodio	92484-48-5
45	1-Dodecanaminium, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]pro-pil]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]-, cloruro	177190-98-6
47	ácido 1H-Bencimidazol-4,6-disulfonic, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-	170864-82-1
48	1-Propanaminio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, metil sulfato (sal)	340964-15-0
49	ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico sal monosodio o Disodio fenil dibencimidazol tetrasulfonato o Neoheliopan AP	349580-12-7,

5 El uso de absorbentes UV puede proteger de manera efectiva el cabello tinturado y natural del daño de los rayos del sol e incrementar la resistencia al lavado del cabello tinturado.

Adicionalmente, los siguientes absorbentes UV o combinaciones pueden ser usadas en las composiciones de tinción de acuerdo con la invención:

- Absorbentes de UV catiónicos de benzotriazol como por ejemplo los descritos en WO 01/36396 especialmente en la p. 1, l. 20 a la p. 2, l. 24, y preferidos en la p. 3 to 5, y en la p. 26 to 37;
- Absorbentes de UV catiónicos de benzotriazol en combinación con antioxidantes como los descritos en WO 01/36396, especialmente en la p. 11, l. 14 a la p. 18;
- 5 - Absorbentes de UV en combinación con antioxidantes como los descritos en la Patente de los Estados Unidos 5 922 310, especialmente en la columna 2, l. 1 a 3;
- Absorbentes de UV en combinación con antioxidantes como los descritos en Patente de los Estados Unidos 4 786 493, especialmente en la columna 1, 42 a la columna 2, l. 7, y preferred en la columna 3, 43 a la columna 5, l. 20;
- 10 - combinación de Absorbentes de UV como los descritos en Patente de los Estados Unidos 5 830 441, especialmente en la columna 4, l. 1 a 56;
- combinación de Absorbentes de UV como los descritos en WO 01/36396, especialmente en la p. 11, l. 9 a 13; or
- **derivados de** triazina como los descritos en WO 98/22447, especialmente en la p. 1, l. 23 a la p. 2, l. 4, y preferidos en la p. 2, l. 11 a la p. 3, l. 15 y los más preferidos en la p. 6 a 7, y 12 a 16.
- 15 Preparaciones cosméticas apropiadas pueden usualmente contener 0.05 a 40% en peso, preferiblemente de 0.1 a 20% en peso, con base en el peso total de las composiciones, de uno o más absorbentes de UV;
- reguladores de consistencia, tales como ésteres de azúcares, ésteres de polioles o poliol alquil éteres;
- grasas y ceras, tales como espermaceti, cera de abejas, cera montan, parafinas, ésteres de alcoholes grasos y ácidos grasos;
- alcanolamidas grasas;
- 20 - polietilén glicoles y polipropilén glicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50000, por ejemplo tal como los descritos en EP-A-801 942, especialmente p. 3, l. 44 a 55,
- agentes complejantes, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,
- sustancias para hinchamiento y penetración, tales como polioles y poliol éteres, según la lista extensivamente, por ejemplo, en EP-A-962 219, especialmente p. 27, l. 18 a 38, por ejemplo, glicerol, propilén glicol, propilén glicol monoetil éter, butil glicol, alcohol bencílico, carbonatos, carbonatos de hidrógeno, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol;
- 25 - opacificadores, tales como látex;
- agentes perlificantes, tales como etilén glicol mono y diestearato;
- propelentes, tales como mezclas de propano-butano, N₂O, dimetil éter, CO₂ y aire;
- 30 - antioxidantes; preferiblemente los antioxidantes fenólicos compuestos de nitroxilo ocultos divulgados en ip.com (IPCOM # 000033153D);
- polímeros que contienen azúcar, como se describe en EP-A-970 687;
- sales de amonio cuaternario, como se describe en WO 00/10517;
- 35 - agentes inhibidores de bacterias, como preservativos que tienen una acción específica contra 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 tienen también propiedades antimicrobianas. Ejemplos típicos son los ingredientes activos eugenol, mentol y timol en el aceite de clavo, aceite de menta y aceite de tomillo. Un agente desodorizante natural de interés es el terpeno alcohol farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), el cual está presente en el aceite de la florescencia de la lima. El glicerol monolaurato también ha demostrado ser un agente bacteriostático. La cantidad de los agentes inhibidores adicionales de bacterias presente está usualmente de 0.1 a 2% en peso, con base en los contenidos sólidos de las preparaciones.
- 40

Las composiciones de tinción de acuerdo con la presente invención generalmente comprenden al menos un surfactante.

Los surfactantes apropiados son zwitteriónicos o anfólicos, o más preferiblemente surfactantes aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.

Los surfactantes aniónicos apropiados en las composiciones de tinción de acuerdo con la presente invención incluyen todas las sustancias aniónicas de superficie activa que son apropiadas para uso en el cuerpo humano.

5 Tales surfactantes son caracterizados por un grupo aniónico que imparte solubilidad en el agua, por ejemplo un carboxilato, sulfato, sulfonato o grupo fosfato, y un grupo alquilo lipofílico que tiene aproximadamente 10 a 22 átomos de carbono. Además, los grupos glicol o poliglicol éter, éster, éter y grupos amida y también grupos hidroxilo pueden estar presentes en la molécula. Los siguientes son ejemplos de surfactantes aniónicos apropiados, cada uno en la forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales de mono-, di- o trialcanolamonio que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:

10 - ácidos grasos lineales que tienen 10 a 22 átomos de carbono (jabones),
 - ácidos éter carboxílico de fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, en los cuales R es un grupo alquilo lineal que tienen 10 a 22 átomos de carbono y $x = 0$ o desde 1 a 16,

- acilo sarcósidos que tienen 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
 15 - acilo táuridos que tienen 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
 - acilo isotionatos que tienen 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,

- mono- y di-alquil ésteres sulfosuccínicos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésters monoalquilpolioxiétil sulfosuccínicos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y desde 1 a 6 grupos oxietilo,

20 - alcanosulfonatos lineales que tienen 12 a 18 átomos de carbono,
 - α -olefin sulfonatos lineales que tienen 12 a 18 átomos de carbono,
 - metil ésteres de ácido graso α -sulfo de ácidos grasos que tienen 12 a 18 átomos de carbono,

- alquilo sulfatos y alquilo poliglicol éter sulfatos de fórmula $R'O(CH_2-CH_2-O)x'SO_3H$, en los cuales R' es grupo alquilo preferiblemente lineal que tiene 10 a 18 átomos de carbono y $x' = 0$ o desde 1 a 12,

25 - mezclas de hidroxisulfonatos con actividad de superficie de acuerdo con DE-A-3 725 030;
 - sulfato de hidroxialquilpolietileno y/o hidroxialquilenopropileno glicol éteres de acuerdo con DE-A-3 723 354, especialmente p. 4, l 42 a 62,

- sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen 12 a 24 átomos de carbono y 1 a 6 dobles enlaces de acuerdo con DE-A-3 926 344, especialmente p. 2, l 36 a 54,

30 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes los cuales son productos de adición de aproximadamente desde 2 a 15 moléculas de etileno óxido y/o óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen desde 8 a 22 átomos de carbono, o

- surfactantes aniónicos, tal como se describen en WO 00/10518, especialmente p. 45, l. 11 a la p. 48, l 3.

35 Surfactantes aniónicos preferidos son los alquil sulfatos, alquil poliglicol éter sulfatos y ácidos éter carboxílicos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicol éter en la molécula, y también sales especialmente de ácidos carboxílicos C_8-C_{22} saturados y especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y palmítico.

40 Los compuestos de superficie activa que portan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $-COO^-$ o $-SO_3^-$ en la molécula son surfactantes zwitteriónicos terminales. Se da preferencia a las llamadas betaínas, tales como 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-hidroxiétilimidazolina que tienen desde 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetil glicinato. Un surfactante zwitteriónico preferido es el derivado de la amida de ácido grado conocida por el nombre CTFA cocoamidopropil betaína.

45 Los surfactantes anfólicos son compuestos de superficie activa que, además de un grupo alquil C_8-C_{18} o acilo contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo $-COOH$ o $-SO_3H$ en la molécula y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de surfactantes anfólicos apropiados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-

alquilpropionicos, ácidos Nalquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropionicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, Nalquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropionicos y ácidos alquilaminoacéticos, teniendo cada uno aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los surfactantes anfóliticos a los cuales se da preferencia son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato y acilsarcosina C₁₂-C₁₈.

5

Los surfactantes apropiados no iónicos se describen en WO 00/10519, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Los surfactantes no iónicos que contienen un grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo poliol, un grupo polialquilén glicol éter o una combinación de poliol y grupos poliglicol éter. Tales compuestos son, por ejemplo:

10

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

- Los ácidos grasos C₁₂-C₂₂ mono- y di-ésteres de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno con glicerol,

- Los mono- y -oligo -glicósidos C₈-C₂₂ y etoxilados análogos de los mismos,

15

- 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 sorbitán,

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

20

Los surfactantes los cuales son productos de adición de óxidos de etileno y/o propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden ya sea ser productos que tienen una distribución homóloga "normal" o productos que tienen una distribución homóloga restringida. La distribución homóloga "normal" son mezclas de homólogos obtenidos en la reacción de alcoholes grasos y óxidos de alquileo usando metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Distribuciones homólogas restringidas, o por otro lado, se obtienen cuando, por ejemplo, hidroxitalcitas, sales de metales alcalinos o ácidos éter carboxílicos, óxidos de metales alcalinos, hidroxiaácidos o alcoholatos son usados como catalizadores.

25

Se prefiere el uso de productos que tienen distribución homóloga restringida.

Ejemplos de surfactantes catiónicos que pueden ser usados en las composiciones de tinción de acuerdo con la invención son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a los haluros de amonio, tales como alquiltrimetilamonio cloruros, dialquildimetilamonio cloruros y trialquilmetilamonio cloruros, por ejemplo cetiltrimetilamonio cloruro, stearyltrimetilamonio cloruro, distearildimetilamonio cloruro, laurildimetilamonio cloruro, laurildimetilbencilamonio cloruro y tricetilmetilamonio cloruro. Surfactantes catiónicos adicionales que pueden ser usados en concordancia con la invención son hidrolizados de proteína cuaternizada.

30

También son apropiados aceites de silicona catiónica, tales como, por ejemplo, los productos disponibles comercialmente Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsión Dow Corning 929 (comprendiendo una silicona hidroxilamino-modificada, la cual también se denomina 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, tal como se describe en WO 00/12057, especialmente p. 45, l. 9 a la p. 55, l. 2.

35

Las alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácidos grasos, tales como la estearilamidopropil-dimetilamina obtenida bajo el nombre Tego Amid® 18 son también preferidos como surfactantes en las composiciones de tinción presentes. Son distinguidas no sólo por una buena acción condicionadora sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

40

Los compuestos de ésteres cuaternarios, también llamados "ésterquats", tal como etil hidroxialquil-dialkoiloxialquilamonio metosulfatos comercializados bajo la marca registrada Stepantex®, son también muy fácilmente biodegradables.

45

Un ejemplo de un derivado de azúcar cuaternario que puede ser usado como surfactante catiónico es el producto comercial Glucquat®100, de acuerdo a la nomenclatura CTFA un "lauril metil gluceth-10 hidroxipropilo diamonio cloruro".

Los compuestos que contienen el grupo alquilo como surfactante pueden ser sustancias sencillas, pero el uso de materias primas naturales de origen vegetal o animal se prefiere generalmente en la preparación de tales sustancias, con el resultado de que la mezcla de sustancias obtenidas tiene diferentes longitudes de cadena alquilo de acuerdo con el material de partida particular usado.

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

Una realización preferida adicionalmente de la presente invención se relaciona con un método de tratamiento de fibras que contienen queratina con un colorante tiol de fórmula (1').

El proceso comprende

- 10 (a) poner en contacto fibras de queratina con al menos un compuesto de fórmula (1'),
(b) dejando las fibras reposar, y
(c) enjuagar la fibra.

Se describe por ejemplo el proceso para tinción en WO 01/66646 en la página 15, línea 32 a página 16, línea 2.

Un método adicionalmente preferido comprende tratar el cabello en la presencia de un agente reductor.

- 15 Los agentes de reducción preferidos son por ejemplo ácidos tioglicol o sales de los mismos, glicerol monotioglicolato, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sodio sulfito, ditionita, amonio sulfito, sodio bisulfito, sodio metabisulfito, hidroquinona, fosfinas, sales de borohidruro, cianoborohidruro, triacetoxi borohidruro, trimetoxi borohidruro (cuaternarias de sodio, litio, potasio, calcio).

Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso, que comprende tratar el cabello con

- 20 (a) opcionalmente un agente de reducción,
(b) los colorantes de la presente invención se definen más arriba, y
(c) con un agente oxidante.

El paso (a) puede ser de corta duración de 0.1 segundo a 30 minutos, por ejemplo de 0.1 segundo a 10 minutos con un agente reductor mencionado más arriba.

- 25 La aplicación de los colorantes en el cabello puede ser llevado a cabo a temperaturas en un rango de 15° a 100°C. En general la aplicación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

La secuencia de los pasos de la reacción es en general no importante; el agente de reducción puede ser aplicado al inicio o en un paso final.

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

- 30 El ácido es por ejemplo ácido cítrico, ácido fosfórico o ácido tartárico.

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

Los colorantes de la fórmula (1') son apropiados para la tinción completa del cabello, es decir cuando la tinción del cabello en una primera ocasión, y también para retención subsecuentemente o tinción de secciones de partes del cabello.

- 35 Los colorantes de la fórmula (1') se aplican en el cabello por ejemplo mediante masaje con la mano, un peine, un cepillo, o una botella, o una botella, con una combinación con un peine o una boquilla.

Se prefiere adicionalmente un proceso para tinción de fibras que contienen queratina el cual comprende tratar las fibras que contienen queratina con al menos un colorante de la fórmula (1'), una base y un agente oxidante.

Los procesos de tinción de oxidación usualmente involucran iluminación, es decir esto involucra aplicar a las fibras que contienen queratina, a pH básico, una mezcla de bases y solución de peróxido de hidrógeno, dejando la mezcla aplicada que permanezca en el cabello y luego enjuagar el cabello. Permite, particularmente en el caso de tinción de cabello, que la melanina sea aclarada y el cabello sea tinturado.

- 5 El aclaramiento de la melanina tiene un efecto ventajoso de crear una tinción unificada en el caso de cabello cano, y, en el caso de cabello pigmentado naturalmente, generando el color, es decir haciéndolo más visible.

En general, el agente oxidante que contiene composiciones se deja en la fibra de 0.1 a 15 minutos, en particular de 0.1 a 5 minutos de 15 a 45°C, usualmente en cantidades de 30 a 200 g.

- 10 Los agentes oxidantes son por ejemplo persulfato o soluciones de peróxido de hidrógeno diluido, emulsiones de peróxido de hidrógeno o peróxido de hidrógeno, geles, peróxidos de metales alcalinotérreos, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melamina. Las fijaciones de bromato de metales alcalinos o enzimas son también apropiados si se usa un polvo matizado sobre la base de colorante para cabello directo semipermanente.

Adicionalmente se prefieren agentes oxidantes

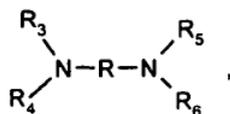
- 15 - agentes oxidantes para alcanzar coloración de aclaramiento, como se describe en WO 97/20545, especialmente en p. 9, l 5 a 9,

- agentes oxidantes en la forma de solución de fijación de ondas permanentes, como 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 la equivalente WO 99/40895).

- 20 Los agentes oxidantes más preferidos son peróxido de hidrógeno, usado preferiblemente en una concentración de aproximadamente 2 a 30%, más preferiblemente aproximadamente 3 a 20%, y más preferiblemente de 6 a 12% en peso de la composición correspondiente.

- 25 Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones de tinción de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0.01% a 6%, especialmente de 0.01% a 1%, con base en la composición total del colorante.

En general, la tinción con un agente oxidante se lleva a cabo en la presencia de una base, por ejemplo amonio, carbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinotérreos (potasio o litio), alcohol aminas, tales como mono-, di- o trietanolamina, hidróxidos de metales alcalinos (sodio) hidróxidos de metales alcalinotérreos o compuestos de la fórmula



- 30 en donde

R es un residuo de propileno el cual puede ser sustituido con OH o C₁-C₄alquilo,

R₃, R₄, R₅ y R₆ son independientemente o dependientemente uno de otro hidrógeno, C₁-C₄alquilo o hidroxí-(C₁-C₄)alquilo.

- 35 El valor de pH del agente oxidante que contiene la composición es usualmente de manera aproximada 2 a 7, y en particular aproximadamente 2 a 5.

- 40 Un método preferido de aplicación de las formulaciones que comprenden los colorantes de la fórmula (1') en las fibras que contienen queratina, el cabello es teñido usando un dispositivo o "kit" de multicompartimiento, o cualquier otro sistema de empacado de multicompartimiento, como se describe por ejemplo en WO 97/20545 en p. 4, l. 19 a l. 27.

El primer compartimiento contiene por ejemplo al menos un colorante de fórmula (1') y opcionalmente colorantes directos adicionalmente 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 colorantes directos adicionalmente, en este segundo compartimiento un agente basificante y en el tercer compartimiento un agente oxidante.

Una realización preferida adicional de la presente invención se relaciona con un método de tinción de cabello con colorantes oxidativos, los cuales comprenden

(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, el cual contiene opcionalmente al menos un colorante adicional, y

5 (b) poner en contacto fibras que contienen queratina con la mezcla como se prepara en el paso (a).

El valor de pH de las composiciones libres de agente oxidante es usualmente de 3 a 11, y en particular de 5 a 10, y más particularmente alrededor de 9 a 10

10 Preferiblemente una composición lista para usar se prepara de acuerdo a una primera realización preferida por un proceso el cual comprende un paso preliminar el cual involucra almacenamiento separado, por otro lado, una composición (A) que comprende en un medio en el cual es apropiado para tinción, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado a partir de para-fenileno-diaminas y bis(fenil)-alquilendiaminas, y las sales de adición ácida del mismo, y al menos un acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición ácidas del mismo, y al menos un colorante de fórmula (1'), por otro lado, una composición (B) que contiene, en un medio en el cual es apropiado para tinción, al menos un agente oxidante y mezclando (A) y (B) juntos inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

20 De acuerdo con una segunda realización preferida para la preparación de composiciones listas para usar, los procesos incluye un paso preliminar el cual involucra un almacenamiento separado, por otro lado, una composición (A) que comprende, en un medio el cual es apropiado para tinción, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado de para-fenilén-diaminas y bis-(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición ácida del mismo; por otro lado, una composición (A') que comprende, en un medio el cual es apropiado para tinción, al menos un colorante de fórmula (1'), y, finalmente, una composición (B) que contiene, en un medio en el cual es apropiado para tinción, al menos un agente oxidante como se definió anteriormente, y mezclándolos entre sí al tiempo de uso inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

25 La composición (A') usada de acuerdo a esta segunda realización puede opcionalmente ser en forma de polvo, los colorantes de fórmula (1') constituyen en sí mismo, en este caso, todas las composiciones (A') u opcionalmente siendo dispersadas en un excipiente pulverulento orgánico y/o inorgánico.

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

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

Un excipiente muy apropiado en las composiciones de tinción de acuerdo a la invención es el aserrín.

35 Las composiciones pulverizadas (A') puede contener también productos aglomerantes o de recubrimiento en una cantidad en la cual preferiblemente no excede aproximadamente 3% en peso relativo al peso total de la composición (A'). Estos aglomerantes se seleccionan preferiblemente de aceites y sustancias grasas de origen inorgánico, sintético, animal o vegetal.

40 Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso de tinción de fibras que contienen queratina de los colorantes de fórmula (1') con compuestos autooxidables y opcionalmente colorantes adicionales.

Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso para tinción de fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1') y compuestos diazotizados en cubierta, los cuales comprenden,

45 (a) tratamiento de fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotizado de recubrimiento y un compuesto acoplador, y opcionalmente un compuesto desarrollador y opcionalmente un agente oxidante, y opcionalmente en la presencia de un colorante adicional, y opcionalmente con al menos un colorante de fórmula (1'); y

(b) ajuste el pH en el rango de 6 a 2 por tratamiento con un ácido, opcionalmente en la presencia de un colorante adicional, y opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1'), con la condición de que al menos en un paso (a) o (b) al menos uno de los colorantes de fórmula (1') está presente.

50 El compuesto diazotizado de recubrimiento y el compuesto acoplador y opcionalmente el agente oxidante y compuesto desarrollador pueden ser aplicado en cualquier orden deseado sucesivamente, o simultáneamente.

Preferiblemente, el compuesto diazotizado de recubrimiento y el compuesto acoplador se aplican simultáneamente, en una composición sencilla.

Las "condiciones alcalinas" denotan un pH en el rango de 8 a 10, preferiblemente 9-10, especialmente 9.5-10, el cual es alcanzado por la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, amonio o hidróxido de sodio.

- 5 Las bases pueden ser adicionadas al cabello, a los precursores del colorante, al compuesto diazotizado protegido y/o al componente de acoplamiento soluble en el agua, o a las composiciones de tinción que comprenden los precursores del colorante.

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

- 10 La relación de la cantidad de las composición de tinción alcalina aplicada en el primer estado con respecto a la de la composición ácida del colorante aplicado en el segunda estado es preferiblemente de manera aproximada de 1:3 a 3:1, especialmente aproximadamente 1:1.

Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso para la tinción de fibras que contienen queratina con el colorante de fórmula (1') y al menos un colorante ácido.

- 15 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar el proceso para tinción sin limitar el proceso para los mismos. Al menos que se especifique otra cosa, partes y porcentajes hacen referencia al peso. Las cantidades de colorante especificado tienen relación con el material que está siendo coloreado.

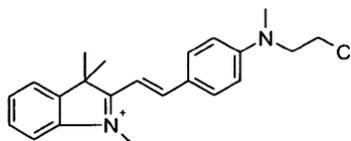
t, s, d, q y J, en donde t es un triplete, s es un singlete, d es duplete, q es un cuarteto, y J es una constante de acoplamiento, definen los valores de espectro NMR.

20 Ejemplos

A. Ejemplos de preparación

Ejemplo 1:

1a. Preparación del compuesto de la fórmula (101a)



25 (a) Condensación

Se adiciona 35.7 g de 1,3,3 trimetil-2-metileno-indolina a 60 g de ácido acético.

La cantidad equivalente (35.0 g) de 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído se adicionan en la mezcla de reacción que se agita por 6 horas a 30-40°C.

- 30 El producto de reacción se precipita por enfriamiento, se diluye con 375 ml de agua y se saliniza con 40 g de cloruro de sodio, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 65 g de un producto sólido violeta rojizo.

El producto se cristaliza dos veces desde metanol.

El producto se caracteriza por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz:

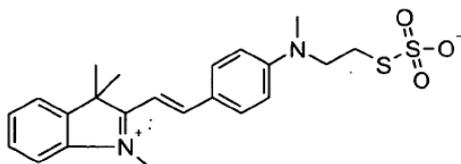
9,65	s		,03	Benzal (traza)
8,328	d	6,7	1,00	vinilo
7,973	d	6,7	2,01	phe
7,669	d	16,6	2,03	ind
7,58	m	6,1	1,04	ind

7,52	m	6,5	1,025	ind
7,04	d	16,9	1,01	vinilo
6,976	d	6,4	2,00	phe
4,016	s		3,00	metil
3,949	t	6	2,03	etileno
3,821	t	6	2,05	etileno
3,257	s		3,087	metil(amina)
1,8326	s		6,04	di me-ind

(b) Alquilación

Un equivalente (10 g) de tiosulfato de sodio se disuelve en 30 g de colorante de alquilación (101c) con 75 ml de etanol como solvente.

- 5 La temperatura se eleva hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 horas. Se obtiene el producto de fórmula (101b)



El producto se caracteriza por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

8,328	d	6,7	1,00	vinilo
7,973	d	6,7	2,01	phe
7,669	d	16,6	2,03	ind
7,58	m	6,1	1,04	ind
7,52	m	6,5	1,025	ind
7,04	d	16,9	1,01	vinilo
6,976	d	6,4	2,00	phe
4,016	s		3,00	metil
3,949	t	6	2,03	etileno
3,821	t	6	2,05	etileno
3,257	s		3,087	metil(amina)
1,8326	s		6,04	di me-ind

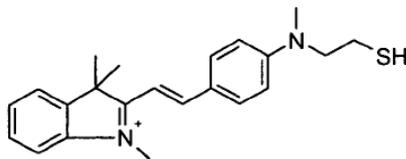
10 (c) Hidrólisis

Un equivalente (4.0 g) de hidróxido de sodio se disuelve con etanol absoluto como solvente en el compuesto (101b) tal como se obtuvo en el paso (b).

La temperatura se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 horas.

- 15 El producto se cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezcla, luego se separa por filtración, se lava y seca por secado al vacío.

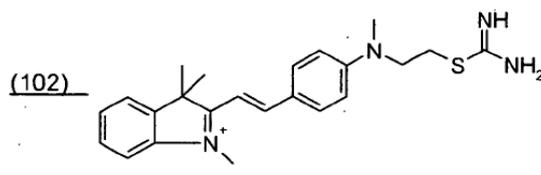
Se obtiene el compuesto de la fórmula (101d)



El producto se caracteriza por los datos $^1\text{H-NMR}$ en cloroformo deuterado (128 barridos)/360MHz

8,82	d	6,7	1,00	vinilo
7,932	d	6,7	2,01	phe
7,645	d	16,6	2,03	ind
7,58	m	6,1	1,04	ind
7,49	m	6,5	1,025	ind
7,215	d	16,9	1,01	vinilo
7,043	d	6,4	2,00	phe
3,978	s		3,00	metil
3,949	t	6	2,03	etileno
3,280	t	6	2,05	etileno
3,224	s		3,087	metil(amina)
1,810	s		6,04	di me-ind

5 Ejemplo 2: Preparación del compuesto de la Fórmula



(a) Alquilación

Se disuelve un equivalente (6.0 g) de tiourea con etanol absoluto como solvente en 30 g de colorante de alquilación de fórmula (101a).

10 La temperatura se eleva hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 48 horas.

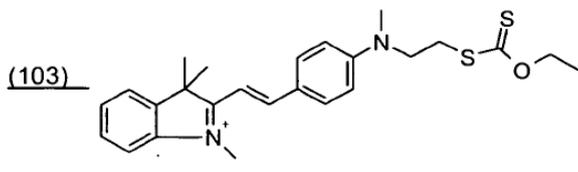
El producto se cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y seca por secado al vacío.

El producto se caracteriza por datos $^1\text{H-NMR}$ en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

8,335	d	6,7	1,00	vinilo
7,997	d	6,7	2,01	Phe
7,669	d	16,6	2,03	Ind
7,58	m	6,1	1,04	Ind

7,532	m	6,5	1,025	ind
7,32	d	16,9	1,01	vinilo
6,996	d	6,4	2,00	Phe
4,016	s		3,00	metil
3,952	t	6	2,03	etileno
3,548	t	6	2,05	etileno
3,235	s		3,087	metil(amina)
1,826	s		6,04	Di Me-ind

Ejemplo 3: Preparación del compuesto de fórmula



5 Se disuelve un equivalente (14.0 g) de xantogenato de etilo con etanol absoluto como solvente en el colorante de alquilación de fórmula (101a).

La temperatura se eleva hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 8 horas.

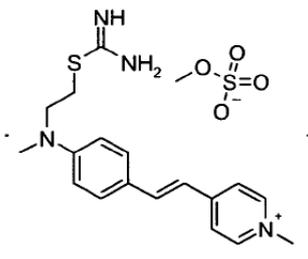
El producto se cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y seca por secado al vacío.

El producto se caracteriza por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360MHz

8,328	d	6,7	1,00	vinilo
7,990	d	6,7	2,03	phe
7,690	d	16,6	2,00	ind
7,58	m	6,1	1,04	ind
7,54	m	6,5	1,025	ind
7,420	d	16,9	1,03	vinilo
7,00	d	6,4	2,00	phe
4,016	s		3,00	metil
3,950	t	6	2,03	etileno
3,504	t	6	2,05	etileno
3,257	s		3,087	metil(amina)
1,822	s		6,04	di me-ind

10

Ejemplo 4: Preparación del compuesto de la fórmula 104



(a) Alquilación

Se disuelven 68.8 g de 4-metil-piridina en 80 ml de etanol absoluto como solvente.

La temperatura se eleva a 333 K.

5 Se introducen 94 g de dimetil sulfato en la mezcla durante una hora.

La temperatura se mantiene a 333 K durante las siguientes 1.5 horas.

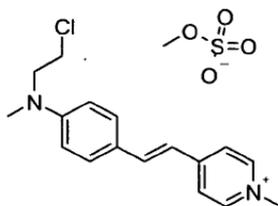
(b) Condensación

10 Se adicionan la cantidad equivalente de (150.0 g) 2-cloroetil-metil-amino-benzaldehído, 250 ml de etanol y cantidad catalítica de (9.6 g) de piperidina a la mezcla de reacción obtenida en el paso (a) y la mezcla de reacción se agita por 8 horas a,

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 240 g de un producto sólido naranja.

El producto se recristaliza dos veces desde metanol.

Se obtiene el producto de fórmula (104a)



15

El producto se caracteriza por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360MHz

8,522	d	6,7	1,98	py
7,983	d	6,7	2,02	py
7,828	d	16,6	1,03	vinilo
7,632	d	6,1	2,04	phe
7,112	d	16,9	1,00	vinilo
6,835	d	7,5	2,025	phe
4,234	s		3,03	metil
3,818	t	6	2,00	etileno
3,748	t	6	2,05	etileno
3,696	s		2,59	mms
3,131	s		2,98	me am N

(c):

Se disuelve un equivalente (6.0 g) de tiourea con 75 ml de etanol absoluto como solvente en 20 g de colorante de alquilación de fórmula (104a).

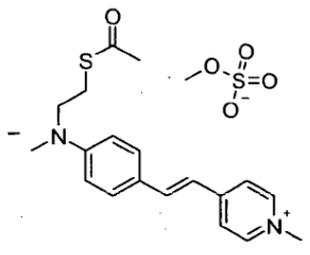
La temperatura se eleva hasta reflujo y se mantienen a 80°C durante las siguientes 48 horas.

- 5 El producto es cristalizado por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego separado por filtración, lavado y secado por secado al vacío.

El producto se caracteriza por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

8,522	d	6,7	2,00	py
8,012	d	6,7	2,02	py
7,848	d	16,6	1,03	vinilo
7,662	d	6,1	2,04	phe
7,152	d	16,9	1,00	vinilo
6,875	d	7,5	2,025	phe
4,248	s		3,03	metil
3,831	t	6	2,00	etileno
3,696	s			mms
3,480	t	6	2,09	etileno
3,115	s		2,98	me am N

Ejemplo 5: Preparación del compuesto de fórmula (105)



10

Se disuelve un equivalente (8.0 g) de tioacetato de potasio con etanol absoluto como solvente a 20 g del colorante de alquilación de fórmula (104a).

La temperatura se eleva a reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 horas.

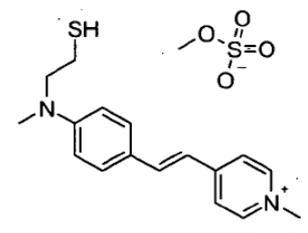
- 15 El producto es cristalizado por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y seca por secado al vacío.

El producto se caracteriza por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

8,516	d	6,7	2,00	py
7,968	d	6,7	2,03	py
7,811	d	16,6	0,99	vinilo
7,620	d	6,1	2,01	phe
7,085	d	16,9	1,00	vinilo

6,889	d	7,5	2,03	phe
4,223	s		3,03	metil
3,696	s		2,59	mms
3,581	t	6	1,80	etileno
3,104	s		2,98	me am n
3,084	t	6	1,90	etileno
2,358	s		2,78	acetat

Ejemplo 6: Preparación del compuesto de la fórmula (106)



Se disolvió un equivalente (6.0 g) de tiourea en etanol absoluto del compuesto de fórmula (104a).

- 5 La temperatura se elevó hasta reflujo y se mantuvo a 80°C durante las siguientes 48 horas.

El producto obtenido se disolvió en un equivalente (4,0 g) de hidróxido de sodio con etanol absoluto.

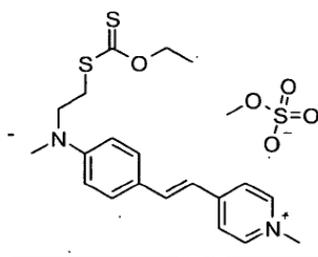
La temperatura se mantuvo a 80°C durante las siguientes 4 horas.

El producto se cristalizó por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separó por filtración, se lavó y secó por secado al vacío.

- 10 El producto se caracteriza por los datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

8,518	d	6,7	1,95	py
7,977	d	6,7	2,02	py
7,830	d	16,6	1,03	vinilo
7,624	d	6,1	2,04	phe
7,110	d	16,9	1,00	vinilo
6,828	d	7,5	2,025	phe
4,233	s		3,03	metil
3,696	s		2,59	mms
3,637	t	6	2,1	etileno
3,131	s		2,98	me am n
2,728	t	6	2,0	etileno

Ejemplo 6: Preparación del compuesto de fórmula (107)



Se disolvió un equivalente (14,0 g) de xantogenato de etilo con 75 ml de etanol absoluto en 20 g del compuesto de fórmula (104a).

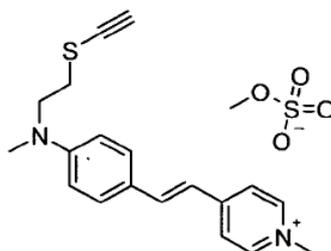
La temperatura se elevó hasta reflujo y se mantuvo a 80°C durante las siguientes 18 horas.

- 5 El producto se cristalizó por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separó por filtración, se lavó y secó por secado al vacío.

El producto se caracteriza por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

8,493	d	6,7	1,98	py
7,929	d	6,7	2,02	py
7,772	d	16,6	1,03	vinilo
7,607	d	6,1	2,04	phe
7,033	d	16,9	1,00	vinilo
6,812	d	7,5	2,025	phe
4,2294	s		3,03	metil
3,818		6		
3,111			2,98	me am n
3,638	t	7	2,05	etileno
2,75	t	7	2,00	etileno

Ejemplo 7: Preparación del compuesto de fórmula (107)



10

Se disolvió un equivalente (9,0 g) de tiocianato de potasio con 100 ml de etanol absoluto en 20 g del compuesto de fórmula (104a).

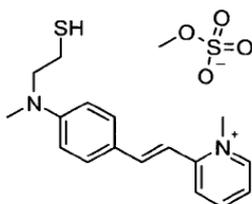
La temperatura se elevó hasta reflujo y se mantuvo a 80°C durante las siguientes 36 horas.

- 15 El producto se cristalizó por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separó por filtración, se lavó y secó por secado al vacío.

El producto se caracterizó por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

8,538	d	6,7	1,99	py
7,994	d	6,7	2,05	py
7,823	d	16,6	1,03	vinilo
7,645	d	6,1	2,04	phe
7,119	d	16,9	1,03	vinilo
6,873 3	d	7,5	2,02	phe
4,2420	s		3,03	metil
3,882	t	6	1,87	etileno
3,700	s		3,00	mms
3,28	T	7	2,09	etileno
3,137	s		2,98	me am n

Ejemplo 7: Preparación del compuesto de fórmula (107)



(a) Alquilación

- 5 Se disolvieron (68.8 g) de 2-metil-piridina en 80 ml de etanol absoluto.

La temperatura se elevó a 333 K.

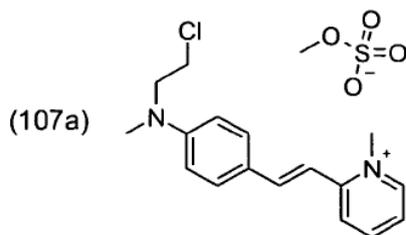
Se agregaron 94 g de dimetil sulfato en esta mezcla durante una hora.

La temperatura se mantuvo a 333 K durante las siguientes 3 horas.

(b) Condensación

- 10 Se agregan la cantidad equivalente de (150 g) 2-cloroetil-metil-amino-benzaldehído, 250 ml de etanol y una cantidad catalítica de (9,6 g) de piperidina a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y se agita por 18 horas a 343 K.

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 220 g de un producto sólido naranja de fórmula



- 15 El producto se recrystalizó dos veces desde metanol.

El producto se caracterizó por datos 1H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

8,720	d	6,7	1,00	py
8,408	d	6,7	1,02	py
8,319	t	7	0,98	py
7,834	d	16,6	1,03	vinilo
7,679	t	7	1,02	py
7,576	d	7, 1	2,04	phe
7,157	d	16,9	1,00	vinilo
6,645	d	7,5	2,025	phe
4,268	s		3,03	metil
3,818	t	6	2,00	etileno
3,748	t	6	2,05	etileno
3,696	s		2,59	mms
3,152	s		2,98	me am n

(c):

Se disolvió un equivalente (6,0 g) de tiourea en el compuesto de la fórmula (107a) con etanol absoluto.

La temperatura se elevó hasta reflujo y se mantuvo a 80°C durante las siguientes 48 horas.

5 (d) Hidrólisis

Se disolvió un equivalente (4.0 g) de hidróxido de sodio en la sustancia obtenida en la etapa (c) con etanol absoluto.

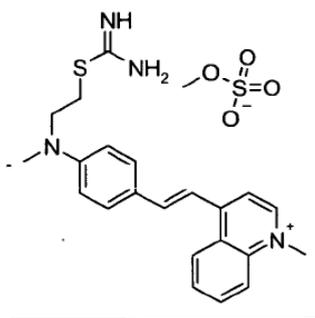
La temperatura se mantuvo a 80°C durante las siguientes 4 horas.

El producto se cristalizó por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separó por filtración, se lavó y secó por secado al vacío.

10 El producto se caracterizó por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

8,720	d	6,7	1,00	py
8,408	d	6,7	1,02	py
8,319	t	7	0,98	py
7,834	d	16,6	1,03	vinilo
7,679	t	7	1,02	py
7,576	d	7,1	2,04	phe
7,157	d	16,9	1,00	vinilo
6,645	d	7,5	2,025	phe
4,268	s		3,03	metil
3,849	t	6	2,00	etileno
3,696	s		2,59	mms
3,280	t	6	2,11	etileno
3,152	s		2,98	me am n

Ejemplo 8: Preparación del compuesto de fórmula (108)



(a) Alquilación

Se disolvieron 250 g de 4-metil-quinolina en 80 ml de etanol absoluto.

La temperatura se elevó a 333 K.

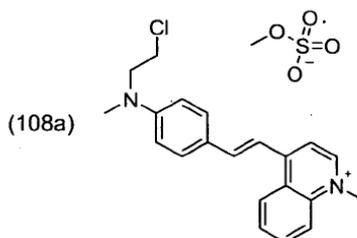
- 5 Se agregaron 94 g de dimetil sulfato en esta mezcla durante una hora.

La temperatura se mantuvo a 333 K durante las siguientes 2.5 horas.

(b) Condensación

- 10 Se agregaron la cantidad equivalente (1500 g) de 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído, 250 ml de etanol y una cantidad catalítica (9.6 g) de piperidina a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y la mezcla de reacción se agitó por 8 horas a,

El producto de reacción se precipitó por enfriamiento, luego se separó por filtración y se secó al vacío para obtener 340 g de un producto sólido naranja de fórmula



El producto se recristalizó dos veces desde metanol.

- 15 El producto se caracterizó por datos $^1\text{H-NMR}$ en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz y mostró un espectro complejo. Se comprobó la identidad a través de HPLC/MS, obteniendo un pico sencillo con la masa de 337/339 dalton.

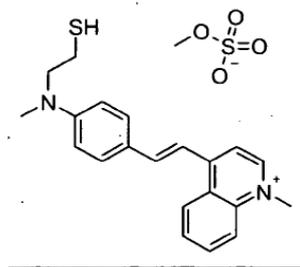
(c)

- 20 Se disolvió un equivalente (6.0 g) de tiourea en 30 g del compuesto de la fórmula (108a) con etanol absoluto. La temperatura se elevó hasta reflujo y se mantuvo a 80°C durante las siguientes 48 horas.

El producto se cristalizó por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separó por filtración, se lavó y secó por secado al vacío.

El producto se caracterizó por datos $^1\text{H-NMR}$ en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz. Se comprobó a través de HPLC/MS, obteniendo un pico sencillo con la masa de 377 dalton.

- 25 **Ejemplo 9: Preparación del compuesto de fórmula (109)**



(a)

Se disolvió un equivalente (6.0 g) de tiourea en 30 g del compuesto de la fórmula (108a) con etanol absoluto. La temperatura se elevó hasta reflujo y se mantuvo a 80°C durante las siguientes 48 horas.

5 (b) Hidrólisis

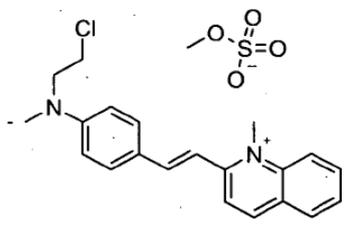
Se disolvió un equivalente (4.0 g) de hidróxido de sodio en la sustancia obtenida en la etapa (a) con etanol absoluto.

La temperatura se mantuvo a 80°C durante las siguientes 4 horas.

El producto se cristalizó por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separó por filtración, se lavó y secó por secado al vacío.

10 La identidad se comprobó a través de HPLC/MS, obteniendo un pico sencillo con la masa de 333 dalton

Ejemplo 10: Preparación del compuesto de fórmula (110)



(a) Alquilación

Se disolvieron 250 g de 2-metil-quinolina en 80 ml de etanol absoluto.

15 La temperatura se elevó a 333 K.

Se agregaron 94 g de dimetil sulfato durante una hora en esta mezcla.

La temperatura se mantuvo a 333 K durante las siguientes 2.5 horas.

(b) Condensación

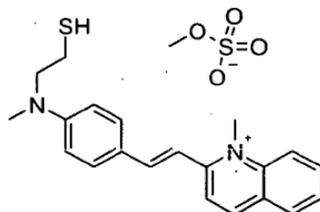
20 Se adicionaron la cantidad equivalente de (150.0 g) 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído, 250 ml de etanol y una cantidad catalítica (9.6 g) de piperidina a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y la mezcla de reacción se agitó por 8 horas a,

El producto de reacción se precipitó por enfriamiento, luego se separó por filtración y se secó al vacío para obtener 340 g de un producto sólido naranja de fórmula (110).

El producto se recrystalizó dos veces desde metanol.

El producto se caracterizó por datos $^1\text{H-NMR}$ en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz mostrando un espectro complejo. La identidad se comprobó a través de HPLC/MS, obteniendo un pico sencillo con la masa de 337/339 dalton.

Ejemplo 11: Preparación de compuesto de fórmula (111)



5

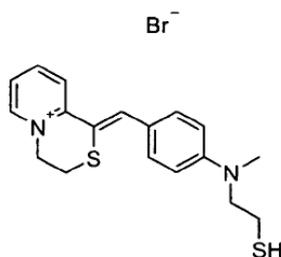
Se disolvió un equivalente (6.0 g) de tiourea en 30 g del compuesto de la fórmula (110a) con etanol absoluto.

La temperatura se elevó hasta reflujo y se mantuvo a 80°C durante las siguientes 48 horas.

El producto se cristalizó por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separó por filtración, se lavó y secó por secado al vacío.

10 La identidad se comprobó a través de HPLC/MS, obteniendo un pico sencillo con la masa de 334 dalton

Ejemplo 12: Preparación del compuesto de fórmula (112)



(a) Reactivo de alquilación

15 Se enfrió una mezcla de 15.4 g de 2,2-ditiodietanol en 100 ml de cloroformo y 24.1 g de piridina con agitación a 0°C y luego se agregaron en pequeñas cantidades 41.0 g de cloruro de tosilo, manteniendo la temperatura.

Después de terminar la adición de la mezcla se dejó durante la noche en el refrigerador y la reacción se terminó.

La mezcla de reacción se mezcló con agua/ácido clorhídrico y una suspensión de hielo, las fases se separaron, se lavaron con agua y secaron.

Se usó la solución de toluenosulfonato para la etapa (b).

20 (b) Alquilación

El agente de alquilación se obtuvo en la etapa (a) y se libera del solvente y se disuelve en dos cantidades equivalentes de 2-metil-piridina.

La temperatura se elevó a 60°C y se mantuvo a 60°C durante las siguientes 24 horas.

(c) Condensación

25 Se adicionaron 50 ml de dimetil formamida a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (b).

ES 2 397 708 T3

Se adicionaron la cantidad equivalente de 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído y una cantidad catalítica de piperidina a la mezcla de reacción y se agitó por 40 horas a 80°C.

El producto de reacción se precipitó por enfriamiento, luego se separó por filtración y secó al vacío para obtener 39 g de un producto sólido naranja.

5 El producto se recristalizó dos veces desde isopropanol.

El producto se caracterizó por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

9,62	d	6,8	1,00	py
828	t	6,7	0,98	py
7,92	d	6,7	1,02	py
7,81	t	6,6	1,03	py
7,701	d	7,0	1,97	tosilato
7,58	d	6,1	1,967	phe
7,180	s		1,025	vinilo
7,11	d	6,9	1,846	tosilato
6,71	d	6,4	2,05	phe
5,10	m		2,00	etileno
3,56	m		2,05	etileno
3,818	t	6	2,05	etileno
3,748	t	6	1,96	etileno
3,04	s		3,08	metil(amina)
2,326	s		2,97	me-tosilato

(d)

10 Se disolvió un equivalente (5,0 g) de tiourea en 20 g de colorante de alquilación antes mencionado con 75 ml de etanol absoluto.

La temperatura se elevó hasta reflujo y se mantuvo a 80°C durante las siguientes 48 horas.

(e) Hidrólisis

Se disolvió un equivalente (4,0 g) de hidróxido de sodio con etanol absoluto como solvente en la sustancia de la etapa (d).

15 La temperatura se mantuvo a 80°C durante las siguientes 4 horas.

El producto se cristalizó por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego separó por filtración, se lavó y secó por secado al vacío.

El producto se caracterizó por datos ¹H-NMR en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz

9,62	d	6,8	1,00	py
828	t	6,7	0,98	py
7,92	d	6,7	1,02	py
7,81	t	6,6	1,03	py
7,701	d	7,0	1,97	tosilato
7,58	d	6,1	1,967	phe
7,180	s		1,025	vinilo
7,11	d	6,9	1,846	tosilato
6,71	d	6,4	2,05	phe
5,10	m		2,00	etileno

3,56	m		2,05	etileno
3,949	t	6	2,05	etileno
3,280	t	6	1,96	etileno
3,04	s		3,08	metil(amina)
2,326	s		2,97	me-tosilato

B. Ejemplos de aplicación:

5 La rapidez del secado en el cabello tinturado se analizó por la escala Grey de acuerdo con los pigmentos orgánicos industriales 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.

En las siguientes composiciones de ejemplos de aplicación dentro de las definiciones dadas más abajo se usan:

Solución 1 (loción permanente, pH 8.2):

10 Aqua, Amonio Tioglicolate, Amonio Bicarbonato, Etoxidiglicol, Hexileno Glicol, Ácido Tioglicólico; Ácido Tioláctico, PEG-60 aceite de castor hidrogenado, Glicina, Ácido Etidronico, Isoceteth-20, Polisilicone-9, copolímero de estireno/PVP, Trideceth-12, Amodimeticona, Cetrimonio Cloruro, Amonio Hidróxido, Poli-quaternium-6, Isopropil Alcohol, Alcohol desnat., Simeticona, Perfume

Solución 2 (fijación permanente, pH 3.9):

Basado en:

15 Aqua, peróxido de hidrógeno, Propilen Glicol, Laurildimonio Hidroxipropilo proteína de trigo hidrolizada, PEG-5 Cocamida, Sodio Cocoanfoacetato, Poli-quaternium-35, Coco-Betaina, Acetaminofen, Ácido fosfórico, Sodio Cloruro, Perfume

Solución 3 (solución de tinción):

Se disolvió 0.1% del colorante en un solución al 10% de surfactante no iónico (Plantacare 200UP, Henkel) se ajustó a pH 9.5 usando ácido cítrico o monoetanolamina.

20 **Ejemplo B1:**

Se disolvieron 50 mg del compuesto de fórmula (102d) de acuerdo al ejemplo A1, en 20 g de etanol y luego se adicionaron 30 g de agua: Esta solución de tinción roja se aplicó en el cabello seco (hebras de cabello dos rubio, dos medio rubio y dos cabello estropeado) y se dejó en reposo por 20 minutos a temperatura ambiente. Luego las hebras se enjuagaron bajo agua del grifo y se secaron durante 12 horas.

25 Rigidez del lavado: 10 x lavadas con champú.

Resultados:		
hebra	Resultado de color	Resistencia a lavado
rubio	Rosa/bueno	2-3
Rubio medio	Rosa/bueno	3-4
dañado	Rosa/bueno	3

Ejemplo B2:

30 La solución del material colorante al 0.1% en peso del ejemplo B1 se aplicó sobre el cabello seco (hebras de cabello dos rubios, dos medio rubio, y dos estropeados) y se dejó en reposo por 20 minutos a temperatura ambiente. Luego las hebras se enjuagaron y las hebras secadas con toalla se trataron con la solución 2 (fijación permanente) y se dejó permanecer por 10 minutos. Luego las hebras se lavaron con agua del grifo y se secaron durante 12 horas a temperatura ambiente.

Rapidez de lavado: 10 x lavadas con champú.

Resultados:		
Hebra	Resultado de color	Resistencia al color
rubio	Rosa/bueno	2-3
rubio medio	Rosa/bueno	3-4
dañado	Rosa/bueno	3

Ejemplo B3:

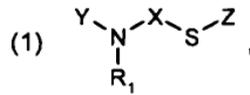
5 Se aplicó una solución 1 (loción permanente) sobre el cabello lavado con champú (hebras de cabello dos rubio, dos medio rubio, y cabello estropeado) y se dejó permanecer por 10 minutos. Luego las hebras se lavaron con agua del grifo, y luego se secaron las hebras con toalla y se trataron con la solución de material de colorante al 0.1% en peso del ejemplo B1 se dejó permanecer durante 20 minutos y luego se enjuagó. Luego, las hebras se secaron con toalla y se trataron con la solución 2 (fijación permanente) y se dejó permanecer por 10 minutos. Luego las hebras se lavaron con agua del grifo y se secaron durante 12 horas a temperatura ambiente.

10 Rapidez de lavado: 10 x lavado con champú.

Resultados:		
Hebra	Color	Resistencia al color
rubio	Rosa/bueno	3-4
rubio medio	Rosa/bueno	3-4
dañado	Rosa/bueno	3-4

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula



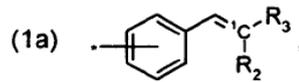
5

en donde

R₁ es hidrógeno; C₁-C₁₂alquilo; o fenil-C₁-C₄alquilo;

X es C₁-C₁₂alquilenio; C₂-C₁₂alquenileno; C₅-C₁₀cicloalquilenio; C₅-C₁₀arileno; o C₅-C₁₀arileno-C₁-C₁₀alquilenio;

Y es el residuo de un colorante orgánico que corresponde a la fórmula

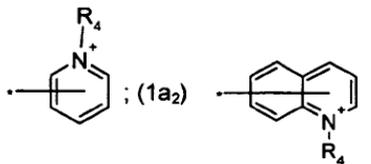


10

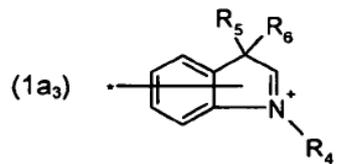
en donde

R₂ es hidrógeno; o C₁-C₅alquilo;

R₃ es un radical de fórmula (1a1)



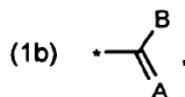
15 o



o R₂ y R₃ junto con el átomo de carbono enlazante 1C forman un anillo carbocíclico de 6 a 10 miembros el cual puede ser opcionalmente un sistema aromático condensado y puede contener uno o más de un heteroátomo; y

R₄, R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, o C₁-C₅alquilo;

20 Z es o un grupo tioéster de fórmula



en donde

A es O; S; o N-R₉;

B es -OR₇; -NR₇R₈; o -SR₇; y

R₇, R₈ y R₉, independientemente uno de otro son hidrógeno; C₁-C₁₂alquilo; C₆-C₁₂arilo; o C₆-C₁₂aril-C₁-C₁₂alquilo.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en formula (1)

5 X es C₁-C₁₂alquileo.

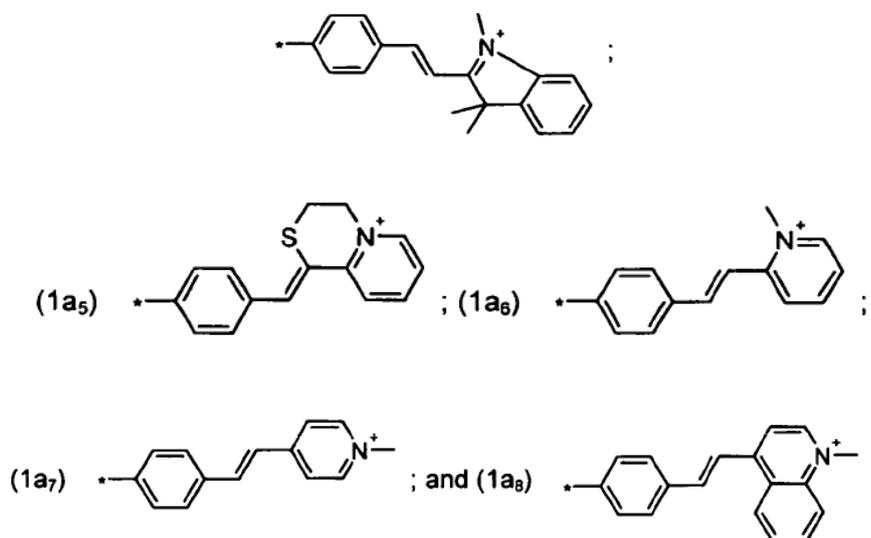
3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 2, en donde

X es etileno.

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

Y se selecciona de los radicales de las fórmulas (1a4)

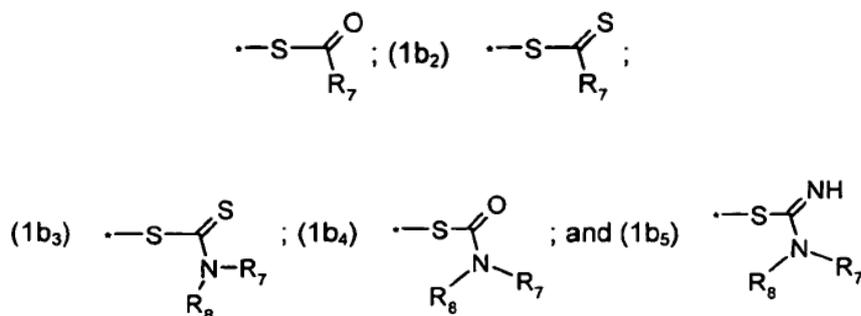
10



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

Z se selecciona de los radicales de las fórmulas (1b1)

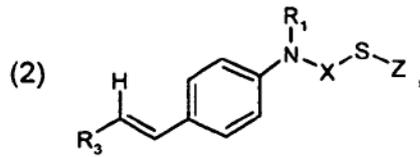
15



en donde

R₇ y R₈ se definen como en la reivindicación 1.

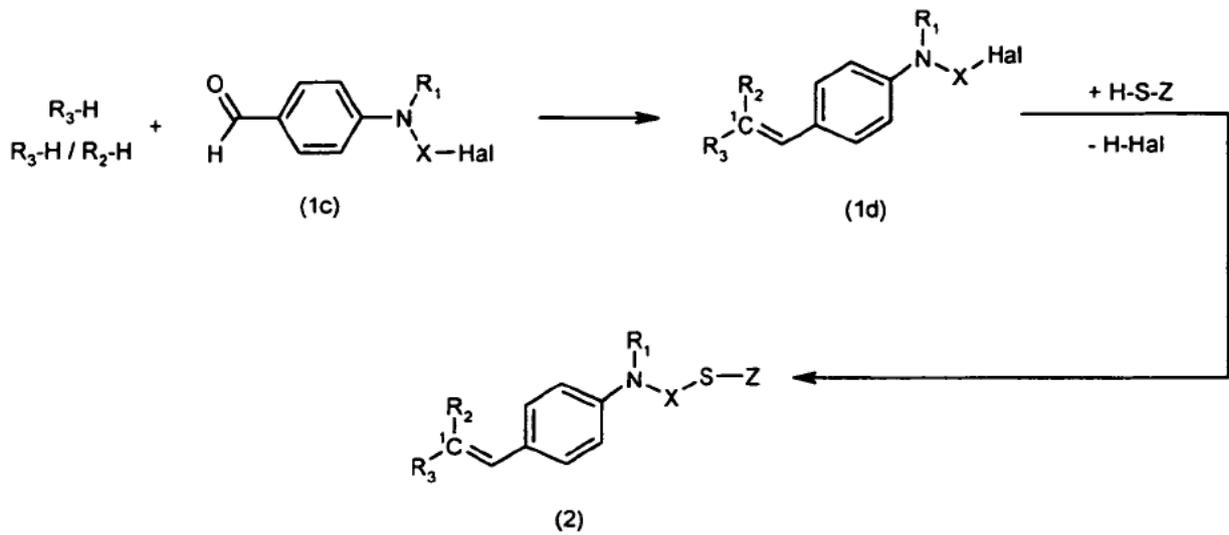
6. Compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, los cuales corresponden a la fórmula



en donde

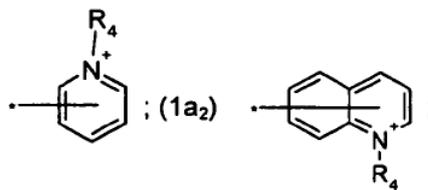
R₁, R₃, X y Z se definen como en la reivindicación 1.

- 5 7. Proceso para la preparación de los compuestos de fórmula (2), que comprende condensar el compuesto metilénico activo R₃H con el Compuesto el amino benzaldehído de fórmula (1c) al Compuesto de fórmula (1d) y subsecuentemente alquilar este compuesto para dar el Compuesto de fórmula (2) de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

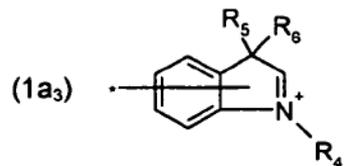


en donde

- 10 R₃ es radical de fórmula (1 a1)

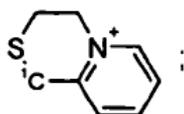


or



y R₂ es simultáneamente hidrógeno; o

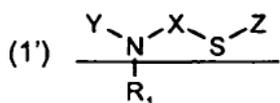
- 15 R₂ y R₃ junto con el átomo de carbono enlazado 1C de fórmula (2) forman un anillo carbocíclico condensado de fórmula



Hal es un átomo de halógeno; y

R₁, X y Z se definen como en la reivindicación 1.

- 5 8. Un método para tinción de fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra con al menos un colorante de fórmula

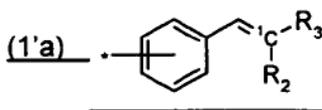


en donde

R₁ es hidrógeno; C₁-C₁₂alquilo; o fenil-C₁-C₄alquilo;

- 10 X es C₁-C₁₂alquileo; C₂-C₁₂alquenileo; C₅-C₁₀cicloalquileo; C₅-C₁₀arileno; o C₅-C₁₀arileno-C₁-C₁₀alquileo;

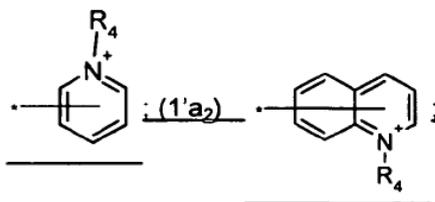
Y es el residuo de un colorante orgánico que corresponde a la fórmula



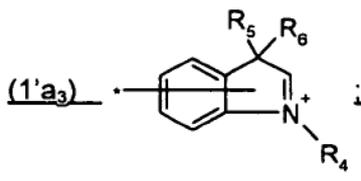
, en donde

R₂ es hidrógeno; o C₁-C₅alquilo;

- 15 R₃ es un radical de fórmula (1'a1)

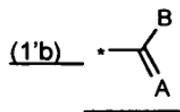


o



- 20 o R₂ y R₃ junto con el átomo de carbono enlazante 1C forman un anillo carbocíclico de 6 a 10 miembros el cual puede ser opcionalmente un sistema aromático condensado y puede contener uno o más de un heteroátomo; y R₄, R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, o C₁-C₅alquilo;

Z es H; o un grupo tioéster de fórmula



en donde

- 5 A es O; S; o N-R₉;
B es -OR₇; -NR₇R₈ o -SR₇; y
R₇, R₈ y R₉, independientemente uno de otro son hidrógeno; C₁-C₁₂alquilo; C₆-C₁₂arilo; o C₆-C₁₂aril-C₁-C₁₂alquilo.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en donde la tinción se lleva a cabo en ausencia de un agente reductor.
- 10 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en donde la tinción se lleva a cabo en presencia de un agente reductor.
- 15 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10 en donde el agente reductor se selecciona de ácido tioglicólico o sales del mismo, glicerina monotioglicolato, cisteína, ácido 2-mercaptopropionico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio e hidroquinona.
12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende tratar la fibra que contiene queratina
- (a) opcionalmente con un agente reductor, y
- (b) al menos un colorante individual de fórmula (I') como se define en la reivindicación 8, y
- 20 (c) opcionalmente con un agente oxidante.
13. Una composición que comprende al menos un colorante de fórmula (I) que comprende al menos un colorante de la fórmula (I') en forma de un champú, acondicionador, gel o emulsión.
14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 que comprende al menos un colorante individual de la fórmula (I') como se define en la reivindicación 1 a 8, y un colorante directo y/o un colorante reactivo.