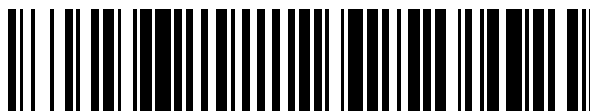


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 574**

51 Int. Cl.:

**C09B 67/22** (2006.01)

**A61K 8/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2006 E 06793484 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 1937780**

54 Título: **Mezcla de colorantes de sulfuro**

30 Prioridad:

**11.10.2005 EP 05109445**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.05.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CREMER, CHRISTIAN;  
ELIU, VICTOR, PAUL;  
WALLQUIST, OLOF y  
FRÖHLING, BEATE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 402 574 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**

Mezcla de colorantes de sulfuro

5 La presente invención se relaciona con mezclas de colorantes de sulfuro, composiciones de los mismos y su uso para teñir materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contienen queratina, algodón o nailon, y preferiblemente cabello, más preferiblemente

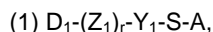
10 Se conoce, por ejemplo, de la WO 95/01772 que pueden utilizarse colorantes catiónicos para la tinción de material orgánico, por ejemplo queratina, seda, celulosa o derivados de celulosa, y también fibras sintéticas, por ejemplo poliamidas. Los colorantes catiónicos exhiben marices muy brillantes. Una desventaja es su resistencia insatisfactoria al lavado.

La WO 2005/097051 divulga mezclas de colorantes adecuados para tinción de fibras sintéticas, especialmente fibras de celulosa. Los colorantes obtenidos muestran un color rojo profundo y buenas propiedades de resistencia.

Las patentes DE10224249-A1, EP998908-A2 y DE3829870-A1-también proponen composiciones colorantes para tinción de fibras queratinosas.

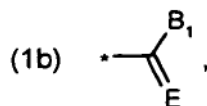
15 El problema técnico es proveer colorantes que sean distinguidos por tinción profunda que tengan buenas propiedades de resistencia con respecto a lavado, luz, champú y frotamiento.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención se relaciona con una composición colorante que comprende una mezcla de colorantes seleccionados de los compuestos de fórmula



20 en donde

A es hidrógeno; un radical de fórmula (1a)  $^*-S-Y_2-(Z_2)_r-D_2$  ; o un grupo tioéster de fórmula

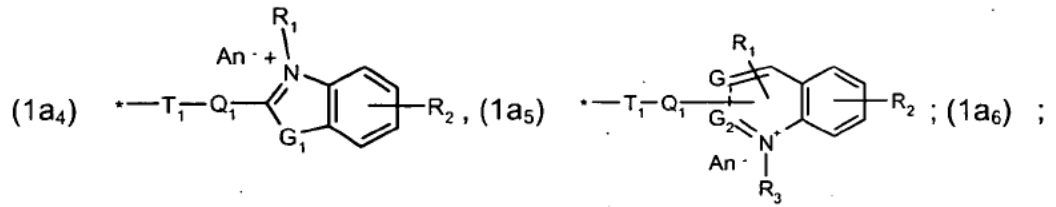
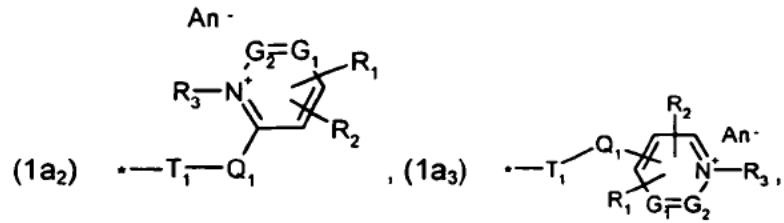
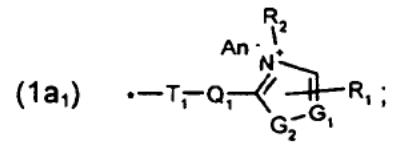


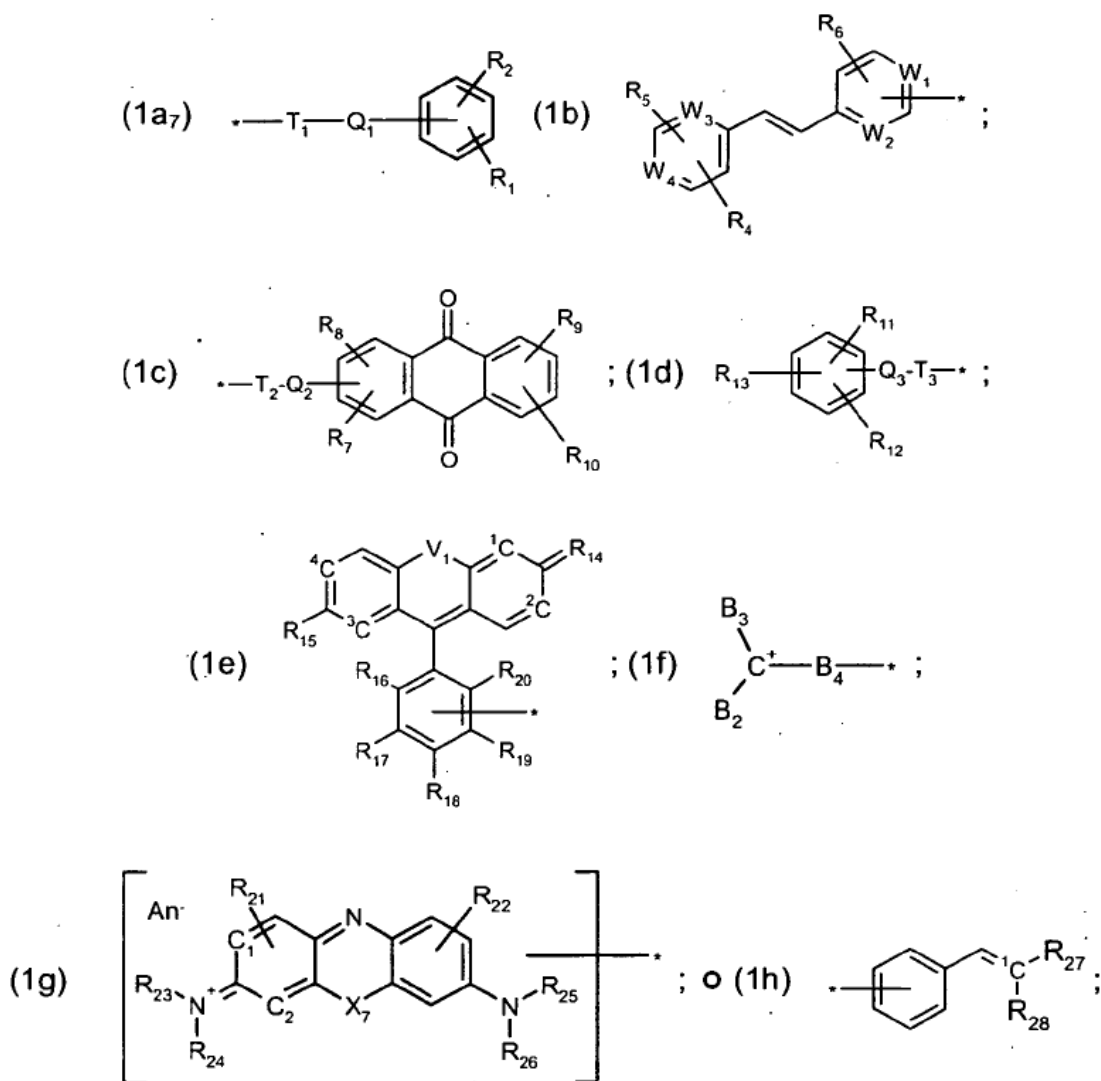
en donde

E es O; S; o N-R<sub>a</sub>;

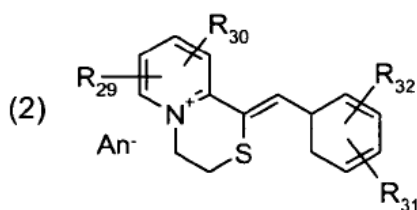
25 B<sub>1</sub> es -OR<sub>b</sub>; -NR<sub>b</sub>R<sub>c</sub>; o -SR<sub>b</sub>;

R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub>, independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>arilo; o C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> independientemente uno de otro es un radical de fórmula





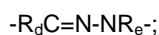
y fórmula



5 en donde la mezcla comprende al menos dos compuestos de fórmula (1), y/o al menos dos compuestos de fórmula (2) y/o al menos un compuesto de fórmula (1) y al menos un compuesto de fórmula (2), en donde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente uno de otro hidrógeno; halógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>alquilo, el cual es saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, o interrumpido o no interrumpido con heteroátomos; fenilo, el cual es sustituido o no sustituido; un radical ácido carboxílico un radical ácido sulfónico; hidroxilo; nitrilo; C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>alcoxi, (poli)-hidroxilo-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi; halógeno; SO<sub>2</sub>NR<sub>33</sub>R<sub>34</sub>; SR<sub>33</sub>; NR<sub>33</sub>R<sub>34</sub>; O<sub>33</sub>; SO<sub>2</sub>; COOR<sub>33</sub>; NR<sub>33</sub>COR<sub>34</sub>; o CONR<sub>33</sub>;

10 Q<sub>1</sub> es un radical bivalente seleccionado de -N=N-; -CR<sub>d</sub>=N-; -N=CR<sub>d</sub>-; -NR<sub>d</sub>-N=CR<sub>e</sub>-; y



T<sub>1</sub> es un radical bivalente de un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido;

R<sub>d</sub> y R<sub>e</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> no sustituido o sustituido; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil-C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo; o C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo;

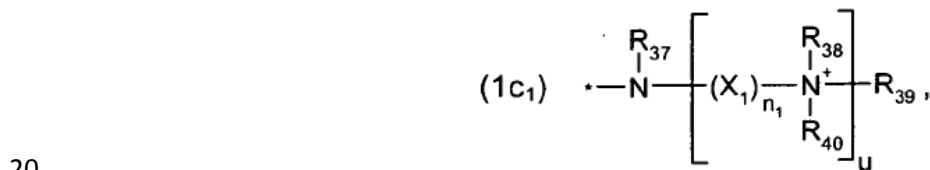
5 R<sub>33</sub> y R<sub>34</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alcoxi, hidroxilo o -(CO)-H; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; fenilo o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo, en donde puede estar sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub>, carboxi o hidroxilo;

10 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alcoxi, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub> o hidroxilo; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cicloalquilo; -C(O)H; -C(O)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; halógeno; NO<sub>2</sub>; OH; fenilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub> o hidroxilo; o un radical de fórmula -NR<sub>35</sub>R<sub>36</sub>;

W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>, y W<sub>4</sub>, independientemente uno de otro son -CH- o -N+-; en donde solamente uno de W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub> o W<sub>4</sub> es -N+; y el radical \*(Z<sub>1</sub>)<sub>r</sub>-Y<sub>1</sub>-S-A está enlazado a W<sub>1</sub> o W<sub>2</sub>;

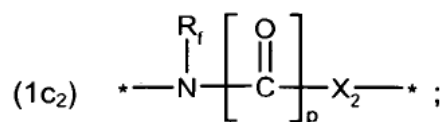
15 R<sub>35</sub> y R<sub>36</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alcoxi, hidroxilo o -(CO)-H; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; fenilo o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo, en donde puede estar sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub>, carboxi o hidroxilo;

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alcoxi; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cicloalquilo; halógeno; NO<sub>2</sub>; OH; SH; o un radical de fórmula



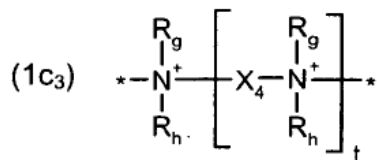
X<sub>1</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alqueno; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>arileno; C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>arileno-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alqueno; o -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n2</sub>-O-;

T<sub>2</sub> es un radical de fórmula



o -O-(X<sub>3</sub>)<sub>s</sub>;

25 Q<sub>2</sub> es un birradical catiónico de un grupo saturado, aromático o heteroaromático; o un radical de fórmula



R<sub>f</sub>, R<sub>g</sub> y R<sub>h</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; o C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril);

30 X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> independientemente uno de otro son C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alqueno; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alqueno-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>arileno; C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>arileno-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alqueno; o -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-;

t es 0; o 1

R<sub>37</sub> es hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo;

R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub> y R<sub>40</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>aralquilo; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; o R<sub>38</sub> y R<sub>39</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un Anillo heterocíclico de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> miembros el cual puede ser interrumpido por uno o más grupos -O- o -NH-;

n<sub>1</sub> es 0 o 1;

5 p es 0; o 1;

s es 0; o 1;

t es 0 o 1;

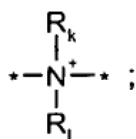
u es 0 o 1;

10 R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alcoxi, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub> o hidroxil; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cicloalquilo; -C(O)H; -C(O)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; -C(O)OH; -C(O)O-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; halógeno; NO<sub>2</sub>; OH; SH; fenilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino,

-NO<sub>2</sub> o hidroxil; o a radical -NR<sub>41</sub>R<sub>42</sub>;

15 Q<sub>3</sub> es -C(O)-; -C(O)O-; -OCO-; -N(R<sub>i</sub>)<sub>x5</sub>-; -CON(R<sub>i</sub>)-; -(R<sub>i</sub>)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; o -S(O)<sub>2</sub>-;

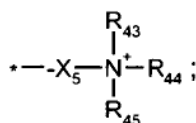
T<sub>3</sub> es el enlace directo;



o un birradical catiónico de un grupo saturado, aromático o heteroaromático;

20 R<sub>i</sub>, R<sub>k</sub>, R<sub>l</sub> independientemente uno de otro son C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; o C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril);

R<sub>41</sub> y R<sub>42</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, hidroxil o -(CO)-H; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; fenilo o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo, en donde puede estar sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub>, carboxil o hidroxil; o un radical de fórmula



25

en donde al menos uno de los radicales R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> o R<sub>13</sub> es NO<sub>2</sub>;

R<sub>43</sub>, R<sub>44</sub> y R<sub>45</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; o C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril);

30 X<sub>5</sub> y X<sub>6</sub> independientemente uno de otro son el enlace directo; C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alqueno; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalqueno; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno; o C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alqueno);

R<sub>14</sub> es N+R<sub>46</sub>R<sub>47</sub>;

R<sub>46</sub> y R<sub>47</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; o

35 R<sub>46</sub> y/o R<sub>47</sub> son un radical alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> bivalente el cual está enlazado a los átomos de carbono C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub> en la fórmula (1 e) respectivamente y, junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo carbocíclico de 6 a 16 miembros;

R<sub>15</sub> es NR<sub>48</sub>R<sub>49</sub>; o OR<sub>48</sub>;

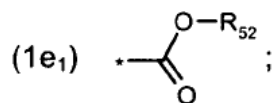
R<sub>48</sub> y R<sub>49</sub>, independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; o

5 R<sub>48</sub> y R<sub>49</sub> son un radical alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> bivalente el cual está enlazado a los átomos de carbono C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> en la fórmula (1e) respectivamente y, junto con el átomo de nitrógeno u oxígeno enlazantes forman un anillo carbocíclico de 6 a 16 miembros; o

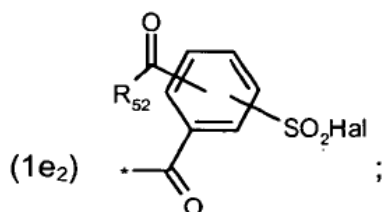
R<sub>48</sub> y R<sub>49</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo carbocíclico de 4 a 8 miembros;

R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; halógeno;

NR<sub>50</sub>R<sub>51</sub>; o un radical de fórmula



10 R<sub>50</sub> y R<sub>51</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; o un radical de fórmula



V<sub>1</sub> es -O-; o -NR<sub>53</sub>;

R<sub>52</sub> y R<sub>53</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo;

Hal es un átomo de halógeno; y en donde al menos uno de R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> es hidrógeno;

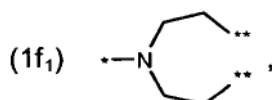
15 B<sub>2</sub> y B<sub>3</sub>, independientemente uno de otro son C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; o un compuesto heterocíclico de 5 a 7 miembros, el cual puede ser sustituido por C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o por el radical -NR<sub>54</sub>R<sub>55</sub> o -OR<sub>56</sub>;

B<sub>4</sub> es C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arileno, o un radical bivalente de un compuesto heterocíclico de 5 a 7 miembros, el cual puede ser sustituido por

20 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o por el radical -NR<sub>54</sub>R<sub>55</sub> o -OR<sub>56</sub>; R<sub>54</sub>, R<sub>55</sub> y R<sub>56</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, el cual puede ser sustituido con hidroxilo o C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; o

R<sub>54</sub> y R<sub>55</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros; o

R<sub>55</sub> y R<sub>56</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman anillo de piperidina de fórmula



25

en donde

el asterisco(\*) está dirigido a Z<sub>1</sub> o Z<sub>2</sub> respectivamente; y

el asterisco(\*\*) está dirigido a el átomo de nitrógeno enlazante;

R<sub>21</sub> y R<sub>22</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alcoxi; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cicloalquilo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo; grupos aromáticos fusionados; carboxilato; o grupos sulfonato;

5 R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub> y R<sub>26</sub> cada uno independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo o C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril) no sustituidos o sustituidos, de cadena recta o ramificada, monocíclicos o policíclicos, interrumpidos o no interrumpidos; o

R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> y/o R<sub>25</sub> y R<sub>26</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo carbocíclico de 5 a 7 miembros el cual puede contener uno o más de un heteroátomo; o

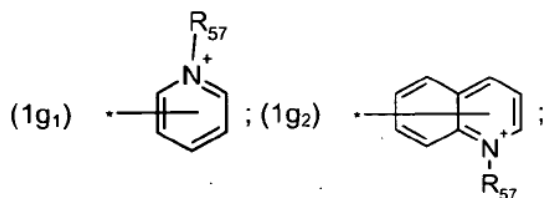
R<sub>23</sub> está enlazado a C<sub>1</sub> junto con N<sup>+</sup> formando un anillo carbocíclico de 5 a 7 miembros; o

R<sub>24</sub> está enlazado a C<sub>2</sub> junto con N<sup>+</sup> formando un anillo carbocíclico de 5 a 7 miembros;

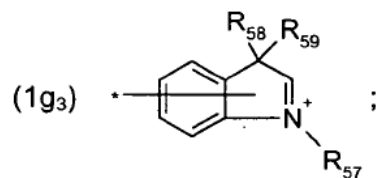
10 X<sub>7</sub> es -O-; o -N(R<sub>24</sub>)-; o -S-;

R<sub>27</sub> es hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo;

R<sub>28</sub> es un radical de fórmula



o



15 o R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> junto con el átomo de carbono 1C forma 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;

R<sub>57</sub>, R<sub>58</sub> y R<sub>59</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo;

20 R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> y R<sub>32</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; hidroxilo; -S-H; -S-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; halógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, hidroxilo, -(CO)-H o -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; -NR<sub>69</sub>R<sub>70</sub>; -NO<sub>2</sub>; -(CO)H o (CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>arilo, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo o C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcoxi, en donde la unidad estructural arilo puede estar sustituida con uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, -(CO)-H o -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; -NR<sub>69</sub>R<sub>70</sub>; -NO<sub>2</sub>; -(CO)-H; o -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo;

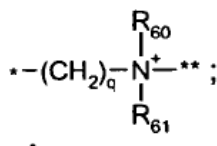
25 R<sub>69</sub> y R<sub>70</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; hidroxilo; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; hidroxilo-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; -(CO)-H; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; fenilo o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, en donde puede estar sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub>, carboxilo o hidroxilo;

Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> independientemente uno de otro son C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilenilo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalquilenilo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilenilo; o-C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilenilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilenilo) no sustituido o sustituido, de cadena recta o ramificada, interrumpido o no interrumpido; o

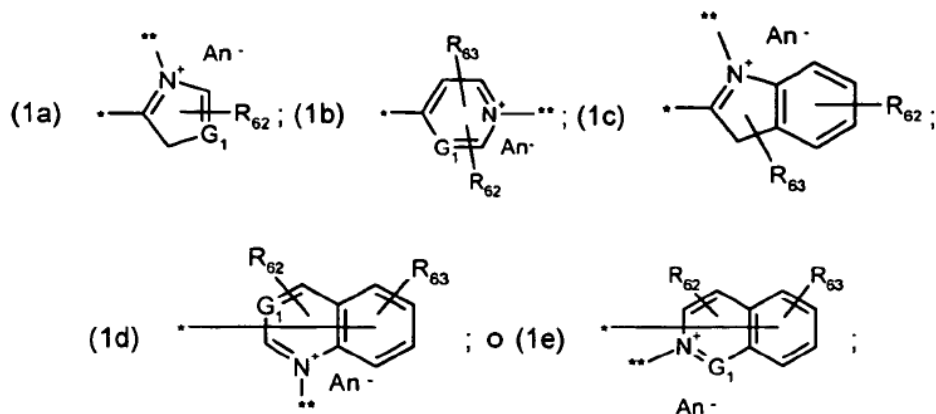
Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> independientemente uno de otro son \*(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-C(O)-\*\*; \*(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>w</sub>-\*\*;

30 \*(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-C(O)O-\*\*; \*(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OCO-\*\*; \*(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-N(R<sub>60</sub>)-\*\*;





\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-CON(R<sub>60</sub>)-\*\* ; \*(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-(R<sub>60</sub>)NC(O)-\*\* ; -O- ; -S- ; -S(O)- ; -S(O)<sub>2</sub>- ; o un birradical catiónico de un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido de la fórmula



5 en donde

G<sub>1</sub> y G<sub>2</sub> independientemente uno de otro son N ; -O- ; -S- ; o un radical de CR<sub>64</sub> ;

el asterisco \* indica el enlace a D<sub>1</sub> y/o D<sub>2</sub> ;

el asterisco \*\* indica el enlace a Y<sub>1</sub> y/o Y<sub>2</sub> ;

10 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub>, R<sub>62</sub>, R<sub>63</sub> y R<sub>64</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno ; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo ; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueniilo ; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo ; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil) ; o -C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril) ;

q es un número de 0 a 5 ;

w es un número de 1 a 5 ;

r es 0 ; o 1 ; y

An es un anión.

15 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo 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.

20 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilenilo es por ejemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, tertbutileno, 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.

25 Alquilenilo puede ser de cadena recta, ramificada, o, desde C<sub>5</sub>alquilo en adelante, monocíclico o policíclico y puede ser interrumpido por heteroátomos, tales como O, S, -CO-, N, NH, NR<sub>54</sub>, -OCO-, -CO(OR<sub>4</sub>)-, -CONR<sub>4</sub>-, -(R<sub>5</sub>)NC(O)- ; por ejemplo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilenilo puede ser un residuo tal como: -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CO-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CONHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCH<sub>3</sub>CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CONCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalquilenilo es por ejemplo ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno, ciclounonileno o ciclodecileno.

C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno es por ejemplo fenileno o naftileno.

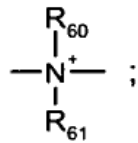
Aril-alquileo es por ejemplo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquileo.

Alquil-arileno es por ejemplo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil-C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno.

Se prefiere una mezcla colorante, en donde en la fórmula (1)

5 Y<sub>1</sub> y Y<sub>2</sub> son C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquileo.

Adicionalmente, se prefiere una composición, en donde en la fórmula (1) Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> son independientemente uno de otro -N(R<sub>60</sub>)-;

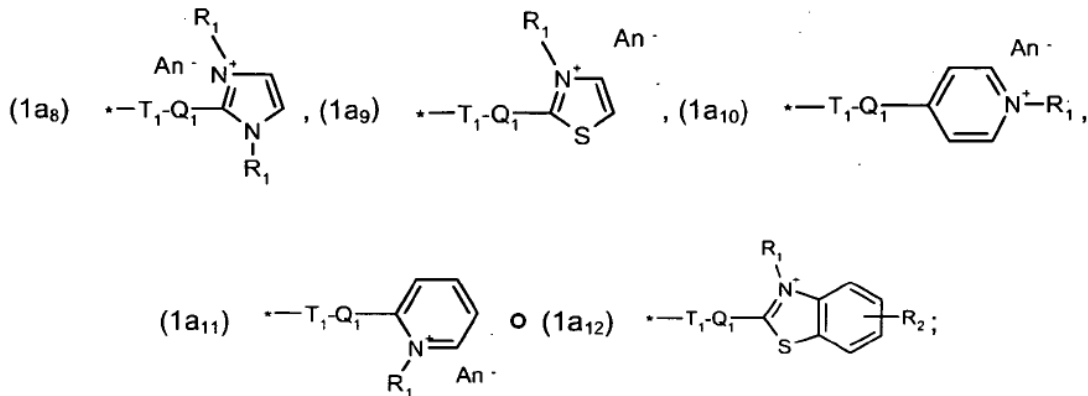


-CON(R<sub>60</sub>)-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>NC(O)-; -O-; o -S-; y

10 R<sub>60</sub> R<sub>61</sub> y q son definidos como en la fórmula (1)..

Se prefiere una composición, en donde D<sub>1</sub> es un radical de un compuesto heterocíclico aromático catiónico sustituido o no sustituido de las fórmulas

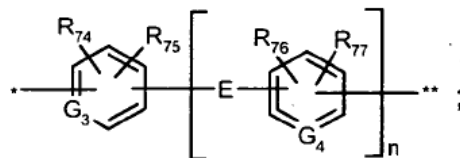
Preferiblemente, D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> independientemente uno de otro son un radical de fórmula



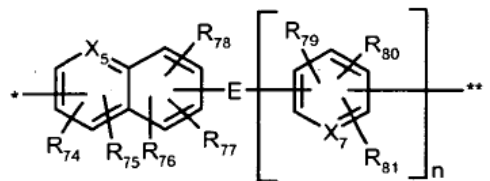
15 en donde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Q<sub>1</sub> y T<sub>1</sub> independientemente uno de otro son definidos como en la fórmula (1).

T<sub>1</sub> es preferiblemente un radical bivalente de las fórmulas



o



en donde

el asterisco \* indica el enlace a Q<sub>1</sub>;

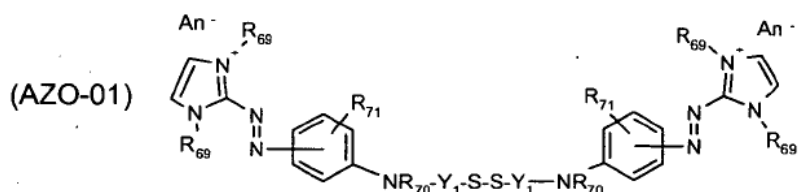
el asterisco \*\* indica el enlace a D<sub>1</sub>; y

- 5 los ciclos heteroaromáticos de estos radicales pueden ser interrumpidos por uno o más de un -O-,  
-S-, -(SO<sub>2</sub>)-, -C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquileo o -(NR<sub>82</sub>)-;

- 10 son independientemente uno de otro hidrógeno; halógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo, el cual es saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, o interrumpido o no interrumpido con heteroátomos; un radical de fenilo, el cual es sustituido o no sustituido; un radical ácido carboxílico; un radical ácido sulfónico; hidroxilo; nitrilo; C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>alcoxi, (poli)-hidroxilo-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi; halógeno; SO<sub>2</sub>NR<sub>33</sub>R<sub>34</sub>; SR<sub>83</sub>, NR<sub>83</sub>R<sub>84</sub>; o<sub>83</sub>1; SO<sub>2</sub>; COOR<sub>83</sub>; NR<sub>83</sub>COR<sub>84</sub>; o CONR<sub>83</sub>; y

R<sub>74</sub>, R<sub>75</sub>, R<sub>76</sub>, R<sub>77</sub>, R<sub>78</sub>, R<sub>79</sub>, R<sub>80</sub>, R<sub>81</sub>, R<sub>82</sub> y R<sub>83</sub> y R<sub>84</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> no sustituido o sustituido, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alquenoilo, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil), o -C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril).

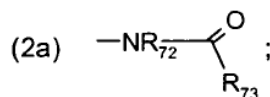
Más preferiblemente, los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



- 15 en donde

R<sub>69</sub>, R<sub>70</sub>, R<sub>72</sub> y R<sub>73</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> no sustituido o sustituido; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alquenoilo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil); C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil-(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril); C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo;

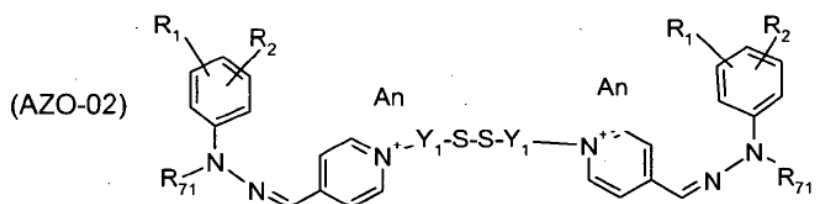
R<sub>71</sub> es hidrógeno; o un radical de fórmula



- 20 An es un anión; y

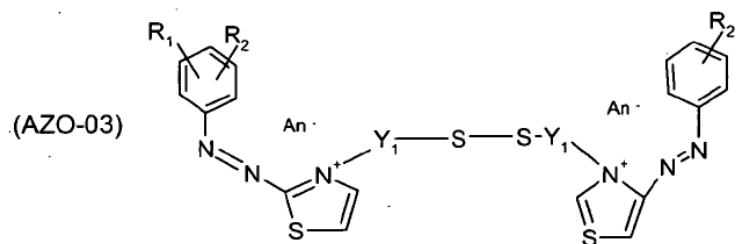
Y<sub>1</sub> se define como en la fórmula (1).

More preferiblemente, los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



en donde

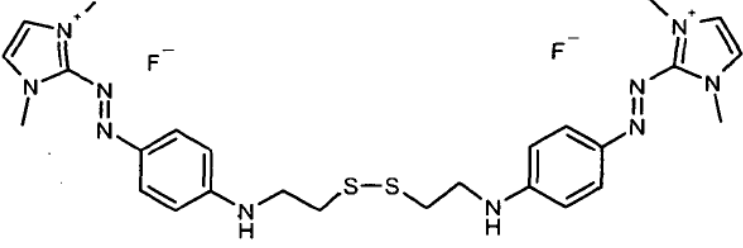
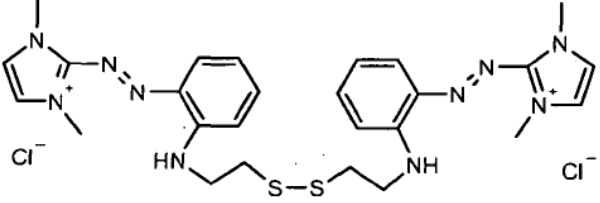
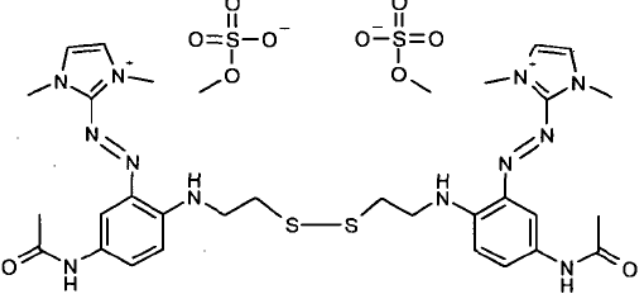
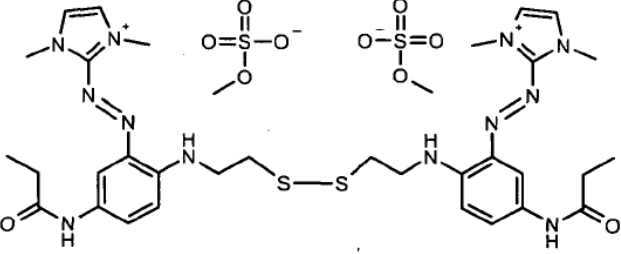
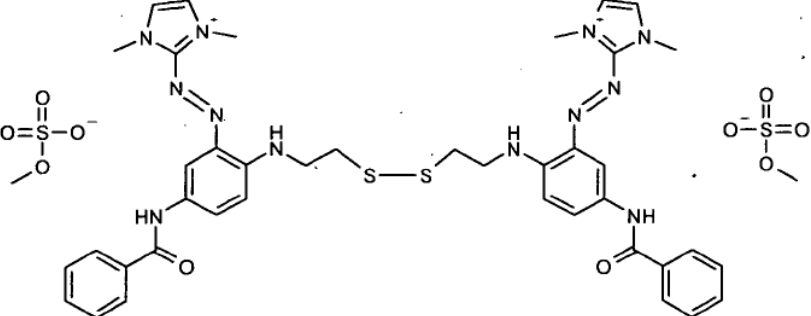
More preferiblemente, los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



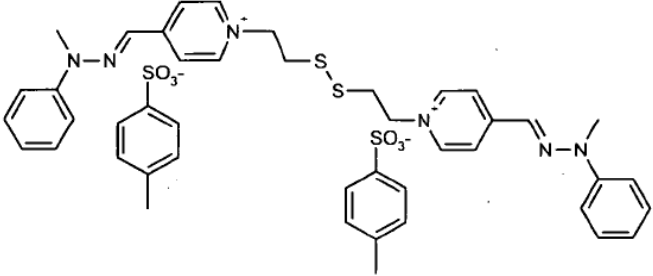
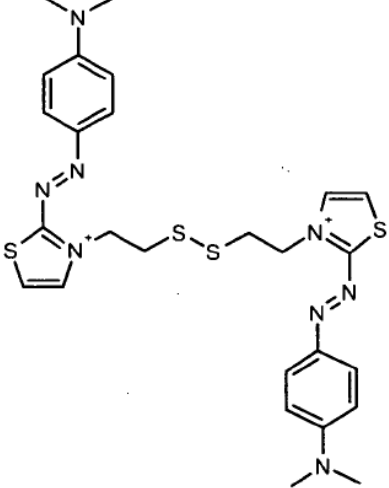
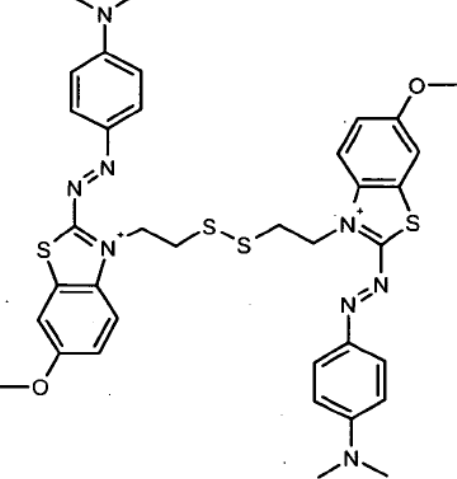
en donde

- 5 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> no sustituido o sustituido; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil-(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril); C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil).

Ejemplos de colorantes de la fórmula (1), en donde D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> seleccionados de los radicales de fórmula (1a1) - (1a7) son:

AZO-04	
AZO-05	
AZO-06	
AZO-07	
AZO-08	

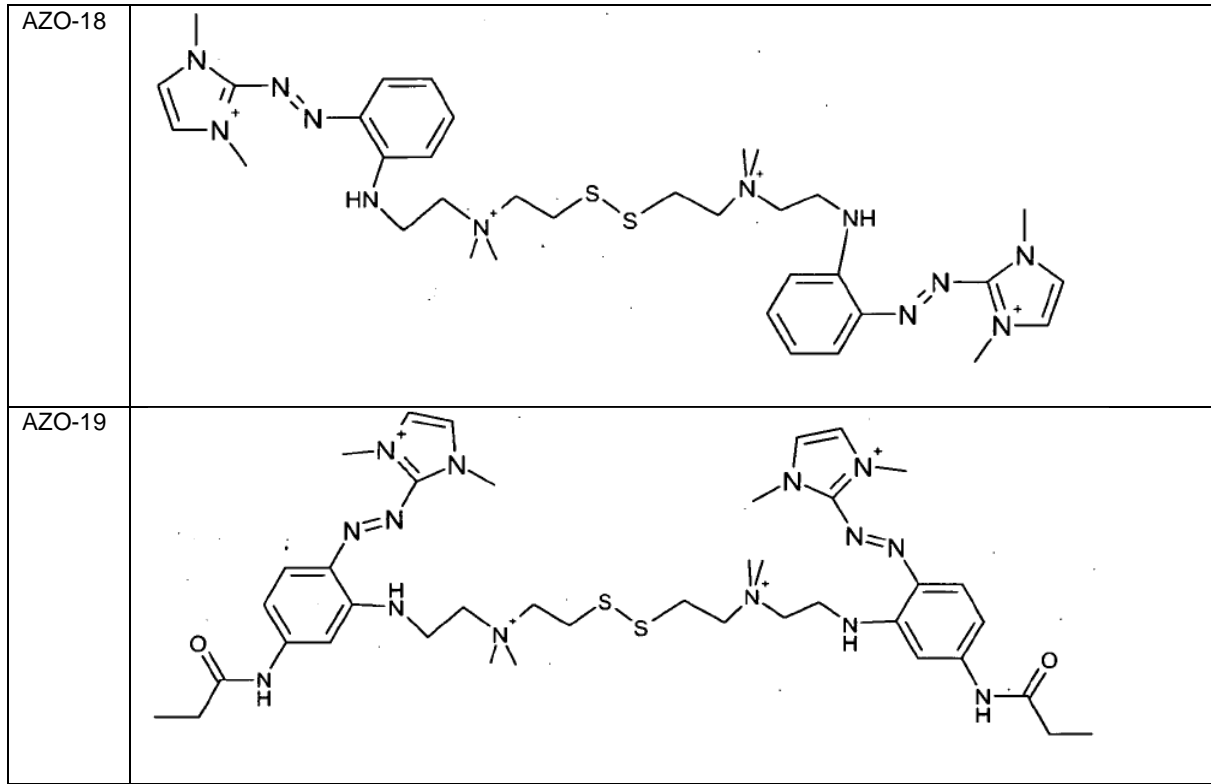
(continuación)

<p>AZO-09</p>	
<p>AZO-10</p>	
<p>AZO-11</p>	

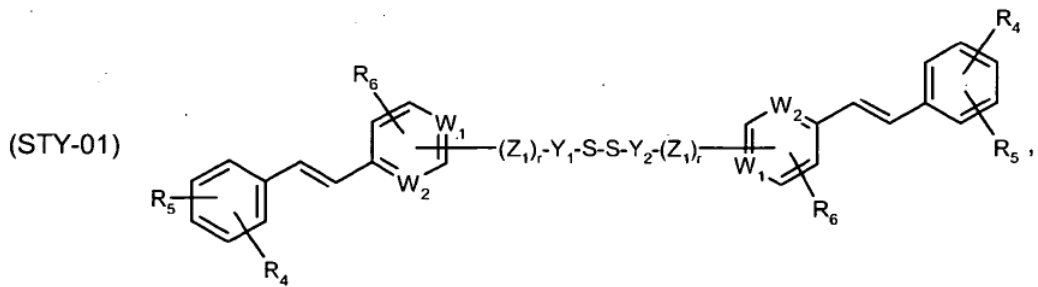
(continuación)

AZO-12	
AZO-13	
AZO-14	
AZO-15	
AZO-16	
AZO-17	

(continuación)



Colorantes adicionales preferidos son seleccionados de los compuestos de fórmula



5

en donde

uno de  $W_1$  o  $W_2$  es  $-N^+$ , el otro es  $-CH$ ; y

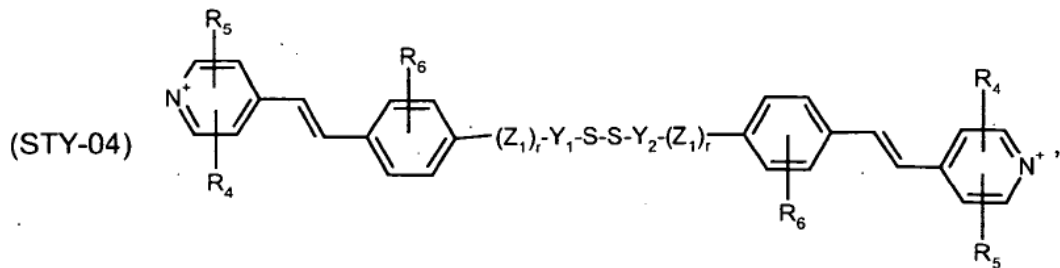
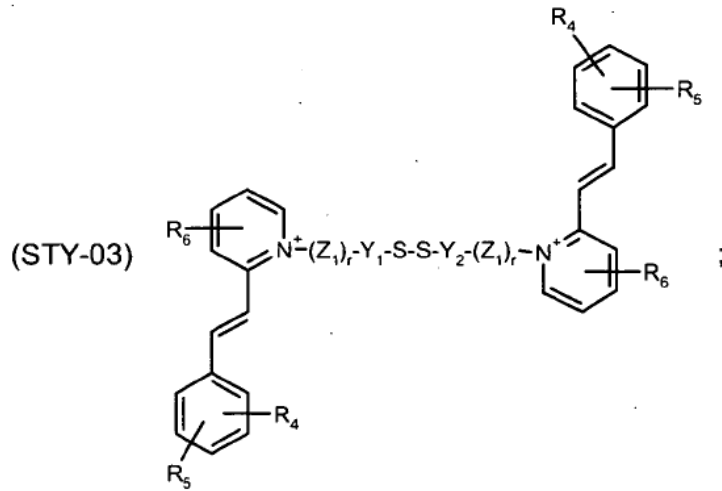
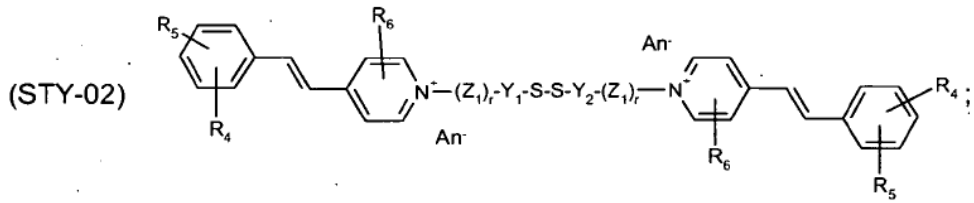
el birradical  $^*-(Z_1)_r-Y_1-S-S-Y_2-(Z_1)_r^*$  está enlazado a  $-N^+$ ; y

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$  y  $r$  son definidos como en la fórmula (1).

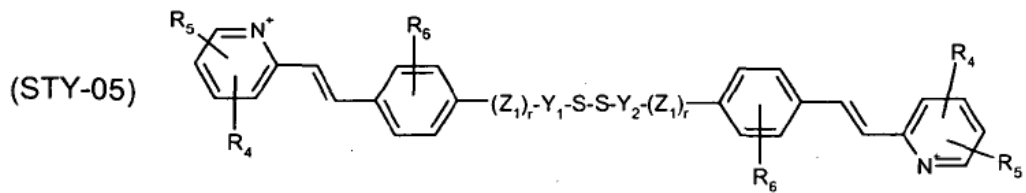
10

También se prefieren colorantes de la fórmula





o



5 en donde

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, Z<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, An y r son definidos como en la fórmula (1).

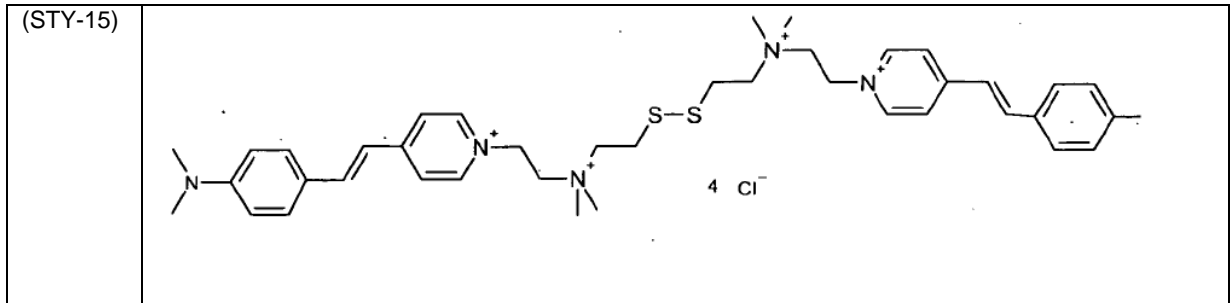
Ejemplos de colorantes de la fórmula (1), en donde D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son seleccionados de los radicales de fórmula (1 b) son:

(STY-06)	
(STY-07)	
(STY-08)	
(STY-09)	
(STY-10)	

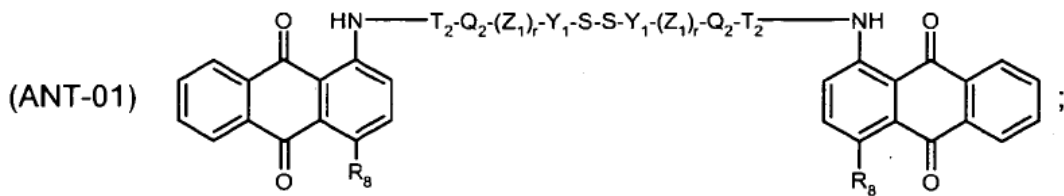
(continuación)

<p>(STY-11)</p>	
<p>(STY-12)</p>	
<p>(STY-13)</p>	
<p>(STY-14)</p>	

(continuación)

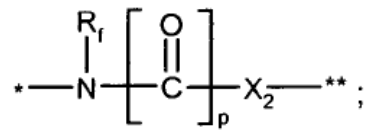


También se prefieren composiciones, en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



5 en donde

T<sub>2</sub> es un radical de fórmula

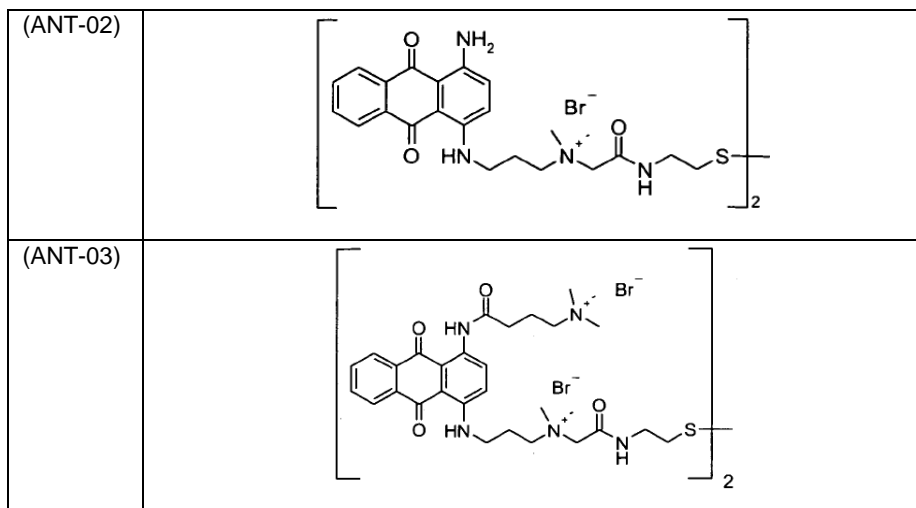


o -O-(X<sub>2</sub>)<sub>s</sub>;

R<sub>8</sub> es hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo; NH<sub>2</sub>; o hidroxi; y

10 R<sub>f</sub>, Q<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, p y r son definidos como en la fórmula (1).

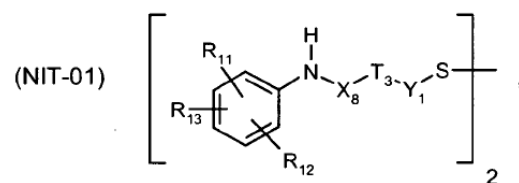
Ejemplos de colorantes de la fórmula (1), en donde D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son seleccionados de los radicales de fórmula (1 c) son:



(continuación)

(ANT-04)	
(ANT-05)	
(ANT-06)	
(ANT-07)	
(ANT-08)	

También se prefieren mezclas, en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



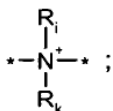
en donde

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; -(CO)-; -C(O)H; -C(O)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; -C(O)OH; -C(O)O-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; NO<sub>2</sub>; NH<sub>2</sub>; o -NH(CO)-CH<sub>3</sub>;

Y<sub>1</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquileo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalquileo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno; o C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquileo);

5 X<sub>8</sub> es el enlace directo; o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquileo;

T<sub>3</sub> es el enlace directo; o



y

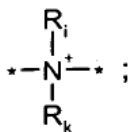
10 R<sub>i</sub> y R<sub>k</sub> cada uno independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril- C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; o C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril).

Lo más preferiblemente se usan compuestos de fórmula (NIT-01), en donde

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; NO<sub>2</sub>; NH<sub>2</sub>; carboxi; -C(O)OH; o -NH(CO)-CH<sub>3</sub>;

Y<sub>1</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquileo;

T<sub>3</sub> es el enlace directo; o

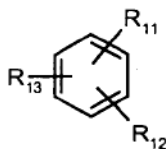


15

y

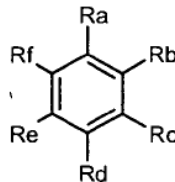
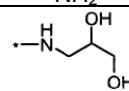
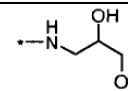
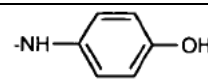
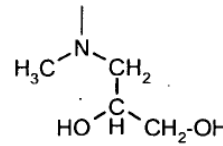
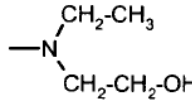
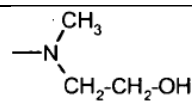
R<sub>i</sub> y R<sub>k</sub> cada uno independientemente uno de otro son hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquil.

Los colorantes de nitrosulfuro (NIT-01) usados en la presente invención son derivados de colorantes nitro, esto es, las unidades estructurales fenilo



20

corresponden a colorantes nitro bien conocidos en la literatura, por ejemplo, los siguientes colorantes nitro que aparecen en el listado a continuación:

					
R <sub>a</sub>	R <sub>b</sub>	R <sub>c</sub>	R <sub>d</sub>	R <sub>e</sub>	R <sub>f</sub>
-O-CH <sub>3</sub>		-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O H		-NO <sub>2</sub>	
-NH <sub>2</sub>	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O H			-NO <sub>2</sub>	
-NHCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>		-CF <sub>3</sub>		
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>		Cl		
-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>		
-NHCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH		-NO <sub>2</sub>			
		Cl	-NH <sub>2</sub>		NO <sub>2</sub>
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>		
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>		NH <sub>2</sub>		
-NO <sub>2</sub>					
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>		-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>		-OCH <sub>2</sub> CH(OH)OH		
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>3</sub>		-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	
-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	-NO <sub>2</sub>		-N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH		
-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	-NO <sub>2</sub>		-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>		
	-NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	-NHCH <sub>3</sub>		
-NHCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>				
-NHCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>				
-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>				

Ejemplos de colorantes de la fórmula (1), en donde D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son un radical de fórmula (1d) se prefieren en la lista a continuación.

(NIT-02)	
(NIT-03)	
(NIT-04)	
(NIT-05)	

Adicionalmente se prefieren mezclas en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula (1), en donde  $D_1$  y  $D_2$  independientemente uno de otro son un radical de fórmula (1e);

$R_{14}$  es  $N+R_{48}R_{49}$ ;

5  $R_{48}$  y  $R_{49}$  independientemente uno de otro son hidrógeno;  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo; o fenil- $C_1$ - $C_4$ alquilo; y

$R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  y  $V_1$  son definidos como en la fórmula (1); o

compuestos de fórmula (1), en donde

$D_1$  y  $D_2$  independientemente uno de otro son un radical de fórmula (1 e);

$R_{15}$  es  $NR_{48}R_{49}$ ; o  $OR_{48}$ ;

10  $R_{48}$  y  $R_{49}$ , independientemente uno de otro son hidrógeno;  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo; o fenil- $C_1$ - $C_4$ alquilo; y

$R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  y  $V_1$  son definidos como en la fórmula (1); o compuestos de fórmula (1), en donde

$D_1$  y  $D_2$  independientemente uno de otro son un radical de fórmula (1e);

$R_{14}$  es  $NR_{46}R_{47}$ ;



R<sub>46</sub> y/o R<sub>47</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; y

R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> y V<sub>1</sub> son definidos como en la fórmula (1); o

compuestos de fórmula (1), en donde

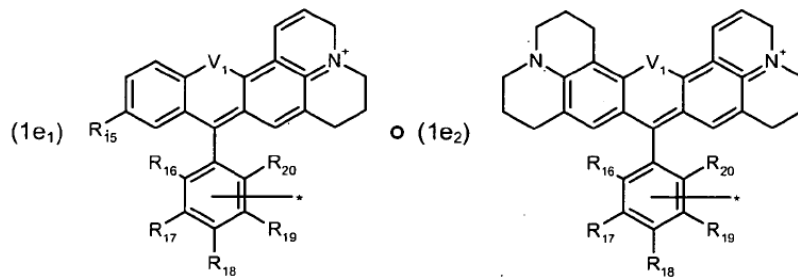
D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> independientemente uno de otro son un radical de fórmula (1e);

5 R<sub>15</sub> es NR<sub>48</sub>R<sub>49</sub>; o OR<sub>48</sub>;

R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub>, independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; y

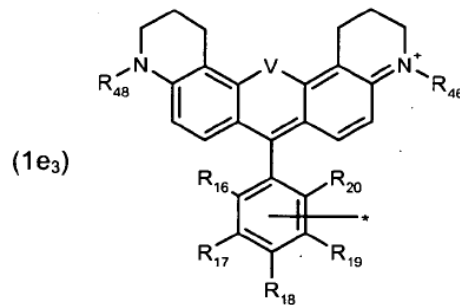
R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> y V<sub>1</sub> son definidos como en la fórmula (1).

Son más preferidas mezclas que comprenden un compuesto de fórmula (1), en donde D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> independientemente uno de otro son un radical de fórmula



10

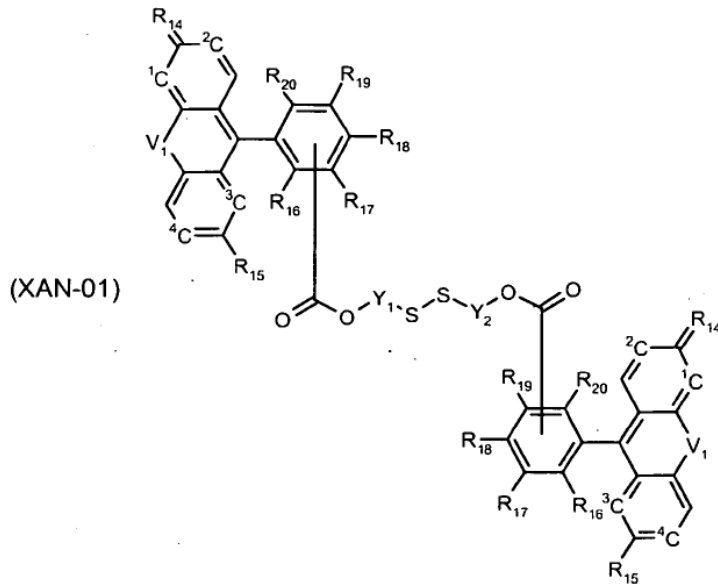
o



en donde

R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>46</sub> y R<sub>48</sub> y V<sub>1</sub> son definidos como en la fórmula (1).

15 Los más preferidos son compuestos de fórmula



en donde

R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> y V<sub>1</sub> son definidos como en la fórmula (1).

Ejemplos de colorantes de la fórmula (1), en donde D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son un radical de fórmula (1e) se prefieren en la lista a continuación.

5

(XAN-02)	
(XAN-03)	
(XAN-04)	

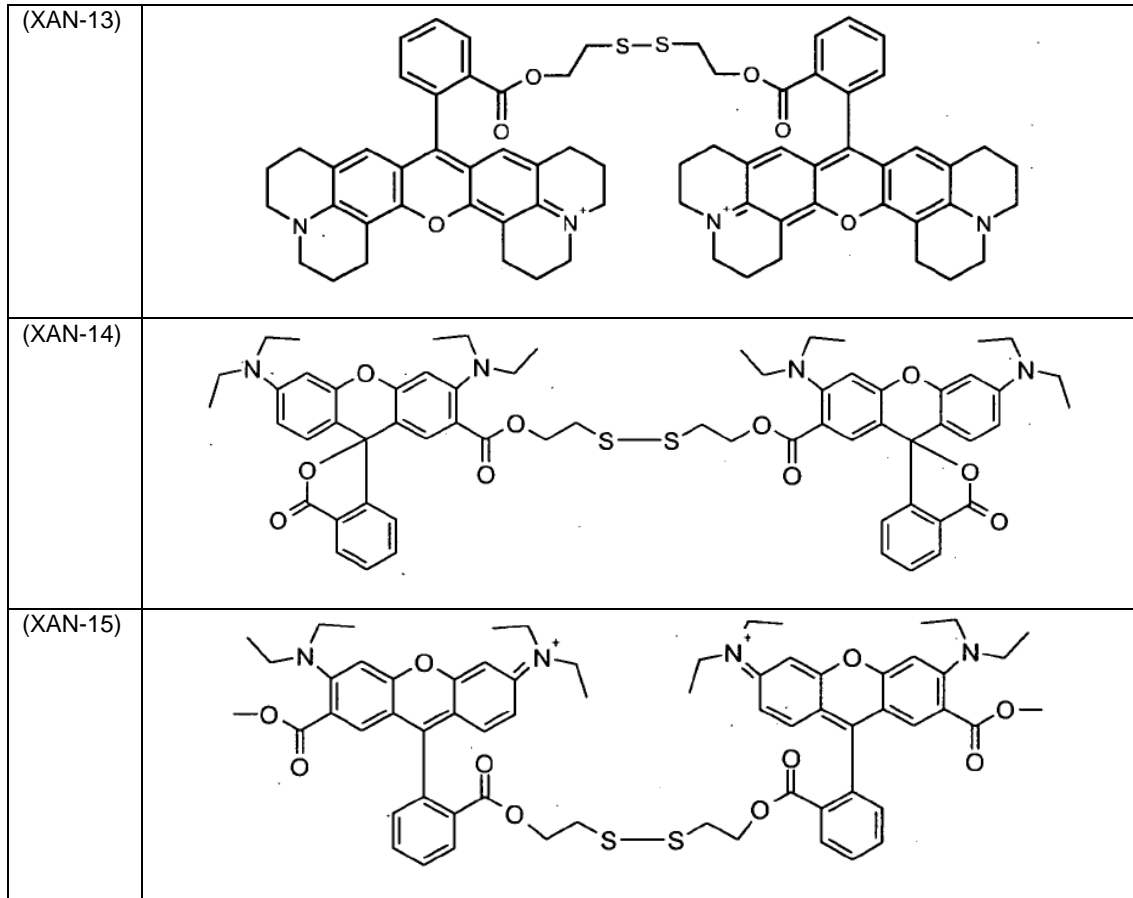
(continuación)

(XAN-05)	
(XAN-06)	
(XAN-07)	
(XAN-08)	

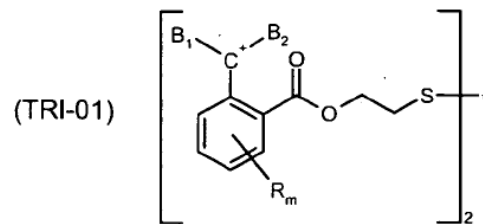
(continuación)

(XAN-09)	
(XAN-10)	
(XAN-11)	
(XAN-12)	

(continuación)



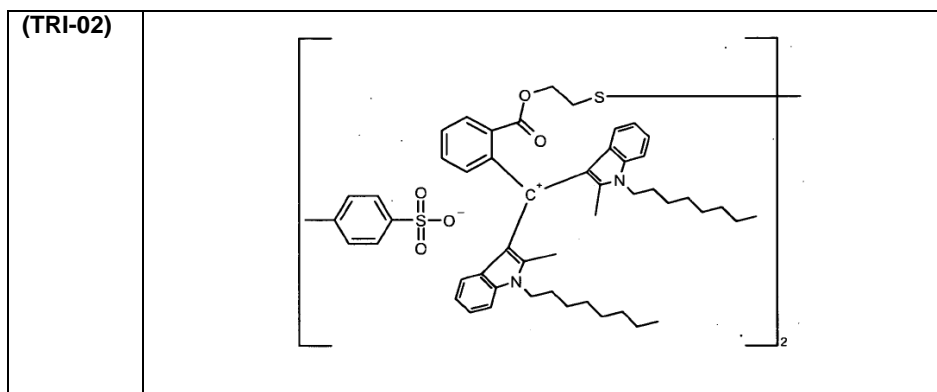
Adicionalmente, se prefieren mezclas que comprenden un colorante de fórmula



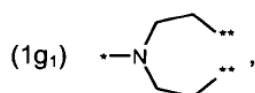
5 en donde

$R_m$  es  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo,  $C_1$ - $C_{12}$ alcoxi, fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o el radical  $-NR_nR_o$  o  $-OR_n$ ; y  $R_n$ ,  $R_o$ ,  $B_1$  y  $B_2$  son definidos como en la fórmula (1).

Ejemplos de colorantes de la fórmula (1), en donde  $D_1$  y  $D_2$  son un radical de fórmula (1f) se prefieren en la lista a continuación.



Adicionalmente, se prefieren mezclas que comprenden un colorante de fórmula (1), en donde  $D_1$  y  $D_2$  independientemente uno de otro son un radical de fórmula (1g), en donde  $R_{23}$  y  $R_{24}$  y  $R_{25}$  y  $R_{26}$  junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman anillo de piperidina de fórmula

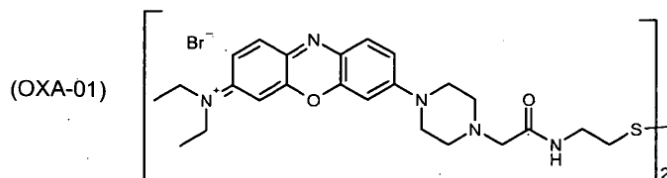


5

en donde

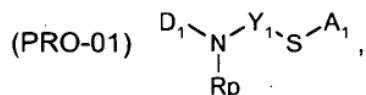
el asterisco(\*) está dirigido a  $Z_1$  o  $Z_2$  respectivamente; y

los asteriscos (\*\*) son dirigidos al átomo de nitrógeno enlazante de  $R_{23}/R_{24}$  o  $R_{25}/R_{26}$  respectivamente.



10 Ejemplos de colorantes de la fórmula (1), en donde  $D_1$  y  $D_2$  son un radical de fórmula (1g) se prefieren en la lista a continuación son:

Adicionalmente, se prefieren fórmulas, los cuales comprenden un colorante de fórmula

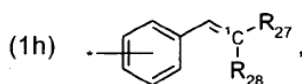


en donde

15  $R_p$  es hidrógeno;  $-C_1-C_{12}$ alquilo; o fenil- $C_1-C_4$ alquilo;

$Y_1$  es  $C_1-C_{12}$ alquilenilo;  $C_2-C_{12}$ alquenilenilo;  $C_5-C_{10}$ cicloalquilenilo;  $C_5-C_{10}$ arilenilo; o  $C_5-C_{10}$ arilenilo- $C_1-C_{10}$ alquilenilo;

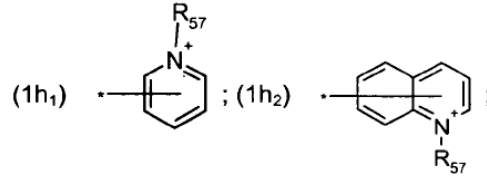
$D_1$  es el residuo de un colorante orgánico que corresponde a la fórmula



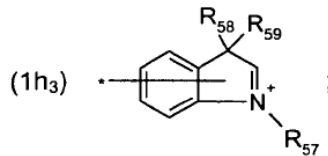
en donde

R<sub>27</sub> es hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo;

R<sub>28</sub> es un radical de fórmula



o

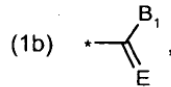


5

o R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> 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

R<sub>57</sub>, R<sub>58</sub> y R<sub>59</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno, o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo;

A<sub>1</sub> es H; o un grupo tioéster de fórmula



10

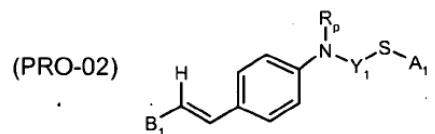
en donde

E es O; S; o N-R<sub>a</sub>;

B<sub>1</sub> es -OR<sub>b</sub>; -NR<sub>b</sub>R<sub>c</sub>; o -SR<sub>b</sub>; y

R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub>, independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>arilo; o C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquil.

15 Se prefieren compuestos de fórmula

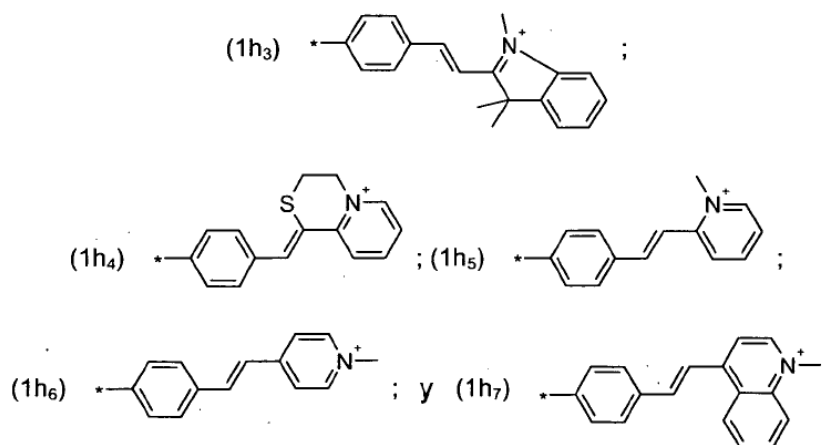


en donde

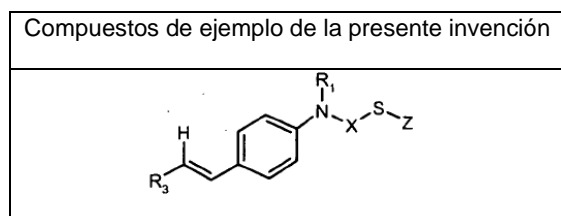
A<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>, R<sub>p</sub> y B<sub>1</sub> son definidos como en la fórmula (PRO-01).

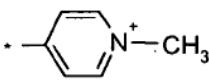
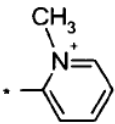
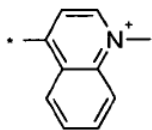
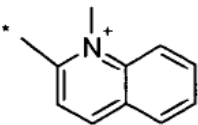
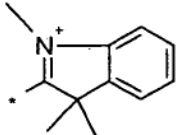
Se prefieren colorantes de fórmula (PRO-01), en donde

20 D<sub>1</sub> se selecciona de los radicales de las fórmulas



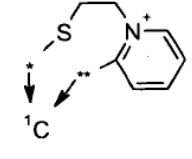
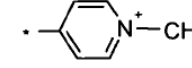
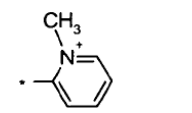
Ejemplos de compuestos de la presente invención se representan en la Tabla a continuación:



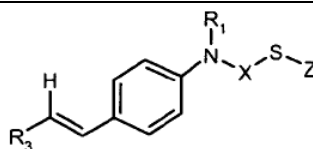
Compuesto de fórmula	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	X	Z
(PRO-03)		H CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)H -(CO)CH <sub>3</sub> - (CO)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
(PRO-04)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)H -(CO)CH <sub>3</sub>
(PRO-05)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)H -(CO)CH <sub>3</sub>
(PRO-06)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)H (CO)CH <sub>3</sub> -
(PRO-07)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)H (CO)CH <sub>3</sub> -

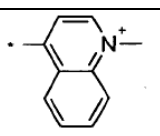
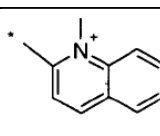
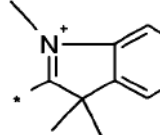
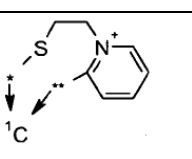
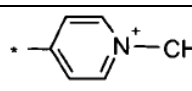


(continuación)

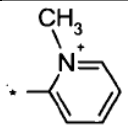
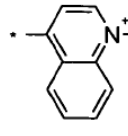
(PRO-08)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)H (CO)CH <sub>3</sub>	-
(PRO-09)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)H (CS)CH <sub>3</sub>	-
(PRO-10)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)H (CS)CH <sub>3</sub>	-

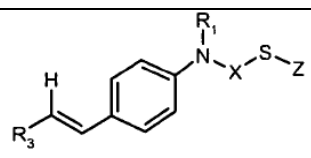
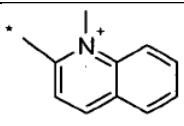
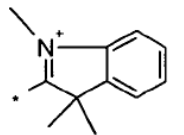
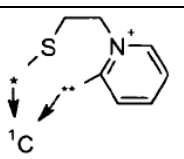
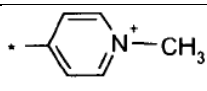
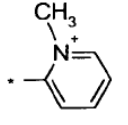
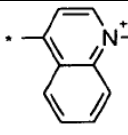
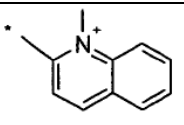
Compuestos de ejemplo de la presente invención



<u>Compuesto de fórmula</u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>X</u>	<u>Z</u>	
(PRO-11)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)H -(CS)CH <sub>3</sub>	-
(PRO-12)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)H -(CS)CH <sub>3</sub>	-
(PRO-13)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)H -(CS)CH <sub>3</sub>	-
(PRO-14)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)H (CS)CH <sub>3</sub>	-
(PRO-15)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-

(continuación)

(PRO-16)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-17)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Compuestos de ejemplo de la presente invención				
				
<u>Compuesto de fórmula</u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>X</u>	<u>Z</u>
(PRO-18)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-19)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-20)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-21)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-22)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-23)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-24)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

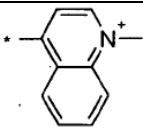
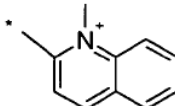
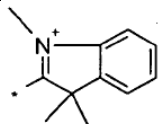
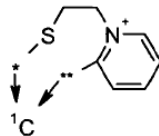
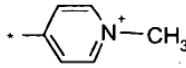
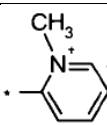
Compuestos de ejemplo de la presente invención				
Compuesto de fórmula	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	X	Z
(PRO-25)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-26)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-27)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-28)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-29)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-30)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-31)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

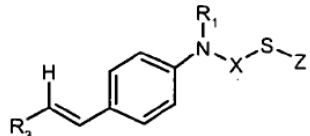
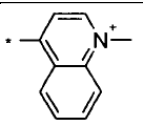
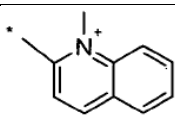
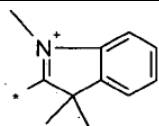
Compuestos de ejemplo de la presente invención				
Compuesto de fórmula	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	X	Z
(PRO-32)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(PRO-33)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	
(PRO-34)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	
(PRO-35)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	
(PRO-36)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	
(PRO-37)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	
(PRO-38)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	

Compuestos de ejemplo de la presente invención				
Compuesto de fórmula	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	X	Z
(PRO-39)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*-C≡N
(PRO-40)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*-C≡N
(PRO-41)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*-C≡N
(PRO-42)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*-C≡N
(PRO-43)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*-C≡N
(PRO-44)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*-C≡N
(PRO-45)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

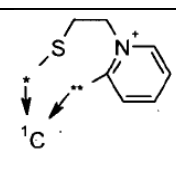
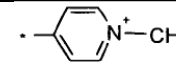
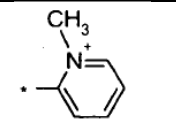
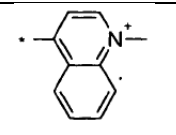
Compuestos de ejemplo de la presente invención				
Compuesto de fórmula	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	X	Z
(PRO-46)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)O-CH <sub>3</sub>

(continuación)

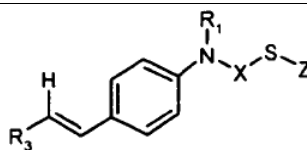
Compuesto de fórmula	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	X	Z
(PRO-47)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)O-CH <sub>3</sub>
(PRO-48)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)O-CH <sub>3</sub>
(PRO-49)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)O-CH <sub>3</sub>
(PRO-50)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CO)O-CH <sub>3</sub>
(PRO-51)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)O-CH <sub>3</sub>
(PRO-52)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)O-CH <sub>3</sub>

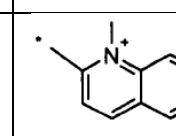
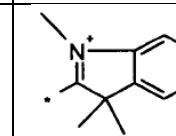
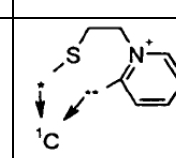
Compuestos de ejemplo de la presente invención				
				
Compuesto de fórmula	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	X	Z
(PRO-53)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)O-CH <sub>3</sub>
(PRO-54)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)O-CH <sub>3</sub>
(PRO-55)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)O-CH <sub>3</sub>

(continuación)

Compuesto de fórmula	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	X	Z
(PRO-56)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)O-CH <sub>3</sub>
(PRO-57)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(PRO-58)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)S-CH <sub>3</sub>
(PRO-59)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)S-CH <sub>3</sub>

Compuestos de ejemplo de la presente invención



Compuesto de fórmula	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	X	Z
(PRO-60)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)S-CH <sub>3</sub>
(PRO-61)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)S-CH <sub>3</sub>
(PRO-62)		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(CS)S-CH <sub>3</sub>

Todos los compuestos de la presente invención mencionados anteriormente pueden existir como hidratos o solvatos.

- 5 La mezcla de colorantes de acuerdo con la invención es adecuada para tinción de materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nailon, y preferiblemente cabello humano. Los colorantes obtenidos se distinguen por la profundidad de sus matices y sus buenas propiedades de resistencia por ejemplo al lavado, resistencia a la luz, champú y frotamiento. Las estabilidades, en particular la estabilidad en almacenamiento de los colorantes y los colorantes en formulaciones de acuerdo con la invención son excelentes.
- 10

En general, los agentes de tinción de cabello sobre base sintética pueden clasificarse en tres grupos:

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

La multiplicidad de matices de los colorantes puede incrementarse por combinación con otros colorantes.

5 Por lo tanto la mezcla de colorantes de la presente invención puede combinarse con colorantes de la misma u otras clases de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes por oxidación; las combinaciones de precursores de colorantes de un compuesto de acoplamiento así como con un compuesto diazotizado, o de un compuesto diazotizado cubierto; y/o colorantes catiónicos reactivos.

10 Los colorantes directos son de origen natural o pueden prepararse sintéticamente. Son colorantes no cargados, catiónicos o aniónicos tales como colorantes ácidos.

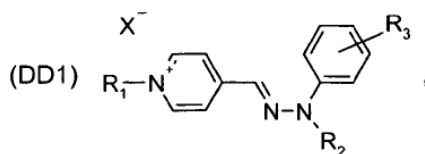
La mezcla de colorantes puede ser utilizada en combinación con al menos un colorante directo individual diferente de los colorantes de fórmula (1).

15 Los colorantes directos no requieren la adición de agentes oxidantes para desarrollar su efecto colorante. De acuerdo con lo anterior, los resultados de tinción son menos permanentes que los obtenidos con composiciones colorantes permanentes. Los colorantes directos por lo tanto se utilizan preferiblemente para tinciones de cabello semipermanentes.

20 Ejemplos de colorantes directos se describen en "Dermatology", editada por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicada por The European Commission, obtenible en disquete de la 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 la mezcla de colorantes de la presente invención, especialmente para tinción semipermanentes, son: 2-amino-3-nitrofenol, 2-amino-4-hidroxietilamino-anisól sulfato, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxietileno-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxietil-picrámico, 2,6- diamino-3-((piridina-3il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilánilina, 3-metilamino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilenoamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetrahidroquinoxalina, 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxietilamino-2-nitrobenceno clorhidrato, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxietil-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxipropilamina-3-nitrofenol, hidroxiantrilaminopropilmetilo morfolino metosulfato, 4-nitrofenil-aminoetilurea, 6-nitro-p-toluidina, Acid blue 62, Acid blue 9, Acid red 35, Acid red 87 (Eosin), Acid violet 43, Acid 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, hidroxietil-2-nitrop-toluidina, N,N-Bis-(2-Hidroxietil)-2-nitro-p-fenilendiamina, HC Violet BS, Picramic Acid, Solvent Green 7.

40 Adicionalmente, mezclas de colorantes de la presente invención pueden combinarse con al menos un colorante azo catiónico, por ejemplo los compuestos divulgados en GB-A-2 319 776 así como los colorantes de oxazina descritos en DE-A-299 12 327 y mezclas de los mismos con los otros colorantes directos mencionados allí, y aún más preferidos con colorantes catiónicos tales como Basic yellow 87, Basic Naranja 31 o Basic red 51, o con colorantes catiónicos descritos en WO 01/66646, especialmente el ejemplo 4, o con colorantes catiónicos descritos en WO 02/31056, especialmente el ejemplo 6 (compuesto de fórmula 106); o el colorante catiónico de fórmula (3) tal como se describe en EP-A-714,954 o con un colorante catiónico amarillo de fórmula



45 en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente del otro a C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alquilo; o un bencilo no sustituido o sustituido;



R<sub>3</sub> es hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alquilo; C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alcoxi; cianuro; o haluro; preferiblemente hidrógeno; y

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

R<sub>1</sub> es metilo; R<sub>2</sub> es bencilo; R<sub>3</sub> es hidrógeno; y X- es un anión; o en donde

R<sub>1</sub> es bencilo; R<sub>2</sub> es bencilo; R<sub>3</sub> es hidrógeno; y X- es un anión; o en donde

5 R<sub>1</sub> es bencilo; R<sub>2</sub> es metilo; R<sub>3</sub> es hidrógeno; y X- es un anión.

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

La mezcla de colorantes de la presente invención también puede ser combinada con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes que son conocidos con sus nombres internacionales (Color index), o nombres comerciales.

15 Colorantes ácidos preferidos que son útiles para la combinación con la mezcla de colorantes de la presente invención se describen en la patente de los Estados Unidos 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 utilizados bien sea como componente individual o en cualquier combinación de los mismos.

Las composiciones para tinción de cabello que comprenden un colorante ácido son bien conocidas. Están descritas describen por ejemplo en "Dermatology", Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente en p. 253 y 254.

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

La mezcla de colorantes de la presente invención también puede ser utilizada fácilmente en combinación con colorantes y/o adyuvantes ácidos, por ejemplo

35 - colorantes ácidos y un carbonato de alquilo, tal como se describe en la patente de Estados Unidos 6,248,314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;

- composiciones colorantes para cabello ácidas que comprenden diversas clases de solventes orgánicos representados por alcohol bencílico como un solvente de penetración que tiene buena penetrabilidad en el cabello, tal como lo describe las Solicitudes Abiertas de Patente Japonesa Nos. 210023/1986 y 101841/1995;

40 - composiciones de colorantes para el cabello ácidas que tienen un polímero soluble en agua o similar para prevenir la caída de la composición colorante para cabello, tal como se describe por ejemplo en las Solicitudes de Patente Japonesas Abiertas Nos. 87450/1998, 255540/1997 y 245348/1996;

45 - composiciones de colorantes para cabello ácidas con un polímero soluble en agua de alcoholes aromáticos, carbonatos de alquilo inferiores, o similares tal como se describe en las Solicitudes de Patente Japonesa Abierta No. 53970/1998 y la Patente de Invención Japonesa No. 23911/1973.

La mezcla de colorantes de la presente invención también puede ser combinada con colorantes no cargados, por ejemplo seleccionados del grupo consistente de nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenazinas, fenotiazinas, bispirazolones, derivados de bispirazol aza y metinas.

Adicionalmente, la mezcla de colorantes de la presente invención también puede ser usada en combinación con sistemas colorantes por oxidación.

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

5 Colorantes de oxidación adecuados están descritos por ejemplo en

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

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

10 Compuestos desarrolladores preferidos son por ejemplo aminas aromáticas primarias, las cuales están sustituidas en la posición para- u orto- con un residuo sustituido o no sustituido de hidroxilo o amino, o derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, o aldehídos insaturados tales como los descritos 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 tal como se describen 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.

15 Adicionalmente, pueden usarse los compuestos desarrolladores en su forma de sal de adición ácida compatible fisiológica, tales como clorhidrato o sulfato. Compuestos desarrolladores, los cuales también tienen radicales OH aromáticos son también adecuados en su forma de sal junto con una base, tal como los fenolatos de metales alcalinos.

Compuestos desarrolladores preferidos son divulgados en DE 19959479, p. 2, l. 8 - 29.

20 Compuestos desarrolladores más preferidos son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m- o-aminofenol, N,Nbis-(2-hidroxi-etil)-p-fenilendiamina sulfato, 2-amino-4-hidroxi-etilaminoaniisol sulfato, hidroxietil-3,4-metilenodioxianilina, 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-hidroxi-etil)-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.

Compuestos de acoplamiento preferidos son derivados de m-fenilendiamina, naftol, resorcina y derivados de resorcina, pirazolona y derivados de m-aminofenol, y lo más preferiblemente los compuestos de acoplamiento divulgados en DE 19959479, p.1, l. 33 a p. 3, l. 11.

30 La mezcla de colorantes de la presente invención también puede ser utilizada junto con aldehídos insaturados tal como se divulga en DE 19 717 224 (p. 2, l. 50 a l. 66 y en p. 3 l. 8 a l. 12) los cuales pueden ser utilizados como colorantes directos o, alternativamente junto con precursores de colorantes por oxidación.

Preferidos adicionalmente para una combinación con la mezcla de colorantes de la presente invención son los siguientes precursores de colorantes por oxidación:

35 - La combinación desarrollador/acoplamiento 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para definir matices rojos;

- p-toluenodiamina y 4-amino-2-hidroxitolueno para definir matices azul-violeta;

- p-toluenodiamina y 2-amino-4-hidroxietilaminoaniisol para definir matices azules;

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

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

- p-toluenodiamina y resorcina para definir matices pardo-verdosos;

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

- p-toluenodiamina y 2-metilresorcina para definir matices pardo-dorado.

45 Adicionalmente, los compuestos autooxidizables pueden utilizarse en combinación con la mezcla de colorantes de acuerdo con la presente invención.

Los compuestos autooxidizables son compuestos aromáticos con más de dos sustituyentes en el anillo aromático, los cuales tienen un potencial rédox muy bajo y por lo tanto pueden ser oxidados con exposición al aire. Los colorantes obtenidos con estos compuestos son muy estables y resistentes al champú.

5 Los compuestos autooxidizables son por ejemplo benceno, indol o indolina, especialmente derivados de 5,6-dihidroxiindol o 5,6-dihidroxiindolina tal 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, tercer párrafo.

Derivados de benceno autooxidizables preferidos son 1,2,4-trihidroxibenceno, 1-metil-2,4,5-trihidroxibenceno, 2,4-diamnio-6-metilfenol, 2-amino-4-metilaminofenol, 2,5-diamino-4-metil-fenol, 2,6-diamino-4-dietilaminofenol, 2,6-diamino-1,4-dihidroxibenceno, y las sales de estos compuestos, las cuales son accesibles con ácidos.

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

15 La mezcla de colorantes de la presente invención también puede ser utilizada en combinación con colorantes de origen natural, tales como henna roja, henna neutra, henna negra, flores de manzanilla, madera de sándalo, té negro, corteza de Rhamnus frangula, salvia, madera de Campeche, raíz de rubia, catechu, sedre y raíz de alkanet. Tales colorantes están descritos, por ejemplo, en EPA-404 868, especialmente en p. 3, l. 55 a p. 4, l. 9.

Adicionalmente, la mezcla de colorantes de la presente invención puede ser usada en combinación con compuestos diazotizados cubiertos.

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

Colorantes preferidos adicionales o combinaciones de colorantes que son útiles para la combinación con mezclas de colorantes de la presente invención se describen en

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

(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. 227 - col. 3, l. 20, y preferiblemente los compuestos como se prepara en los ejemplos 1 a 4 (col. 10, l.42 a col. 13, l. 37; formulaciones col. 13, l. 38 a col. 15, l. 8;

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

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

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

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

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

(DC-08): FR-2788432, en donde se divulgan combinaciones de colorantes catiónicos con Arianors, especialmente p. 53, l. 1 a p. 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 un Basic yellow 57, y/o al menos un Basic blue 99; o combinaciones de colorantes aniónicos y/o por oxidación, especialmente p. 2, l. 16 a p. 3, l. 16; formulaciones para colorantes en p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23;

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

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

5 (DC-11): US 6,190,421 en donde se divulgan mezclas extemporáneas de la composición (A) que contiene uno o más precursores del colorante de oxidación y opcionalmente uno o más acopladores, de una composición (B), en forma de polvo, que contiene uno o más colorantes directos (col. 5, l. 40 - col. 7, l. 14), dispersos opcionalmente en un excipiente pulverulento orgánico 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;

10 (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 2-electrón oxidorreductasa en presencia de al menos un donante para dicha enzima, especialmente col: 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulaciones para colorantes en col. 2, l. 16 a col. 25, l. 55, se describe un dispositivo de tinción multicompartmentos en col. 26, l. 13 - 24;

15 (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 y colorantes catiónicos directos de nitrobenzeno; en p. 2, l. 1 a p. 7, l. 9, y p. 39, l. 1 a p. 40 l. 11, preferiblemente p. 8, l. 12 a p. 25 l. 6, p. 26, l. 7 a p. 30, l. 15; p. 1, l. 25 a p. 8, l. 5, p. 30, l. 17 a p. 34 l. 25, p. 8, l. 12 a p. 25 l. 6, p. 35, l. 21 a 27, especialmente en p. 36, l. 1 a p. 37;

20 (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 p. 2, l. 19 a p. 26, l. 4, y colorantes autooxidables, como los divulgados especialmente en p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15; formulaciones para colorantes especialmente en p. 34, l. 5 a p. 35, l. 18;

25 (DC-15): EP 850 636, en donde se divulgan composiciones colorantes 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 p. 7, l. 52, formulaciones para colorantes p. 19, l. 50 - p. 22, l. 12;

30 (DC-16): EP-A-850 637, en donde se divulgan composiciones colorantes por oxidación que comprenden al menos una base de oxidación seleccionada de para-fenilendiaminas 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 los mismos, y al menos un colorante directo catiónico, y al menos un agente oxidante, especialmente p. 6, l. 50 a p. 8, l. 44; formulaciones para colorantes p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;

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

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

40 En las combinaciones de colorantes divulgadas en las referencias (DC-01 - DC-18) anteriores, la mezcla de colorantes de la presente invención puede agregarse a las combinaciones de colorantes o formulaciones para tinción o pueden ser reemplazadas con la mezcla de colorantes de la presente invención.

La presente invención también se relaciona con formulaciones que son útiles para la tinción de materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y lo más preferiblemente cabello humano, que comprende mezclas de colorantes de la presente invención.

45 Las formulaciones comprenden al menos 2 colorantes tal como se definen en la fórmula (1). De acuerdo con los resultados de color deseados las mezclas pueden comprender 3, 4, 5 o más de 5 colorantes de la fórmula (1).

Preferiblemente, la mezcla de colorantes de la presente invención incorpora en la composición para tratar material orgánico, preferiblemente para tinción en cantidades de 0.001 a 5% en peso (de aquí en adelante indicado solamente por "%"), particularmente 0.005 - 4%, más particularmente 0.2 - 3%, con base en el peso total de la composición.

50 Las formulaciones pueden ser aplicadas en la fibra que contiene queratina, preferiblemente cabello humano en diferentes formas técnicas.

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

Habitualmente las composiciones colorantes son aplicadas a la fibra que contiene queratina en una cantidad de 50 a 100 gramos.

- 5 Formas preferidas de formulaciones son composiciones listas para el uso o dispositivos de colorantes con multicompartimentos o "kits" o cualquiera de los sistemas de empaque con compartimentos múltiples que poseen compartimentos como se describen por ejemplo en US 6,190,421, col 2, l. 16 a 31.

El valor de pH de las composiciones de tinción listas para el uso va usualmente de 2 a 11, preferiblemente de 5 a 10.

- 10 Preferiblemente las composiciones para tinción, que no son estables a la reducción, se preparan con composiciones libres de agentes oxidantes justo antes del proceso de tinción.

Una realización preferida de la presente invención se relaciona con la formulación de colorantes, en donde la mezcla de colorantes de la presente invención está en forma pulverizada.

Las formulaciones en polvo se usan preferiblemente si hay problemas de estabilidad y/o solubilidad como se describen por ejemplo 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 adecuadas para tratamiento de cabello son preparaciones para el tratamiento de cabello, por ejemplo preparaciones para lavado de cabello en la forma de champús y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo, preparaciones para pretratamientos o productos que se dejan en el cabello tales como aspersiones, cremas, geles, lociones, espumas y aceites, tónicos para el cabello, cremas para peinado, geles para peinado, pomadas, enjuagues para el cabello, paquetes de tratamiento, tratamientos intensivos para el cabello, preparaciones para estructuración del cabello, por ejemplo preparaciones para ondulado del cabello para ondas permanentes (ondas en caliente, ondas moderadas, ondas en frío), preparaciones para alisamiento del cabello, preparaciones líquidas para fijación del cabello, espumas para el cabello, aspersiones para el cabello, preparaciones para decoloración, por ejemplo soluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclaradores, cremas decolorantes, polvos decolorantes, pastas o aceites decolorantes, colorantes para el cabello temporales, semipermanentes o permanentes, preparaciones que contienen colorantes autooxidantes, o colorantes naturales para el cabello, tales como henna o manzanilla.

- 20 Para uso en cabello humano, las composiciones colorantes de la presente invención pueden incorporarse usualmente en un vehículo cosmético acuoso. Vehículos cosméticos acuosos adecuados incluyen por ejemplo emulsiones y todas clase de microemulsiones W/O, O/W, O/W/O, W/O/W o PIT, cremas, aspersiones, emulsiones, geles, polvos y también soluciones de espumado que contienen surfactantes, por ejemplo, champús u otras preparaciones, que son adecuados para uso sobre fibras que contienen queratina. Tales formas de uso están descritas en detalle en Research Disclosure 42448 (Agosto de 1999). Si es necesario, también es posible incorporar las composiciones colorantes en vehículos anhidros como los descritos, por ejemplo, en US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención también son adecuadas de manera excelente para el método de tinción descrito en DE-A-3 829 870 utilizando un peine colorante o un cepillo colorante.

- 30 Los constituyentes de los vehículos acuosos están presentes en las composiciones colorantes de la presente invención en las cantidades habituales, por ejemplo los emulsificantes pueden estar presentes en las composiciones colorantes en concentraciones de 0.5 a 30% en peso y los espesantes en concentraciones de 0.1 a 25% en peso de la composición colorante total.

Vehículos adicionales para composiciones colorantes están descritos por ejemplo en "Dermatology" editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente en p. 243, l. 1 a p. 244, l. 12.

Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

- 45 0.01 a 5% en peso de mezclas de colorantes de la presente invención;  
8% en peso de disodio PEG-laurilcitrato Sulfosuccinato, Sodio Laureth Sulfato;  
20% en peso de cocoanfoacetato de sodio;  
0.5% en peso de metoxi PEG/PPG-7/3 aminopropilo dimeticona;  
0.3% en peso de cloruro de hidroxipropilo guar hidroxipropitrimonio;

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

0.5% en peso de PEG-150 diestearato

2.2% en peso de ácido cítrico;

perfume, conservantes; y

5 agua hasta 100%.

La mezcla de colorantes de la presente invención puede ser almacenada en una preparación desde líquida hasta en forma de pasta (acuosa o no acuosa) o en la forma de un polvo seco.

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

10 Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención pueden comprender ingredientes activos, aditivos o adyuvantes conocidos para tales preparaciones, tales como surfactantes, solventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizadores a la luz.

Los siguientes adyuvantes se utilizan preferiblemente en las composiciones de tinción del cabello de la presente invención:

15 - polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de polivinil pirrolidona y vinil pirrolidona/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, tales como los disponibles comercialmente bajo el nombre Merquat® 280 y el uso de los mismos en la tinción del cabello tal como se describe, por ejemplo, en DE-A-4 421 031, especialmente p. 2, l. 20 a 49, o EP-A 953-334;

- copolímeros de acrilamida/dimetildialilamonio, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizados con sulfato de dietilo/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolinio;

- alcohol polivinílico cuaternizado:

25 - polímeros zwitteriónicos y anfotéricos, tales como copolímeros de cloruro de acrilamido-propiltrimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de tert-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxiopropilo;

30 - polímeros aniónicos tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos entrecruzados, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de metil vinil éter/anhídrido maleico y ácido acrílico/acrilato de etilo/N-tert-butil acrilamida;

- espesantes tales como agar, goma guar, alginatos, goma de xantano, goma arábiga, goma de karaya, harina de algarroba, gomas 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;

35 - agentes estructurantes, tales como glucosa y ácido maleico;

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

40 - hidrolizados de proteína, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína de leche, proteína de soja e hidrolizados de proteína de suero, productos de condensación de los mismos con ácidos grasos y también hidrolizados de proteínas cuaternizados;

- aceites de perfume, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas,

- solubilizantes, tales como etanol, isopropanol, etilén glicol, propilén glicol, glicerol y dietilén glicol,

45 - ingredientes activos anticaspa, tales como piroctonas, olaminas y Omadina de zinc,

- sustancias para ajustar el valor de pH;

- pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolodioncarboxílicos y sales de los mismos, extractos vegetales y vitaminas;

- colesterol;

5 - estabilizantes ante la luz y absorbentes de UV como aparecen en la lista en la tabla a continuación:

Tabla 1: absorbentes de UV que pueden ser usados en las composiciones colorantes 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-dimetiletíl)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
10	3,3,5-Trimetilo 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-triazina-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-iliden)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
23	2,4-bis[[4-(2-etilhexyloxi)-2-hidroxil]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)	187393-00-6

(continuación)

Tabla 1: absorbentes de UV que pueden ser usados en las composiciones colorantes de la presente invención		
No.	Nombre Químico	CAS No.
24	ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[[1,1-dimetiletil]amino] carbonil]-fenil]amino]1,3,5-triazina-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
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-Propanotriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	ácido bencenoacético, 3,4-dimetoxi-a-oxo-	4732-70-1
34	ácido 2-Propenoic, 2-ciano-3,3-difenil-, etil éster	5232-99-5
35	ácido antranílico, p-ment-3-il éster	134-09-8
36	1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil)-o Uvasorb K2A	2.88254-16-0
37	ácido 2-Hidroxi-4-metoxi benzofenona-5-sulfónico	4065-45-6
38	ácido Alfa-(2-oxoborn-3-iliden)tolueno-4-sulfónico y sus sales	56039-58-8
39	Metilo N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-iliden)metil]anilinio sulfato;	52793-97-2
40	ácido 4-aminobenzoico	150-13-0
41	ácido 2-fenil-1H-bencimidazol-5-sulfónico	27503-81-7
42	3,3'-(1,4-fenilenodimetileno)bis[ácido 7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]heptano-1-metanesulfónico]	90457-82-2
43	ácido 1H-Bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, sal de disodio	180898-37-7
44	ácido bencenosulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-, sal de monosodio	92484-48-5
45	1-Dodecanaminio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino] propil]-N,N-dimetil-, sal con ácido 4-metilbencenosulfónico (1:1)	156679-41-3
46	1-Propanaminio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)-amino]-, cloruro	177190-98-6
47	ácido 1H-Bencimidazol-4,6-disulfónico, 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-, sal de metil sulfato	340964-15-0
49	ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico sal de mono sodio o Disodio fenil dibencimidazol tetrasulfonato o Neoheliopan AP	349580-12-7,



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

Adicionalmente, los absorbentes de UV o combinaciones de los mismos pueden ser utilizados en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención:

- 5 - absorbentes de UV catiónicos de benzotriazol como por ejemplo los descritos en WO 01/36396, especialmente en p. 1, l. 20 a p. 2, l. 24, y se prefiere en p. 3 a 5, y en p. 26 a 37;
- absorbentes de UV catiónicos de benzotriazol en combinación con antioxidantes como los descritos en WO 01/36396, especialmente en p. 11, l. 14 a p. 18;
- 10 - absorbentes de UV en combinación con antioxidantes como se describe en la patente de los Estados Unidos 5 922 310, especialmente en col 2, l. 1 a 3;
- absorbentes de UV en combinación con antioxidantes descritos en la patente de los Estados Unidos 4 786 493 en col 1, 42 a col 2, l. 7, y se prefiere en col 3, 43 a col 5, l. 20;
- combinación de absorbentes de UV como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 5 830 441, especialmente en col 4, l. 53 a 56;
- 15 - combinación de absorbentes de UV como se describe en WO 01/36396, especialmente en p. 11, l. 9 a 13; o
- derivados de triazina como los descritos en WO 98/22447, especialmente en p. 1, l. 23 a p. 2, l. 4, y se prefiere en p. 2, l. 11 a p. 3, l. 15 y lo más preferido en p. 6 a 7, y 12 a 16.

Las preparaciones cosméticas adecuadas pueden contener usualmente 0.05 a 40% en peso, preferiblemente 0.1 a 20% en peso, con base en el peso total de la composición, de uno o más absorbentes de UV;

- 20 - reguladores de consistencia, tales como ésteres de azúcares, ésteres de poliol o éteres de poliol alquilo;
- grasas y ceras, tales como espermaceti, cera de abejas, cera montan, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos;
- alcanolamidas grasas;
- 25 - polietilen glicoles y polipropilen glicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50000, por ejemplo tales como los descritos en EP-A-801 942, especialmente p. 3, l. 44 a 55,
- agentes de complejamiento, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,
- sustancias de hinchamiento y penetración, tales como polioles y éter de poliol, tales como los que aparecen extensamente en lista, por ejemplo, en EPA-962 219, especialmente p. 27, l. 18 a 38, por ejemplo glicerol, propilen glicol, propilen glicol monoetil éter, butil glicol, alcohol bencílico, carbonatos, hidrógeno bicarbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol;
- 30 - opacificantes, tales como látex;
- agentes perlescentes, tales como mono y diestearato de etilen glicol;
- propelentes tales como mezclas propano-butano, N<sub>2</sub>O, dimetil éter, CO<sub>2</sub> y aire;
- 35 - antioxidantes; preferiblemente los antioxidantes fenólicos y compuestos nitroxilo impedidos divulgados en ip.com (IPCOM # 000033153D);
- polímeros que contienen azúcar, tales como los descritos en EP-A-970 687;
- sales cuaternarias de amonio, tales como las descritas en WO 00/10517;
- 40 - agentes inhibidores de bacterias, tales como conservantes que tienen una acción específica contra bacterias gram positivas, tales 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenilo 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 alcohol terpénico farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), el cual está presente en el aceite de flores de lima. El monolaurato de glicerol

también ha demostrado ser un agente bacteriostático. La cantidad de agentes inhibidores de bacteria adicionales presentes es usualmente de 0.1 a 2% en peso, con base en el contenido de sólidos de las preparaciones.

Las composiciones colorantes de acuerdo con la presente invención comprenden en general al menos un surfactante.

- 5 Surfactantes adecuados son surfactantes zwitteriónicos o anfóliticos, o más preferiblemente aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.

10 Surfactantes aniónicos adecuados en las composiciones colorantes de acuerdo con la presente invención incluyen todas las sustancias aniónicas con actividad superficial que son adecuadas para uso en el cuerpo humano. Tales sustancias se caracterizan por un grupo aniónico que imparte solubilidad en agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipofílico que tiene aproximadamente 10 a 22 átomos de carbono. Además también pueden estar presentes en la molécula grupos glicol o poliglicol éter, grupos éster, éter y amida y también grupos hidroxilo. Los siguientes son ejemplos de surfactantes aniónicos adecuados, 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:

- 15 - ácidos grasos lineales que tienen de 10 a 22 átomos de carbono (jabones),  
 - ácidos éter carboxílicos de fórmula  $RO-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ , en la cual R es un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 22 átomos de carbono y,  $x = 0$  o de 1 a 16  
 - acil sarcósidos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,  
 - acil táuridos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,  
 20 - isotionatos de acilo que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,  
 - ésteres sulfosuccínicos de mono y dialquilo que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésteres sulfosuccínicos de monoalquilpolioxietilo que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y de 1 a 6 grupos oxietilo,  
 - sulfonatos de alcano lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,  
 25 - sulfonatos de  $\alpha$ -olefinas lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,  
 - metil ésteres de  $\alpha$ -sulfo ácidos grasos de ácidos grasos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,  
 - sulfatos de alquilo y éter sulfatos de alquil poliglicol de fórmula  $R'-O (CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$ , en la cual R' es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 18 átomos de carbono y  $x' = 0$  o de 1 a 12,  
 - mezclas de hidrosulfonatos con actividad superficial de acuerdo con DE-A-3 725 030;  
 30 - hidroxialquilpolietilen sulfatado y/o hidroxialquilenpropilen glicol éter de acuerdo con DE-A-3 723 354, especialmente p. 4, l. 42 a 62,  
 - sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen de 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,  
 35 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que son productos de adición de aproximadamente 2 a 15 moléculas de óxido de etileno y/o óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono,  
 o  
 - surfactantes aniónicos, tales como los descritos en WO 00/10518, especialmente p. 45, l. 11 a p. 48, l. 3.

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

45 Compuestos con actividad superficial que portan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo  $COO^-$  o  $SO_3^-$  en la molécula son surfactantes zwitteriónicos terminados. Se da preferencia a las así llamadas betaínas, tales como los glicinatos de N-alquil N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo, glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolona que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también

cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilo glicinato. Un surfactante zwitteriónico preferido es la amida de ácido graso derivada conocida por el nombre CTFA de cocoamidopropil betaína.

5 Los surfactantes anfólicicos son compuestos con actividad superficial que, además del grupo  $C_8-C_{18}$ -alquilo 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 anfólicicos adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácido N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N- alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, teniendo cada uno de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Surfactantes anfólicicos que reciben preferencia especial son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato y  $C_{12}-C_{18}$  acilsarcosina.

10 Surfactantes no iónicos adecuados se describen en WO 00/10519, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Surfactantes no iónicos contienen como grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo poliol, un grupo polialquilen glicol éter o una combinación de grupos poliol y poliglicol éter. Tales compuestos son, por ejemplo:

15 - 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 alquilfenoles que tienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,

- mono y di-ésteres de ácidos grasos  $C_{12}-C_{22}$  en productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno con glicerol,

- mono y oligoglicósidos de  $C_8-C_{22}$  alquilo y análogos etoxilados de los mismos,

20 - 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 sorbitano de ácidos grasos,

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

25 Los surfactantes que son productos de adición de óxido de etileno y/o de propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden ser productos que tengan una distribución homóloga "normal" o productos que tienen una distribución homóloga restringida. La distribución homóloga "normal" son mezclas de homólogos obtenidas en la reacción de alcoholes grasos y óxido de alquilen utilizando metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Distribuciones homólogas restringidas, por otro lado, se obtienen cuando, por ejemplo, se utilizan como catalizador hidrotalcitas, sales de metales alcalinos de éteres de ácidos carboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos.

30 Puede ser preferido el uso de productos que contienen distribución homóloga restringida.

Ejemplos de surfactantes catiónicos que pueden ser usados en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a haluros de amonio tales como alquiltrimetilamonio cloruros, dialquildimetilamonio cloruros y trialquilmetilamonio cloruros, por ejemplo cetiltrimetilamonio cloruro, esteariltrimetilamonio cloruro, diestearildimetilamonio cloruro, laurildimetilamonio cloruro, laurildimetilbencilamonio cloruro y tricetilmetilamonio cloruro. Surfactantes catiónicos adicionales que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención son hidrolizados de proteínas cuaternizadas.

40 También son adecuados aceites de silicona catiónicos tales como, por ejemplo, los productos comercialmente disponibles Q<sub>2</sub>-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsión Dow Corning 929 (que comprende una silicona modificada hidroxilamino, 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, como las descritas en WO 00/12057, especialmente p. 45, l. 9 a p. 55, l. 2.

45 Alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácidos grasos, tales como la estearilamidopropildimetilamino obtenible bajo el nombre Tego Amid® 18 son también preferidos como surfactantes en las presentes composiciones colorantes. Se distinguen no solamente por una buena acción acondicionadora sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

Compuestos de éster cuaternarios, así llamados "esterquats", tales como el metilo hidroxialquildialcoilalquilamonio metosulfatos comercializado bajo el nombre comercial Stepantex®, también son muy fácilmente biodegradables.

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

- 5 Los compuestos que contienen grupo alquilo utilizados como surfactantes pueden ser sustancias individuales, pero el uso de materias primas de origen vegetal o animal se prefiere en general en la preparación de tales sustancias, con el resultado de que las mezclas de sustancia obtenidas tienen diferentes longitudes de cadena alquilo de acuerdo con el material de partida particular utilizado.

La mezcla de colorantes de la presente invención es adecuada para la tinción de material orgánico, preferiblemente fibras que contienen queratina.

- 10 Una realización preferida adicional de la presente invención se relaciona con un método para tratar fibras que contienen queratina con la mezcla de colorantes de la presente invención.

El proceso comprende

(a) poner en contacto la fibra de queratina con una mezcla de colorantes de la presente invención,

(b) dejar las fibras en reposo, y

- 15 (c) luego enjuagar la fibra.

El proceso de tinción está descrito por ejemplo en WO 01/66646 en la página 15, línea 32 a la página 16, línea 2.

Un método preferido adicional comprende el tratamiento del cabello en presencia de un agente reductor.

- 20 Los agentes reductores preferidos son por ejemplo ácido tioglicólico o sales del mismo, glicerina monotioglicolato, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionita, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio, hidroquinona, fosfinas, sales de borohidruro, cianoborohidruro, triacetoxiborohidruro, trimetoxi borohidruro (sales de sodio, litio, potasio, calcio cuaternarias).

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

(a) opcionalmente un agente reductor,

(b) una mezcla de colorantes de la presente invención como se definió anteriormente, y

- 25 (c) con un agente oxidante.

La etapa (a) puede ser de corta duración de 0.1 segundos a 30 minutos, por ejemplo de 0.1 segundos a 10 minutos, con un agente reductor mencionado anteriormente.

La aplicación de la mezcla colorante en el cabello puede llevarse a cabo a temperaturas que varían de 15° a 100°C. En general la aplicación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

- 30 La secuencia de las etapas de reacción generalmente no es muy importante, el agente reductor puede ser aplicado primero o en una etapa final.

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

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

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

- 35 La mezcla de colorantes de la presente invención es adecuada para la tinción completa del cabello, es decir cuando la tinción del cabello sucede en una primera ocasión, y también para recolorear subsecuentemente, o colorear bloques o partes del cabello.

La mezcla de colorantes de la presente invención se aplica sobre el cabello por ejemplo por masaje con la mano, un peine, un cepillo, o una botella, la cual se combina con un peine o una boquilla.

- 40 Se prefiere adicionalmente un proceso para la tinción de fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra que contiene queratina con mezcla de colorantes de la presente invención, una base y un agente oxidante.

El proceso de tinción por oxidación usualmente involucra aclaramiento, es decir involucra aplicar a las fibras que contienen queratina, a pH básico, una mezcla de bases y solución de peróxido de hidrógeno acuoso, dejando la mezcla aplicada en reposo en el cabello y luego enjuagar el cabello. Permite, particularmente en el caso de la tinción del cabello, que la melanina sea aclarada y el cabello sea teñido.

- 5 El aclaramiento de la melanina tiene el efecto ventajoso de crear una coloración unificada en el caso de cabello gris; y en el caso de cabello de pigmentación natural, de resaltar el color, es decir hacerlo más visible.

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

- 10 Los agentes oxidantes son por ejemplo soluciones de persulfato o de peróxido de hidrógeno diluidas, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metales alcalinotérreos, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melamina. Fijaciones con bromato de metales alcalinos o enzimas también son apropiadas si se usa un polvo de matización sobre la base de colorantes semipermanentes directos para el cabello.

Agentes oxidantes preferidos adicionales son

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

- agentes oxidantes en la forma de una solución fijadora de ondas permanentes, tal 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, usados preferiblemente en una concentración de aproximadamente 2 a 30%, más preferiblemente de aproximadamente 3 a 20% en peso, y lo más preferiblemente de 6 a 12% en peso de la composición correspondiente.

- 25 Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones colorantes 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 colorante total.

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



en donde

R es un residuo propileno, el cual puede ser sustituido con OH o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son independientemente o dependientemente uno de otro hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo o hidroxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquil.

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

- 40 Un método preferido para aplicar formulaciones que comprenden la mezcla de colorantes de la presente invención sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello, es utilizando un dispositivo de tinción de compartimientos múltiples o "kit" o cualquier otro sistema de empaque en compartimientos múltiples, tal como se describe por ejemplo en WO 97/20545 en p. 4, l. 19 a l. 27.

El primer compartimiento contiene por ejemplo la mezcla de colorantes de la presente invención y opcionalmente colorantes directos adicionales y un agente basificante, y en el segundo compartimiento un agente oxidante; o en el primer compartimiento la mezcla de colorantes de la presente invención y opcionalmente colorantes directos, en el segundo compartimiento un agente basificante y en el tercer compartimiento un agente oxidante.

Una realización adicional preferida de la presente invención se relaciona con un método para tinción de cabello con colorantes oxidantes, que comprende

5 (a) mezclar al menos un colorante de la fórmula (1) y opcionalmente al menos un compuesto de acoplamiento y al menos un compuesto desarrollador, y un agente oxidante, el cual opcionalmente contiene al menos un colorante adicional, y

(b) poner en contacto las fibras que contienen queratina con la mezcla preparada en la etapa (a).

El valor de pH de la composición libre de agente oxidante va usualmente de 3 a 11, y en particular de 5 a 10, y lo más particularmente aproximadamente de 9 a 10.

10 Preferiblemente, se prepara una composición lista para el uso de acuerdo con una primera realización mediante un proceso que comprende una etapa preliminar que involucra almacenar separadamente, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para la tinción, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis(fenil) alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, al menos un acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición ácida de las mismas, y la mezcla de colorantes de la presente invención, por otro lado, una  
15 composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para la tinción, al menos un agente oxidante y mezclar (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 la composición colorante lista para el uso, el proceso incluye una etapa preliminar que involucra almacenar separadamente, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para la tinción, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis(fenil) alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, al menos un compuesto acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición ácida de las mismas; por otro lado, una composición (A') que comprende, en un medio que es adecuado para la tinción, al menos un colorante de la fórmula (1), y, finalmente, una composición (B) que contiene, en un medio que es  
25 adecuado para la tinción, al menos un agente oxidante tal como se define anteriormente, y mezclarlos juntos en el momento de uso inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

La composición (A') usada de acuerdo con esta segunda realización puede estar opcionalmente en forma de polvo, constituyendo la mezcla de colorantes de la presente invención, en este caso, toda la composición (A') o estando dispersa opcionalmente en un excipiente pulverulento orgánico y/o inorgánico.

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

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

35 Un excipiente muy adecuado para composiciones de tinción de acuerdo con la invención es el aserrín.

La composición pulverizada (A') también puede contener aglomerantes o productos de recubrimiento en una cantidad que preferiblemente no excede aproximadamente 3% en peso con respecto al peso total de la composición (A'). Estos aglomerantes se seleccionan preferiblemente de aceites y sustancias grasas líquidas de origen inorgánico, sintético, animal o vegetal.

40 Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso para tinción de fibras que contienen queratina con la mezcla de colorantes de la presente invención y compuestos autooxidables y opcionalmente colorantes adicionales.

Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso para la tinción de fibras que contienen queratina con la mezcla de colorantes de la presente invención y compuestos diazotizados cubiertos, que comprende,

45 (a) tratar las fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotizado cubierto 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 la mezcla de colorantes de la presente invención; y

50 (b) ajustar el pH en el rango de 6 a 2 por tratamiento con un ácido, opcionalmente en la presencia de un colorante adicional, y opcionalmente con la mezcla de colorantes de la presente invención con la condición de que al menos en una etapa (a) o (b) la mezcla de colorantes de la presente invención está presente.

El compuesto diazotizado cubierto y el compuesto acoplador y opcionalmente el agente oxidante y el compuesto desarrollador pueden ser aplicados en cualquier orden sucesivamente, o simultáneamente.

Preferiblemente, el compuesto diazotizado cubierto y el compuesto acoplador son aplicados simultáneamente, en una composición individual.

- 5 "Condiciones alcalinas" denota un pH en el rango de 8 a 10, preferiblemente 9-10, especialmente 9.5-10, los cuales se logran mediante la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, amoníaco o hidróxido de sodio.

Las bases pueden ser agregadas al cabello, a los precursores de los colorantes, al compuesto diazotizado cubierto y/o al compuesto de acoplamiento soluble en agua, o a las composiciones colorantes que comprenden los precursores colorantes.

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

La relación de la cantidad de composición colorante alcalina aplicada en la primera etapa a la de composición colorante ácida aplicada en la segunda etapa va preferiblemente de aproximadamente 1:3 a 3:1, especialmente de forma aproximada 1:1.

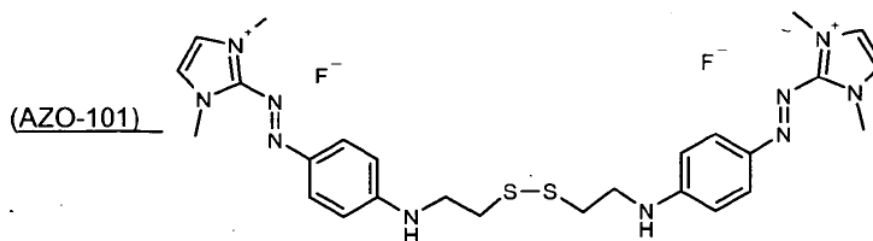
- 15 Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso para la tinción de fibras que contienen queratina con la mezcla de colorantes de la presente invención y al menos un colorante ácido.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar el proceso de tinción sin limitar los procesos a los mismos. A menos que se especifique otra cosa, las partes y porcentajes se relacionan con el peso. Las cantidades de colorante especificadas son relativas al material que está siendo coloreado.

20 **Ejemplos**

**A. Ejemplos de preparación**

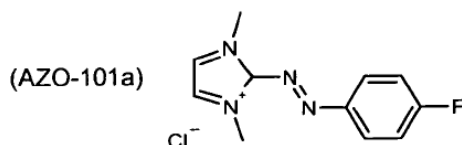
**Ejemplo AZO-01**



- 25 Se agregan 12.4 g de 4-fluoroanilina a una solución en agitación de 25 ml de agua y 25 ml de ácido clorhídrico al 32% a 295 K. La mezcla de reacción se enfría a 273 K y se agregan gota a gota 19 ml de una solución al 36% de nitrito de sodio a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantenga en el rango de 273 a 276 K. Después de la adición de la solución de nitrito de sodio la mezcla se agita durante una hora. Si no se detecta exceso de nitrito durante una hora (detección utilizando un papel de yoduro de potasio) se agrega solución de nitrito de sodio adicional. El exceso remanente de nitrito se reduce con ácido sulfámico. La solución diazo obtenida es agregada
- 30 gota a gota a una solución fría a 273 K de 7.4 g de imidazol en 30 ml de agua, con lo cual el pH de la solución se mantiene en el rango de pH de 10 a 11 agregando 36% de una solución de hidróxido de sodio. Después de terminar la adición del diazo la suspensión obtenida se calienta hasta 295 K, el pH se ajusta a 10.5 con solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de agitar durante una hora a este pH y temperatura la suspensión se filtra y se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 55 g de un producto húmedo, el cual es suspendido en 200 ml de agua y se
- 35 agregan simultáneamente 3 equivalentes en peso de sulfato de dimetilo e hidróxido de sodio para mantener el pH a 10-10.3 y la temperatura a 298-303K.

La reacción se deja en reposo durante una más de una hora para terminar la hidrólisis del exceso de sulfato de dimetilo.

- 40 Se agregan 100 g de cloruro de sodio y 50 g de cloruro de potasio a 273K y se deja en reposo durante 16 horas. El producto se separa por filtración y se lava con una solución fría de cloruro de sodio/potasio. Se obtienen aproximadamente 20 g del compuesto de fórmula



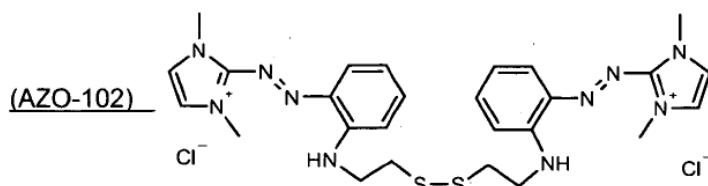
5 Se agregan 6,9 g de dihidrocloruro de cisteamina a 293 K bajo atmósfera de nitrógeno a 20 gramos del compuesto de la fórmula (101 a) en 120 g de isopropanol y 24 g de trietilamina. La temperatura se eleva a 333 K y la mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 25 horas. La masa de reacción se agita durante 4 horas mientras que la temperatura se disminuye a 295 K. La masa de reacción se filtra y el residuo del filtro se lava con 45 ml de isopropanol y de nuevo se filtra. Se agregan 300 ml de agua al residuo del filtro húmedo y la mezcla se agita durante 3 horas a 353 K. Luego la temperatura se disminuye a 295 K y la mezcla se filtra. El residuo del filtro se lava con 100 ml de agua, se filtra y se seca al vacío para obtener 16 g del compuesto de la fórmula (101).

Datos de  $^1\text{H-RMN}$  en metanol deuterado (128 barridos)/360 MHz:

7.924	d	7.3	3.95	fenilen
7.5109	S		3.82	imidazol
6.857	d	7.8	3.96	fenilen
4.038	s		12.06	dimetilo
3.595	t		3.982	metilen
2.925	t		4.00	metilen

10

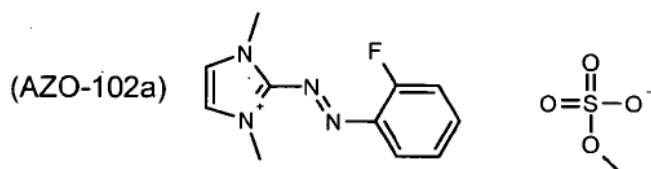
### Ejemplo AZO-02



15 Se agregan 12.4 g de 2-fluoroanilina a una solución en agitación de 25 ml de agua y 25 ml de ácido clorhídrico al 32% a 295 K. La mezcla de reacción se enfría a 273 K y se agregan gota a gota 19 ml de solución de nitrito de sodio al 36% a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el rango de 273 a 276 K. Después de la adición de la solución de nitrito de sodio la mezcla se agita durante una hora. Si no se detecta exceso de nitrito durante una hora (detección utilizando un papel de yoduro de potasio/almidón) se agregan cantidades adicionales de nitrito de sodio. Luego se destruye el exceso remanente de nitrito con ácido sulfámico. La solución diazo obtenida se agrega gota a gota a una solución fría a 273 K de 7.4 g de imidazol en 30 ml de agua, con lo cual el pH de la solución se mantiene en el rango de pH 10 a 11 agregando solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de completar la adición del diazo la suspensión obtenida se calienta hasta 295 K y el pH se ajusta a 10.5 con solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de agitar durante una hora a este pH y temperatura la suspensión se filtra y luego se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 55 g del producto húmedo, el cual es suspendido en 500 ml de agua. Se agregan simultáneamente 0.3 moles de sulfato de dimetilo e hidróxido de sodio para mantener el pH en el rango de 10-10.3 y la temperatura en 298-303K. La mezcla de reacción se mantiene durante una hora. Luego se evapora el agua.

25

Se obtienen aproximadamente 40 g de sólido húmedo, el cual da 27 g de producto seco de la fórmula





El producto es caracterizado por  $^1\text{H-NMR}$  Data en metanol deuterado (128 barridos)/360 MHz:

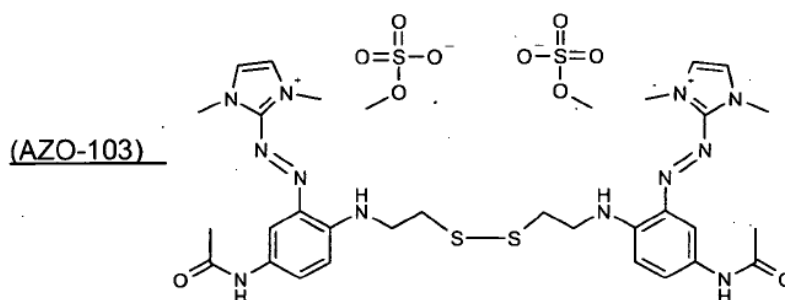
8.002	ddd	$J = 7.6; J = 7.5; j = 1.4$	1.029	
7.893	s		2.00	imidazol
7.812	m	$J = 8.6, J = 6.7, J = 1.4$	0.99	
7.505	ddd	$J = 8.6$	1.06	
7.436	t		0.949	
4.211	s		5.78	dimetilo de imidazol
3.69	s		4.01	meti de monometilsulfato

5 Se agregan 11g de clorhidrato de cisteamina a 27 g del compuesto de la fórmula (102a) en 20 g de trietilamina y 120 g de isopropanol bajo atmósfera de nitrógeno a 293 K. La temperatura se eleva a 333 K. La mezcla de reacción se agita durante 28 horas a esta temperatura. Luego la masa de reacción se agita durante 4 horas mientras que la temperatura se disminuye a 295 K. La masa de reacción se filtra y el residuo del filtro se lava con 45 ml de isopropanol y se seca al vacío para obtener 17.6 g de producto f de fórmula (102).

El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-NMR}$  En metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz:

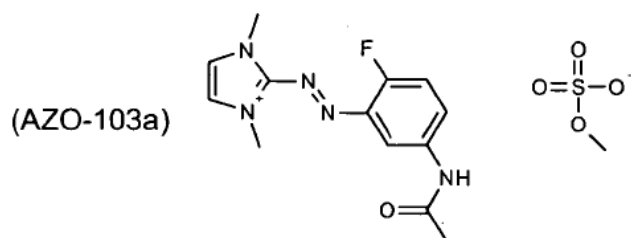
7.78	dd	$J = 8.6; J = 1.4$	2.07	
7.620	s		4.00	imidazol
7.498	m	$J = 8.6; J = 6.7 J = 1.4$	1.968	
7.083	d	$J = 8.6$	1.875	
6.831	m		1.938	
4.057	s		12.08	dimetilo of imidazol
3.846	t	6	3.75	metileno
3.69	s		4.01	meti d monometilsulfato
3.109	t	6	3.95	metileno

## 10 Ejemplo AZO-03



Se agregan 100 g de 4-fluoro-3-nitroanilina a una masa en agitación de 80 g de metanol y se calienta a 333 K. Se agregan 0.1 ml de ácido sulfúrico y 90 ml de anhídrido acético durante 15 minutos. El calentamiento y la ebullición se continúan durante 15 minutos. Luego la mezcla de reacción se enfría lentamente hasta 273 K con agitación. A la

- 5 temperatura final se continúa con la agitación durante 30 minutos, luego la suspensión se filtra, se lava con metanol frío, se seca en el secador a vacío obteniéndose 114 g del derivado acetilo el cual es manipulado posteriormente. El derivado acetilo se disuelve en 520 ml de etanol y se agrega de manera continua a 130 g de hierro en 35 ml de ácido clorhídrico concentrado y 220 ml de agua a 363 K durante 1 hora. La temperatura cae a 353 K. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas adicionales. La masa caliente se separa a través de la filtración del residuo lavado con 100 ml de etanol. El filtrado y la solución de lavado se enfrían a 380 K con mezclado, cuando tiene lugar la cristalización del producto. El producto es separado por filtración, lavado con etanol frío y secado en un secador al vacío.
- 10 El material seco se disuelve en 132 ml de agua y 110 ml de ácido clorhídrico al 32% a 295 K. La mezcla de reacción se enfría a 273 K y se agregan gota a gota 86.4 g de solución de nitrito de sodio al 36% a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantenga en el rango de 273 a 276 K. La mezcla se agita adicionalmente durante una hora. Si no se detecta exceso de nitrito durante una hora (detección utilizando un papel de yoduro de potasio/almidón) se agregan cantidades adicionales de solución de nitrito de sodio. Después de una hora el exceso remanente de nitrito se destruye con ácido sulfámico. Luego la solución diazo obtenida se agrega gota a gota a una solución fría a 273 K de 33.4 g de imidazol en 130 ml de agua, con lo cual el pH de la solución se mantiene en el rango de pH 10 a 11 agregando una solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de terminar la adición del diazo, la suspensión obtenida se calienta a 295 K y el pH se ajusta a 10.5 con solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de agitar durante una hora a este pH y temperatura la suspensión se filtra y se lava dos veces con 100 ml de agua para obtener 200 g del producto húmedo.
- 20 La torta de la etapa previa es suspendida en agua y se agregan simultáneamente 3 equivalentes en peso de sulfato de dimetilo e hidróxido de sodio para mantener el pH en el rango de 10-10.3 y la temperatura a 300 K. Luego la mezcla de reacción se mantiene durante una hora más para terminar la hidrólisis del exceso de sulfato de dimetilo. Luego la suspensión se separa por filtración. Se obtienen aproximadamente 240 g de un sólido húmedo que da 140 g de producto seco de fórmula

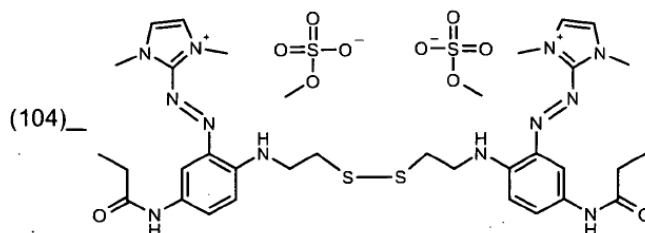


- 25 38.8 g del producto de la fórmula (103a) se agregan a una mezcla en agitación de 10.6 g de clorhidrato de cisteamina en 15 g de trietilamina y 70 g de acetonitrilo bajo atmósfera de nitrógeno a 293 K. La temperatura se mantiene a 273 K. La mezcla de reacción se agita durante 20 horas a esta temperatura. La masa de reacción se filtra y el residuo del filtro se lava con 45 ml. de acetonitrilo y se seca al vacío para obtener 42 g del producto de fórmula (103).
- 30

El producto es caracterizado por los datos de <sup>1</sup>H-NMR En metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz:

8.11	d, J = 1.7	2,00	orto
7.6	d,d, J = 8.6;J =1.4	6,06	para
7.57	s		imidazol
7.00	d, J = 9.5	2,04	meta
4.03	s	12,22	metilo
3.860	t	3,89	metileno
3.69	s	6,44	metilsulfato
3.109	t	4,28	metileno
2.14	s	6.22	acetilo

## Ejemplo AZO-04



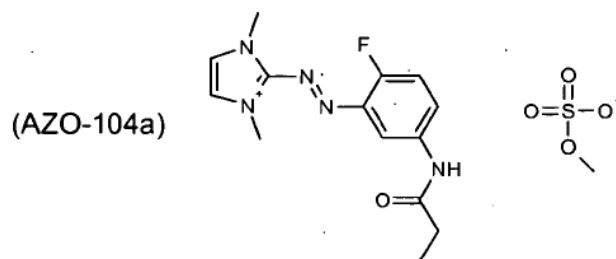
5 Se agregan 100 g de 4-fluoro-3-nitroanilina a una masa en agitación de 80 g de metanol, calentada a 333 K, se agregan 0.1 ml de ácido sulfúrico y luego 90 ml de anhídrido propiónico durante 15 minutos. Luego el calentamiento y la ebullición se continúan durante 15 minutos. Luego la mezcla de reacción se enfría lentamente hasta 273 K con agitación. A la temperatura final se continúa la agitación durante 30 minutos, luego la suspensión se filtra, se lava con metanol frío, se seca en un secador al vacío obteniendo 114 g del derivado acetilo el cual se manipula posteriormente. Luego, el derivado acetilo se disuelve en 520 ml de etanol y se agrega de manera continua a 130 g de hierro en 35 ml de ácido clorhídrico concentrado y 220 ml de agua a 363 K durante 1 hora. La temperatura cae a 353 K. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas adicionales. La masa caliente se separa mediante filtración, el residuo se lava con 100 ml de etanol. El filtrado y la solución de lavado se enfrían a 380 K con mezclado, cuando la cristalización del producto tiene lugar. El producto se separa por filtración, se lava con etanol frío y se seca en un secador al vacío.

El material seco se disuelve en 132 ml de agua y 110 ml de ácido clorhídrico al 32% a 295 K.

15 Luego la mezcla de reacción se enfría a 273 K y se agregan gota a gota 86.4 g de solución de nitrito de sodio al 36% a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el rango de 273 a 276 K.

20 Después de la adición de solución de nitrito de sodio, la mezcla se agita durante una hora. Si no se detecta exceso de nitrito durante una hora (detección usando un papel de yoduro de potasio/almidón), se agregan cantidades adicionales de solución de nitrito de sodio. Después de esta hora el exceso remanente de nitrito se destruye con ácido sulfámico. Luego, la solución diazo obtenida es agregada gota a gota a 273 K a una solución fría de 33.4 g de imidazol en 130 ml de agua, con lo cual el pH de la solución se mantiene en el rango de pH 10 a 11 agregando solución de hidróxido de sodio a 36%. Después de terminar la adición del diazo, la suspensión obtenida se calienta hasta 295 K, el pH se ajusta a 10.5 con solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de una hora de agitación a este pH y temperatura, la suspensión se filtra y luego se lava dos veces con 100 ml de agua para obtener 200 g del producto húmedo.

30 Luego, la torta de filtración de la etapa previa se suspende en agua y se agregan 3 equivalentes en peso de sulfato de dimetilo e hidróxido de sodio simultáneamente para mantener el pH en el rango de 10-10.3 y la temperatura a 300 K. Luego, la mezcla de reacción se mantiene durante una hora más, para terminar la hidrólisis del exceso de sulfato de dimetilo. Luego, la suspensión se separa por filtración. Se obtienen aproximadamente 240 g de sólido húmedo, los cuales dan 140 g del producto seco de fórmula



Caracterización por  $^1\text{H-NMR}$  En metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz

			Residuo de compuesto
8.415	d, J=2.7;6.6	0.95	acoplamiento en orto
7.889	s	2.00	imidazol

(continuación)

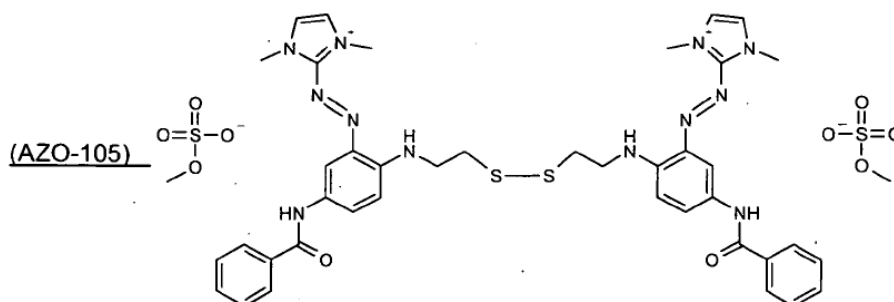
			Residuo de compuesto
7.820	d,d,d;	0.98	acoplamiento en para
7.468	d,d J = 9.5: 9.5	1.04	Acoplamiento en meta
4.203	s	6.22	metilo
3.69	s	3.00	metilsulfato
2.175	q	2.22	propionilo
1.20	t	3.28	propionilo

5 Se agregan 38.8 g del producto de la fórmula (104a) bajo atmósfera de nitrógeno a 293 K a una mezcla en agitación de 10.6 g de clorhidrato de cisteamina en 15 g de trietilamina y 70 g de acetonitrilo. La temperatura se mantiene a 273 K. La mezcla de reacción se agita durante 20 horas a esta temperatura. La masa de reacción se filtra y el residuo del filtrado se lava con 45 ml de acetonitrilo y se seca al vacío para obtener 32.6 g del producto de fórmula (104).

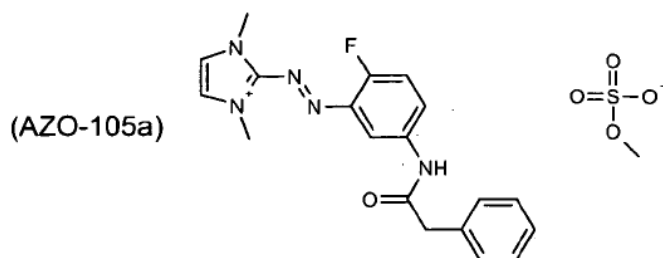
Caracterización por <sup>1</sup>H-NMR En metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz

			Residuo de compuesto (104)
8.11	d, J = 1.7	2.00	acoplamiento en orto
7.6 superpuesto	d,d, J = 8.6; J = 1.4	6.06	acoplamiento en para
7.57	s		imidazol
7.00	d, j = 9.5	2.04	acoplamiento en meta
4.03	s	12.22	metilo
3.860	t	3.89	metileno
3.69	s	6.44	metilsulfato
3.109	t	4.28	metileno
2.14	q	4.22	propionilo
1.20	t	6.27	propionilo

## 10 Ejemplo AZO-05



- 5 Se agregan 100 g de 4-fluoro-3nitroanilina a una masa en agitación de 80 g de metanol y se calienta a 333 K. Se agregan 0.1 ml de ácido sulfúrico y 90 ml de cloruro de benzoilo durante 15 minutos. El calentamiento y la ebullición se continúan durante 15 minutos. La mezcla de reacción se enfría lentamente hasta 273 K con agitación y se continúa durante 30 minutos. La suspensión se filtra, se lava con metanol frío, se seca en el secador al vacío dando 114 g del derivado acetilo el cual es manipulado posteriormente. El derivado acetilo se disuelve en 520 ml de etanol y se agrega de manera continua a 130 g de hierro en 35 ml de ácido clorhídrico concentrado y 220 ml de agua a 363 K durante 1 hora. La temperatura cae a 353 K. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas adicionales. La masa caliente se separa por filtración, el residuo se lava con 100 ml de etanol. El filtrado y la solución de lavado se enfrían a 380 K con mezclado cuando tiene lugar la cristalización del producto. El producto es separado por filtración, lavado con etanol frío y secado en un secador al vacío. Este material seco se disuelve en 132 ml de agua y 110 ml de ácido clorhídrico al 32% a 295 K. Luego la mezcla de reacción se enfría hasta 273 K y se agregan 86.4 g de una solución al 36% de nitrito de sodio gota a gota a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantenga en el rango de 273 a 276 K. Después de la adición de la solución de nitrito de sodio la mezcla se agita durante una hora. Si no se detecta exceso de nitrito durante una hora (detección usando un papel de yoduro de potasio/almidón) se agregan cantidades adicionales de nitrito de sodio. El exceso remanente de nitrito se destruye con ácido sulfámico. Luego la solución diazo es agregada gota a gota a una solución fría a 273 K de 33.4 g de imidazol en 130 ml de agua, con lo cual el pH de la solución se mantiene en el rango de pH 10 a 11 agregando 36% de una solución de hidróxido de sodio. Después de terminar la solución diazo la suspensión obtenida se calienta hasta 295 K, el pH se ajusta a 10.5 con solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de agitar durante una hora a este pH y temperatura la suspensión se filtra y luego se lava dos veces con 100 ml de agua para obtener 200 g del producto húmedo. Luego la torta del filtro de la etapa previa es suspendida en agua y se agregan 3 equivalentes en peso de sulfato de dimetilo e hidróxido de sodio simultáneamente para mantener el pH en el rango de 10-10.3 y la temperatura a 300 K. Luego la mezcla de reacción se mantiene durante una hora más para terminar la hidrólisis del exceso de sulfato de dimetilo. Luego la suspensión se separa por filtración.
- 25 Se obtienen aproximadamente 240 g de un sólido húmedo, el cual da 140 g de producto seco de la fórmula siguiente



Caracterización por <sup>1</sup>H-NMR En metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz

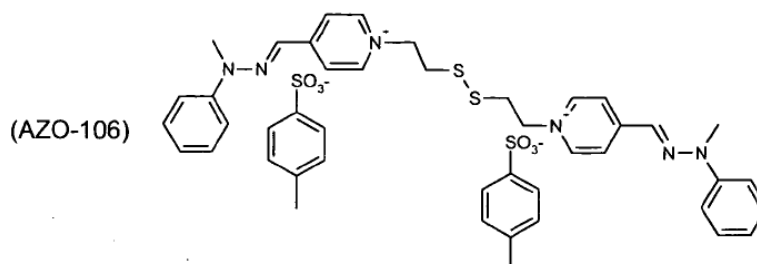
			Residuo de compuesto
8.415	D, j = 2.7; 6.6	0.95	acoplamiento en orto
7.889	s	2.00	Imidazol
7.820	d,d,d;	0.98	acoplamiento en para
7.468	D,d j = 9.5: 9.5	1.04	acoplamiento en meta
4.203	s	6.22	metilo
3.69	s	3.00	metilsulfato

- 30 Se agregan 48 g del compuesto de la fórmula (105a) a una mezcla en agitación de 11.6 g de clorhidrato de cisteamina en 15 g de trietilamina y 70 g de acetonitrilo bajo atmósfera de nitrógeno a 293 K. Entonces la temperatura se mantiene a 273 K. La mezcla de reacción se agita durante 20 horas a esta temperatura. La masa de reacción se filtra y el residuo del filtrado se lava con 45 ml de acetonitrilo y se seca al vacío para obtener 42.6 g del compuesto de fórmula (105).

Caracterización por <sup>1</sup>H-NMR En metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz:

			Residuo de compuesto
8.11	d, j = 1.7	2.00	acoplamiento en orto
7.6 superpuesto	d,d, J = 8.6; j =1.4	6.06	acoplamiento en para
7.57	S		Acoplamiento con imidazol
7.00	d, j = 9.5	2.04	acoplamiento en meta
4.03	s	12.22	metilo
3.860	t	3.89	metileno
3.69	s	6.44	metilsulfato
3.109	t	4.28	metileno

## Ejemplo AZO-06



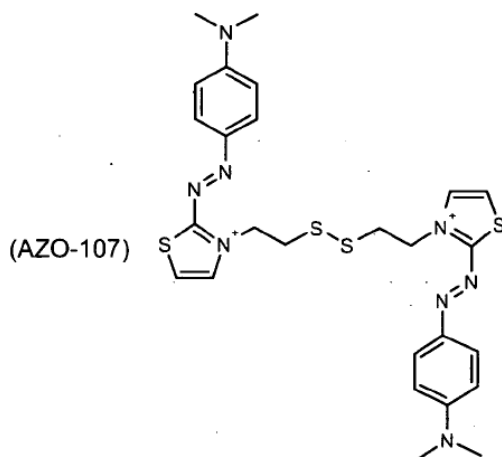
- 5 1. Formación de la hidrazona: Se agregan 14 g de ácido sulfúrico a 42 g de agua y se enfría a 293 K. Se agregan 24 g de N-metil-fenil hidrazina (100%) con agitación. Se agregan gota a gota 24.5 g de 4-piridin-aldehído durante 15 minutos y la agitación se continúa durante 1 hora. El pH se eleva a 2.2 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 36% en agua. Se agregan 2.7 g de cloruro de sodio a 333 K. La agitación se continúa a esta temperatura durante una hora. La pasta se separa por filtración; la torta de filtración se seca a 343 K al vacío para producir 42 g de un polvo naranja.
- 10 2. Agente alquilante: Una mezcla de 15.4 g de 2,2-ditiodietanol en 100 ml de cloroformo y 24.1 g de piridina se enfría con agitación a 273 K y luego se agregan 41.0 g de cloruro de tosilato en pequeñas cantidades, manteniendo la temperatura. Después de terminar la adición la mezcla se deja en reposo durante la noche en el refrigerador. La mezcla de reacción se mezcla con una pasta de agua/ácido clorhídrico/hielo. Las fases se separan, se lavan con agua y se secan. La solución obtenida de diéster de toluenosulfonato se utiliza en el paso 3.
- 15 3. Alquilación: La hidrazona anterior se disuelve agitando con la cantidad equivalente de solución de diéster. La temperatura se eleva a 334 K la cual se mantiene durante las siguientes 48 horas. Los cristales separados en la pasta se filtran. El producto se lava con 50 ml de cloroformo y se seca al vacío para obtener 59 g de un producto sólido color naranja. El producto se recrystaliza dos veces desde metanol.

Caracterización por  $^1\text{H-NMR}$  en metanol deuterado (32 barridos)/ 360MHz:

				Residuos del compuesto
8.632	d	6.8	4.00	piridinilo
8.070	d	6.7	3.98	piridinilo
7.701	d	7.0	3.74	tosilato

7.648	s		2.04	hidrazona
7.528	d	6.1	3.967	fenilo
7.410	t	6.1	4.025	fenilo
7.195	t	6.6	3.846	tosilato
7.148	t	6.4	2.05	fenilo
4.78	t	6.77	4.00	etileno
3.625	s		6.05	mehidrazona
3.385	t	6.55	4.087	etileno
2.326	s		5.90	tosilato

### Ejemplo AZO-07



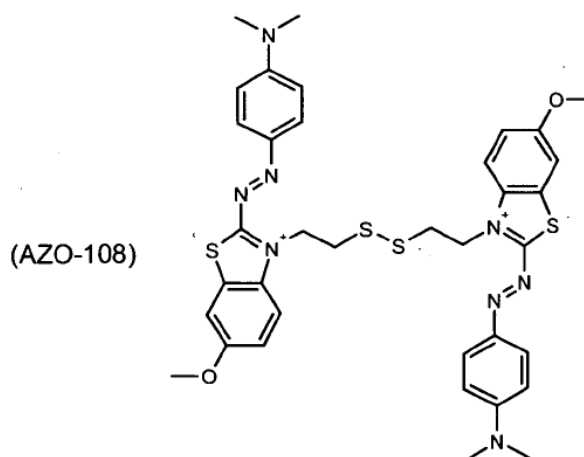
- 5 1. Monoazo: Se agregan 50.0 g de 2-amino-tiazol a una solución en agitación de 135 ml de ácido sulfúrico al 60% a 293-310 K. Luego, la mezcla de reacción se enfría a 273 K y se agregan gota a gota 81 ml de ácido nitrosilsulfúrico al 40% a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el rango de 273 a 276 K por enfriamiento. Después de la adición la mezcla se agita durante cuatro horas. La solución se deja caer gota a gota a una mezcla bien agitada de agua hielo (400 g) que contiene 2.5 g de ácido amidosulfúrico. A la solución diazo obtenida (a 273 K se agrega hielo si es necesario) se agregan gota a gota 60.5 g de dimetilaminilina. Luego el pH de la solución se eleva al rango de 5 a 6 agregando solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de una hora de agitación a este pH y temperatura la suspensión se filtra y luego se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 155 g del producto húmedo. Después del secado se obtienen 100 g del colorante monoazo.
- 10
- 15 2. Agente alquilante: Se enfría con agitación a 273 K una mezcla de 15.4 g de 2,2'-ditiodietanol en 100 ml de cloroformo y 24.1 g de piridina y luego se agregan 41.0 g de cloruro de tosilo en cantidades pequeñas, manteniendo la temperatura. Después de terminación de la adición la mezcla se deja reposar durante la noche en el refrigerador. La mezcla de reacción se combina con una pasta de agua/ácido clorhídrico/hielo, las fases se separan, se lavan con agua y se secan. La solución obtenida de diéster de toluenosulfonato se utiliza en la siguiente etapa.
- 20 3. Alquilación: El monoazo anterior se disuelve por agitación en la solución de diéster. La temperatura se eleva a 333 K. La temperatura se mantiene a 333 K durante las siguientes 60 horas. Los cristales separados en la pasta se filtran. El producto se lava con 50 ml de cloroformo y se seca al vacío para obtener 59 g de un producto sólido color violeta oscuro.

El producto es recristalizado dos veces desde metanol.

Caracterización por  $^1\text{H-NMR}$  En metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz:

				Residuos del compuesto
8.095	d	J = 8.6;	2.07	
7.867	d	J = 4.2	2.00	tiazol
7.696	d	superpuesto	6	fenileno
7.470	d	J = 4.3	1.968	tiazol
7.217	d	J = 8.6	4.00	tosilo
7.083	d	J = 8.6	3.97	fenileno
4.856	t	5.6	4.08	metileno
3.419	s		12	metilo
3.139	t	5.6	4.01	metilen
2.309	s		6.00	Metilo

## Ejemplo AZO-08



## Síntesis de monoazo

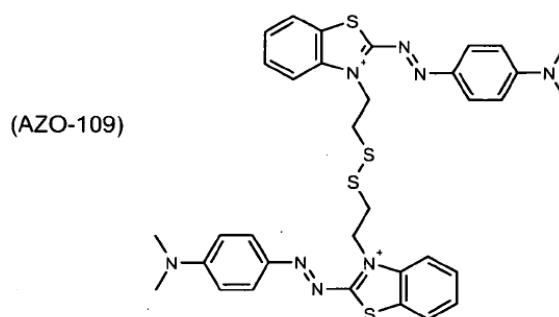
- 5 Se agregan 90.0 g de 2-amino-6-metoxi-benzotiazol a una solución en agitación de 135 ml de ácido sulfúrico al 60% a 293 K. La mezcla de reacción se enfría a 273 K y se agregan 81 ml de ácido nitrosilsulfúrico al 40% a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantenga en el rango de 273 a 276 K con enfriamiento y agitación durante cuatro horas. La solución se agrega gota a gota a una mezcla bien agitada de agua hielo (400 g) que contiene 2.5 g de ácido amidosulfúrico. Se agregan gota a gota 60.5 g de dimetilanimilina a la solución diazo obtenida (a 273 K se agrega hielo si es necesario). El pH de la solución se ajusta entre 5 y 6 agregando solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de agitar durante una hora a este pH y temperatura la suspensión se filtra y se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 255 g del producto húmedo. Después de secar se obtienen 151 g de colorante monoazo.
- 10
2. Agente alquilante: Se enfría una mezcla de 21.4 g de 2,2-ditiodietanol en 100 ml de cloroformo y 24.1 g de piridina con agitación a 273 K y luego se agregan 41.0 g de anhídrido mesílico en pequeñas cantidades bajo temperatura constante. Después de terminar la adición de la mezcla se deja durante la noche en el refrigerador para terminar la reacción. La mezcla de reacción se combina con una pasta de agua/ácido clorhídrico/hielo, las fases se separan, se lavan con agua y se secan. La solución obtenida de diéster de metanosulfonato se utiliza en la siguiente etapa.
- 15
3. Alquilación: Se disuelven dos equivalentes del monoazo anterior en la solución de diéster con agitación. La temperatura se eleva a 334 K. La temperatura se mantiene a 334 K durante las siguientes 80 horas. Los cristales separados en la pasta se filtran. El producto se lava con 50 ml de cloroformo y se seca al vacío para obtener 80 g de un producto sólido color violeta oscuro. El producto se recrystaliza dos veces desde metanol.
- 20



Caracterización por  $^1\text{H-NMR}$  metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz:

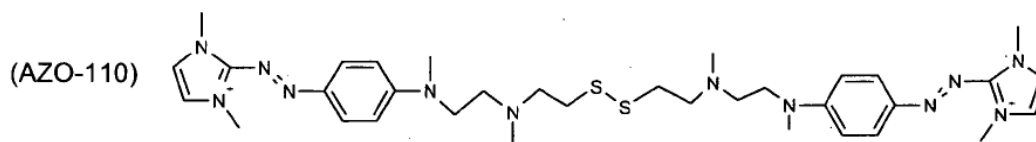
				Residuos de compuesto
7.924	d	7.3	3.95	fenileno
7.5109	s		3.82	imidazol
6.857	d	7.8	3.96	fenileno
4.038	s		12.06	dimetilo
3.595	t		3.982	metileno
2.925	t		4.00	metileno

### Ejemplo AZO-09



- 5 El mismo proceso de preparación descrito en el ejemplo A8, pero con la diferencia de que se utiliza 2-amino-benzotiazol en lugar de 2-amino-6-metoxi-benzotiazol.

### Ejemplo AZO-10

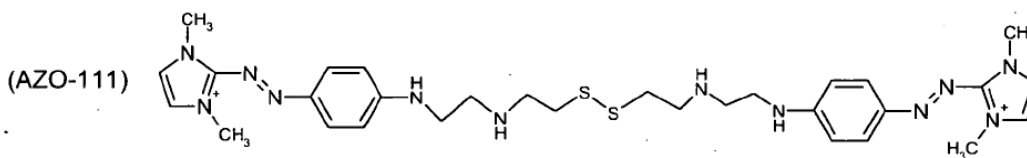


- 10 Se agregan 19.9 g de N,N'-dimetil-etilendiamina con agitación a 120 g de acetonitrilo y el compuesto de la fórmula (101 a) a 293 K bajo atmósfera de nitrógeno.

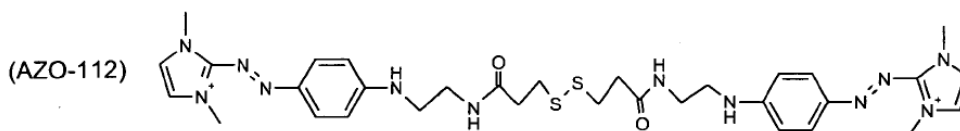
La temperatura se eleva a 333 K, mientras que la viscosidad de la mezcla de reacción disminuye. La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 25 horas. Luego la masa de reacción se agita durante 4 horas mientras la temperatura se hace disminuir a 295 K. La masa de reacción se filtra y el residuo del filtro se lava con 45 ml de acetonitrilo. Luego el material se seca al vacío para obtener 16 g de producto.

- 15 2. Agente alquilante: Se enfría una mezcla de 15.4 g de 2,2-ditiodietanol en 100 ml de cloroformo y 24.1 g de piridina con agitación a 273 K y luego se agregan 41.0 g de cloruro de tosilo en pequeñas cantidades bajo temperatura constante. Después de terminar la adición la mezcla se deja en reposo durante la noche en el refrigerador. La mezcla de reacción se combina con una pasta de agua/ácido clorhídrico/hielo, se separan las fases, se lavan con agua y se secan. La solución obtenida del diéster de metano-benceno-sulfonato se utiliza en la siguiente etapa.
- 20 3. Alquilación: Por agitación en la solución de diéster en cloroformo se disuelven dos equivalentes del monoazo anterior. La temperatura se eleva a 333 K. La temperatura se mantiene a 333 K durante las siguientes 20 horas. Los cristales separados en la pasta se filtran. El producto se lava con 50 ml de cloroformo y se seca al vacío para obtener 80 g de un producto sólido oscuro. El producto es recrystalizado dos veces desde metanol.

				Residuo de compuesto
7.924	d	7.3	3.95	fenilen
7.5109	s		3.82	imidazol
6.857	d	7.8	3.96	fenilen
4.038	s		12.06	dimetilo
3.595	t		3.982	metilen
2.925	t		4.00	metilen

**Ejemplo AZO-11**

5 El mismo proceso de preparación descrito en el ejemplo A10, pero con la diferencia de que se utiliza etilén diamina en lugar de N,N'-dimetil etiléndiamina.

**Ejemplo AZO-12**

10 1. Se agregan 16,9 g de etiléndiamina al compuesto de la fórmula (101a) (preparado en el Ejemplo A1) y 120 g de isopropanol a 293 K bajo atmósfera de nitrógeno con agitación. La temperatura se eleva a 333 K mientras que la viscosidad de la mezcla de reacción disminuye. La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 25 horas. Luego la masa de reacción es agitada durante 4 horas mientras que la temperatura se disminuye a 295 K. La masa de reacción se filtra y el residuo del filtrado se lava con 45 ml de isopropanol. Luego el residuo del filtro se seca al vacío para obtener 16 g del producto.

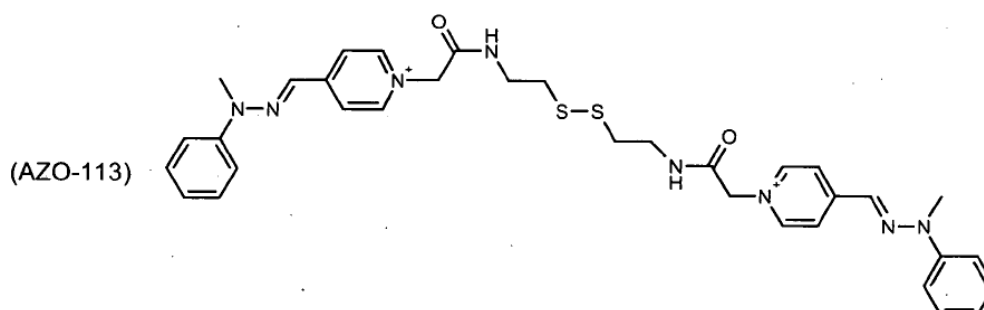
15 2. Agente acilante: Una mezcla de 15.4 g de ácido 2,2-ditiodipropiónico y luego 41.0 g de cloruro de tionilo se calienta a 333 K durante 2 horas bajo temperatura constante.

Después de terminar la adición la mezcla se destila bajo vacío.

20 3. Acilación: Se disuelven dos equivalentes del monoazo anterior con agitación en la solución de cloruro de ácido en cloroformo. La temperatura se eleva a 333 K y se mantiene durante las siguientes 48 horas. Se filtran los cristales separados en la pasta. El producto se lava con 50 ml de cloroformo y se seca al vacío para obtener 80 g de un producto sólido rojizo oscuro el cual es recrystalizado dos veces desde metanol.

<sup>1</sup>H-NMR En metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz

				Residuos de compuesto
7.924	d	7.3	3.95	fenilen
7.5109	s		3.82	imidazol
6.857	d	7.8	3.96	fenilen
4.038	s		12.06	dimetilo
3.595	t		3.982	metilen
2.925	t		4.00	metilen

**Ejemplo AZO-13**

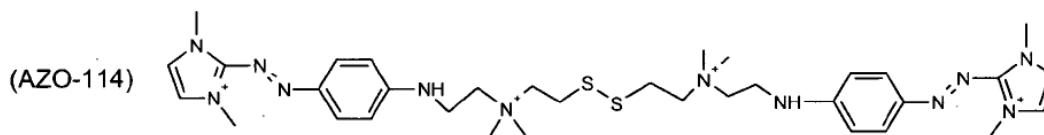
- 5 1. Formación de la hidrazona: Se agregan 14 g de ácido sulfúrico a 42 g de agua y se enfría a 293 K. Se agregan 25 g de N-metil-fenil hidrazina (100%) con agitación. Se agregan gota a gota 24.0 g de 4-piridin-aldehído durante 15 minutos y se continúa la agitación durante 1 hora. El pH se eleva a 2.2 agregando una solución de hidróxido de sodio al 36% en agua. Se agregan 2.7 g de cloruro de sodio a una temperatura de 333 K y se agita durante más de una hora a esta temperatura. La pasta se separa por filtración, la torta del filtro se seca a 343 K al vacío para producir 43 g de un polvo naranja.
- 10 2. Agente alquilante: Se enfría una solución de 22.5 g de diclorohidrato de cisteamina en agua y 31.4 g de cloruro bromoacético con agitación a 273 K y luego el pH se mantiene constante agregando solución de NaOH en pequeñas cantidades bajo temperatura constante.
- Después de terminar la adición la mezcla se deja durante la noche en reposo en el refrigerador. La mezcla tiene dos fases, las cuales son separadas, lavadas con agua y secadas.
- 15 3. Alquilación: La hidrazona anterior es disuelta en metanol agitando con la solución de dibromuro. La temperatura se eleva a 60°C y se mantiene a 60°C durante las siguientes 24 horas. Se filtran los cristales separados en la pasta. El producto se lava con 50 ml de metanol y se seca al vacío para obtener 49 g de un producto sólido naranja. El producto es recristalizado dos veces desde metanol.

Caracterización por  $^1\text{H-NMR}$  en metanol deuterado (32 barridos)/ 360MHz:

				Residuos del compuesto
8.442	d	6.8	4.00	piridinilo
8.007	d	6.7	3.935	piridinilo
7.517	s		2.04	hidrazona
7.4	m		8.08	fenilo,

(continuación)

				Residuos del compuesto
7.162	t	6.4	1.982	fenilo
5.235	s		3.648	etileno
3.625	t	6.75	3.05	etileno
3.489	s		6.23	metilo
2.947	t	6.55	4.087	etileno

**Ejemplo AZO-14**

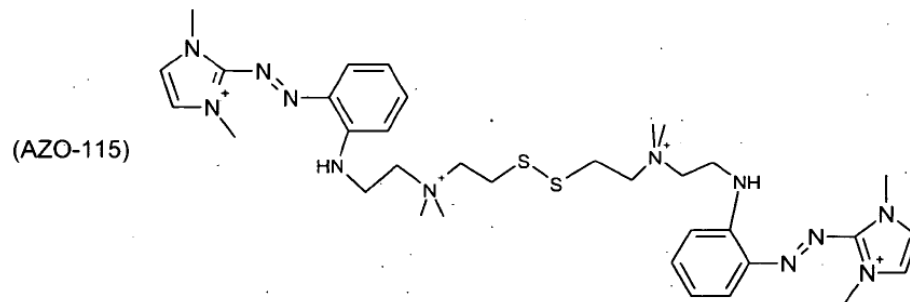
- 5 1. Se agregan 9.9 g de N,N-dimetil-etiléndiamina a 120 g de acetonitrilo y al compuesto de la fórmula (101 a) (preparado en el ejemplo A1) a 293 K bajo atmósfera de nitrógeno con agitación. La temperatura se eleva a 333 K mientras la viscosidad de la mezcla de reacción disminuye. La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 25 horas.
- 10 La masa de reacción se agita durante 4 horas mientras que la temperatura disminuye a 295 K. La masa de reacción se filtra y el residuo del filtro se lava con 45 ml de acetonitrilo. Luego el material es secado al vacío para obtener 16 g de producto.
- 15 2. Agente alquilante: Se enfría una mezcla de 15.4 g de 2,2-ditiodietanol en 100 ml de cloroformo y 24.1 g de piridina con agitación a 273 K y luego se agregan 41.0 g de cloruro de tosilo en pequeñas cantidades bajo temperatura constante. Después de terminar la adición la mezcla se deja en reposo durante la noche en el refrigerador. La mezcla de reacción se combina con una pasta de agua/ácido clorhídrico/hielo, se separan las fases, se lavan con agua y se secan. La solución obtenida de diéster de metano-benceno-sulfonato se utiliza en la etapa siguiente
- 20 3. Alquilación: Agitando la solución de diéster en cloroformo se disuelven dos equivalentes del monoazo anterior. La temperatura se eleva a 333 K y se mantiene a 333 K durante las siguientes 20 horas. Se filtran los cristales separados en la pasta. El producto se lava con 50 ml de cloroformo y se seca al vacío para obtener 80 g de un producto sólido oscuro, el cual es recristalizado dos veces desde metanol.

				Residuo de compuesto
7.966	d	7.3	3.95	fenileno
7,718	d	8	4,04	tosilato
7.564	s		3.82	imidazol
7,226	d	8	4,05	tosilato
6.927	d	7.8	3.96	fenileno
4.050	s		12.06	dimetilo
3,90	m		4,1	metileno
3,76	m		4,	metileno

(continuación)

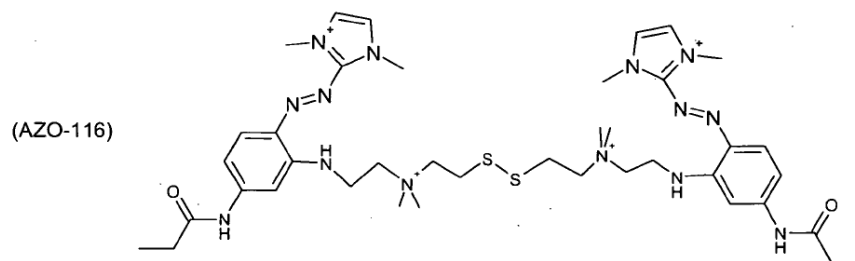
				Residuo de compuesto
3.595	t		3.982	metileno
3,31	s		12	metilo
2.925	t		4.00	metileno
2,32	s			metilo

**Ejemplo AZO-15:**



5 El compuesto de la fórmula (102a) (preparado en el ejemplo 2) se hace reaccionar con N,N-dimetil-etilendiamina de acuerdo con el procedimiento tal como se describió en el Ejemplo A14. Se usa el mismo agente alquilante mismo para dar el compuesto de la fórmula (115).

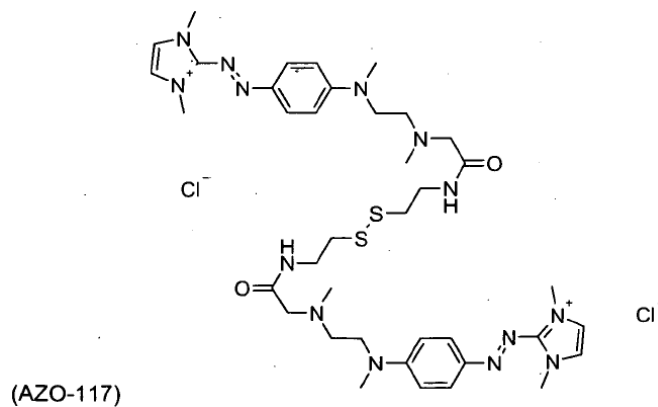
**Ejemplo AZO-16:**



10 El compuesto de la fórmula (104a) (preparado en el ejemplo A 4) se hace reaccionar con N,N-dimetil-etilendiamina de acuerdo con el método tal como se describe en el Ejemplo A14.

Se usa el mismo agente alquilante y se obtiene el compuesto de fórmula (116).

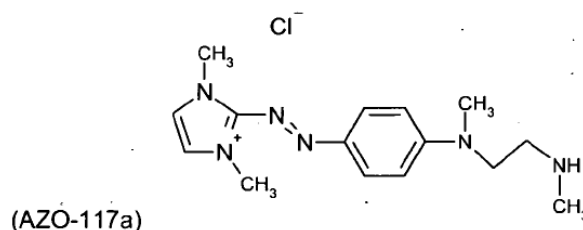
**Ejemplo AZO-17**



## Etapa 1:

Se agregan 19.9 g de N,N'-dimetil-etilendiamina a 293 K, bajo atmósfera de nitrógeno, con agitación a 120 g de isopropanol y al compuesto anterior de la fórmula (AZO-1 01 a).

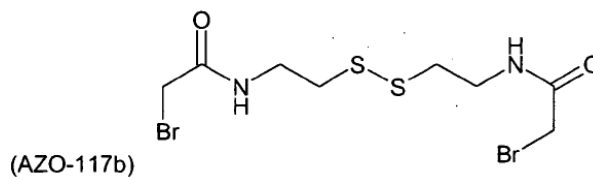
- 5 Luego la temperatura se eleva a 333 K, y disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 25 horas. Luego, la masa de reacción se agita durante 4 horas, mientras que la temperatura se disminuye a 295 K. La masa de reacción se filtra y el residuo del filtro se lava con 45 ml de isopropanol. Luego el material se seca al vacío para obtener 16 g del producto:



## 2. Agente alquilante

- 10 Se enfría una solución de 22.5 g de diclorohidrato de cisteamina en agua y 31.4 g de cloruro bromoacético con agitación a 273K y luego el pH se fija mediante adición de solución de NaOH agregada en pequeñas cantidades, manteniendo la temperatura.

Después de terminar la adición, la mezcla se deja en reposo durante la noche en el refrigerador. La mezcla tiene dos fases, las cuales se separan, se lavan con agua y se secan. El compuesto se utiliza en la siguiente etapa



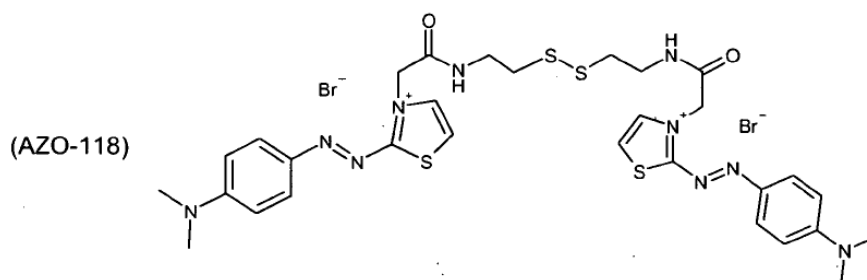
15

## 3. Alquilación

- 20 Se agregan 4.0 g de óxido de magnesio a 293 K con buena agitación a 100 ml de metanol y el compuesto anterior de la fórmula (117a). La temperatura se eleva entonces a 323 K y la mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante media hora. Después de haber sido enfriada lentamente hasta temperatura ambiente, la masa de reacción se filtra. Se agregan 14.0 g del agente alquilante (117b) y 4.0 g de óxido de magnesio a 293 K al filtrado anterior con buena agitación. Se agrega una cantidad catalítica de yoduro de potasio a la mezcla de reacción. La temperatura se eleva entonces a 313 K y la mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante cinco días. La masa de reacción se diluye luego con 100 ml de metanol y se filtra. El filtrado se evapora hasta sequedad y finalmente el material se seca al vacío para obtener 57.5 g del producto (AZO-117).

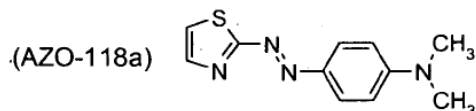
- 25 MS (ES+): m/z 403 ( $M^{2+}$ ).

## Ejemplo AZO-18:



## 1. Monoazo

- Se agregan 50.0 g de 2-amino-tiazol a una solución en agitación de 135 ml de ácido sulfúrico al 60% a 293-310 K. Luego la mezcla de reacción se enfría a 273 K y se agregan gota a gota 81 ml de ácido nitrosilsulfúrico al 40% a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el rango de 273 a 276 K por enfriamiento. Después de la adición la mezcla se agita durante cuatro horas. La solución se agrega gota a gota a una mezcla de agua hielo con buena agitación (400 g) que contiene 2.5 g de ácido amidosulfúrico. A la solución diazo obtenida (a 273 K con adición de hielo si es necesario) se agregan gota a gota 60.5 g de dimetilaminilina. Luego el pH de la solución se eleva al rango de 5 a 6 agregando solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de agitar una hora a este pH y temperatura la suspensión se filtra y luego se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 155 g del producto húmedo.
- 10 Después de secado se obtienen 100 g de un colorante monoazo de fórmula (118a).

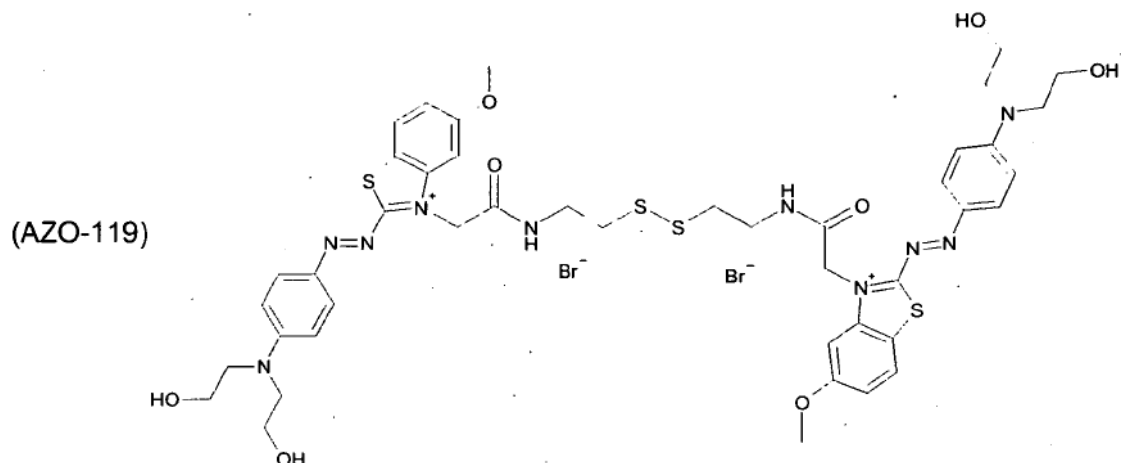


## 2. Alquilación

- Se agitan 14.7 g del colorante monoazo de la fórmula (118a), 9.9 g del agente alquilante de la fórmula (AZO-117b) y 0.1 g de KI durante 20 horas en 100 ml de tetrametilurea a 100°C. Después de la extracción del producto crudo con tetrahidrofurano el producto final se obtiene después de cristalización desde metanol/acetona (7:3).

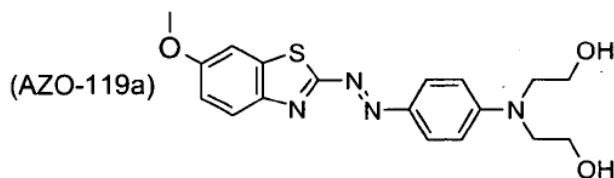
Rendimiento después de secado al vacío: 20.5 g del colorante de la fórmula (AZO-118).

## Ejemplo AZO-19:



## 1. Monoazo

- 20 Se agregan 18.4 g de 2-amino-6-metoxi-benzotiazol a una solución con buena agitación de 270 ml de ácido sulfúrico al 60% a 293-310 K. Luego la mezcla de reacción se enfría a 266 K y se agregan 174 ml de ácido nitrosilsulfúrico al 40% a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el rango de 266 a 268 K por enfriamiento. Después de la adición la mezcla se agita durante 4 horas a 268 K. La solución se vierte en una mezcla de agua hielo con buena agitación (600 g) que contiene 5 g de ácido amidosulfúrico (a 273 K se agrega hielo si es necesario). A la solución de diazo obtenida (a 273K se agrega hielo si es necesario), se agregan gota a gota 196.5 g de N-fenildietanolamina en fusión. Después de la adición la mezcla se agita durante 2 horas. Luego el pH de la solución se eleva hasta 7 agregando solución de hidróxido de sodio al 36% (la temperatura de la mezcla se mantiene por debajo de 313 K por adición de hielo). Después de agitar durante 1 hora a este pH la suspensión se filtra y luego se lava con agua para obtener 1322 g del producto húmedo. Después del secado se obtienen 505 g del colorante monoazo de la fórmula (119a).

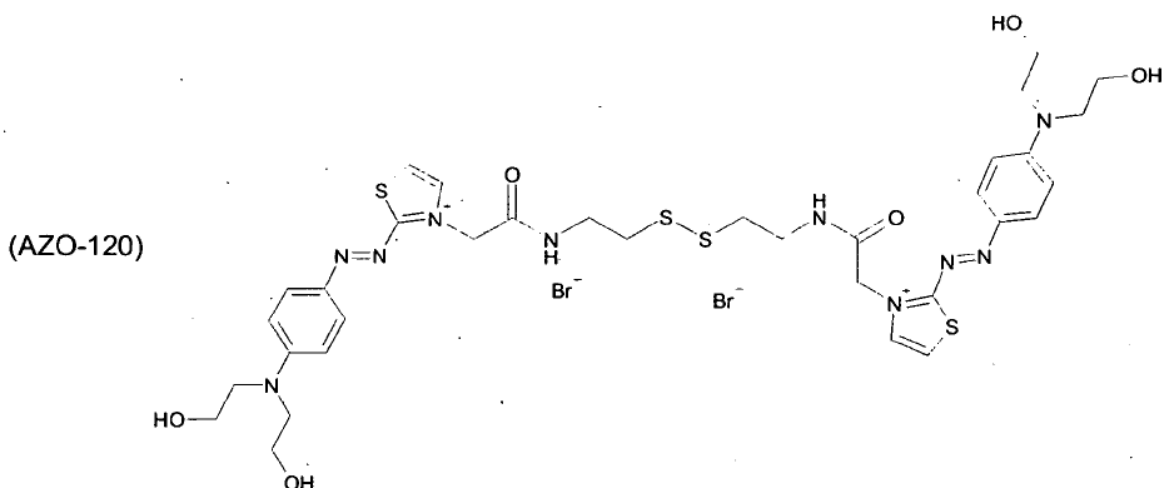


## 2. Alquilación

5 Se agitan 39.1 g del colorante monoazo de la fórmula (119a) y 13.8 g del agente alquilante (117b) y 0.1 g de KI durante 20 horas en 100 ml de tetrametilurea a 100°C. La manipulación se lleva a cabo por extracción del producto crudo con tetrahidrofurano.

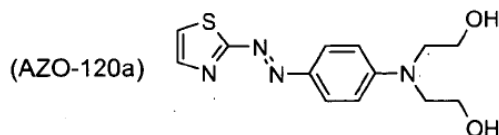
Después del secado al vacío se obtienen 32 g del colorante de la fórmula (AZO-119).

### Ejemplo AZO-20:



## 1. Monoazo

10 Se agregan 100 g de 2-amino-tiazol a una solución con buena agitación de 270 ml de ácido sulfúrico al 60% a 293-310 K. Luego la mezcla de reacción se enfría a 273 K y se agregan 146 ml de ácido nitrosilsulfúrico al 40% a una rata tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el rango de 273 a 276 K por enfriamiento. Después de la adición la mezcla se agita durante cuatro horas. La solución se vierte en una mezcla agua hielo con buena agitación (700 g) que contiene 5 g de ácido amidosulfúrico (a 273 K se agrega hielo si es necesario). A la solución diazo obtenida (en el rango de 273-278 K se agrega hielo si es necesario), se agregan gota a gota 180 g de N-fenildietanolamina. Después de la adición la mezcla se agita durante una hora. Luego el pH de la solución se eleva al rango de 5 por adición de solución de hidróxido de sodio al 36% (la temperatura de la mezcla se mantiene por debajo de 303 K por adición de hielo). Después de dos horas de agitación a este pH la suspensión se filtra y se lava con agua para obtener 439 g del producto húmedo. Después del secado se obtienen 243 g del colorante monoazo de fórmula (120a).



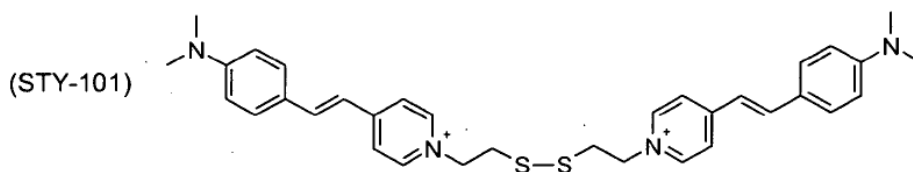
## 2. Alquilación

25 Se agitan 26.6 g del monoazo de la fórmula (120a), 15.8 g del agente alquilante (117b) y 0.1 g de KI en 160 ml de tetrametilurea durante 20 horas a 100°C. El solvente se destila bajo presión reducida y el residuo se extrae con tetrahidrofurano (5x500 ml) y se seca al vacío.

Se obtienen 21 g del colorante de la fórmula (120) como un polvo azul profundo.



**Ejemplo STY-01:** Preparación del compuesto de fórmula



1. Agente alquilante

5 Se enfría 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 agregan 41.0 g de cloruro de tosilo en pequeñas cantidades, manteniendo la temperatura a 0°C por enfriamiento externo.

Después de la terminación de la adición la mezcla se deja en reposo durante la noche en el refrigerador para completar la reacción. La mezcla de reacción se mezcla con una pasta de agua/ácido clorhídrico y hielo, se separan las fases, se lavan con agua y se secan.

10 La solución del diéster de toluenosulfonato se utiliza como compuesto de partida en la segunda etapa de la reacción.

2. Alquilación

El agente de alquilación obtenido en la primera etapa de la reacción es suministrado desde el solvente, disuelto en dos cantidades equivalentes (18.8 g) de 4-metil piridina. La temperatura se eleva a 70°C y se mantiene a 60°C durante las siguientes 12 horas.

15 3. Condensación

A la mezcla de reacción de la etapa anterior se agregan 50 ml de isopropanol. Luego se agregan la cantidad equivalente (30.0 g) de dimetilamino-benzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 70°C.

20 El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 45 g de un producto sólido color naranja rojizo.

El producto se recrystaliza dos veces desde metanol.

El producto se caracteriza por los siguientes datos:

- La HPLC-MS da un componente principal de una dicación de la masa 568

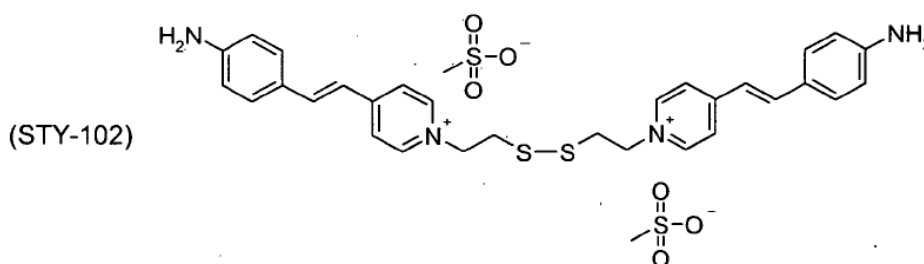
- <sup>1</sup>H-NMR , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360 MHz:

	9,62	s		,03	Benzal (traza)
	8,528	d	6,7	3,98	Py
	7,92	d	6,7	4,02	Py
	7,781	d	16,6	2,03	vinilo
	7,715	d	7,0	4,070	tosilato
	7,58	d	6,1	4,04	Phe
	7,476	d	6,8	4,02	tosilato
	7,210	d	6,5	4,025	Phe
	7,04	d	16,9	2,02	vinilo

(continuación)

	6,76	d	6,4	4,05	Phe
	4,71	t	6	4,00	etileno
	3,36	t	6	4,05	etileno
	3,057	s		12,087	Dimetil(amina)
	2,326	s		5,90	Me-tosilato

**Ejemplo STY-02:** Preparación del compuesto de fórmula



5 1. Agente alquilante

Se enfría 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 agregan 22.0 g de cloruro de mesilo en pequeñas cantidades, manteniendo la temperatura mediante enfriamiento externo.

10 Después de terminar la adición la mezcla se deja en reposo durante la noche en el refrigerador para completar la reacción.

La mezcla de reacción se combina con una pasta de agua/ácido clorhídrico y hielo, las fases se separan, se lavan con agua y se secan.

La solución del diéster de metanosulfonato se usa como compuesto de partida en la segunda etapa de reacción.

2. Alquilación

15 Se disuelven dos equivalentes (18.8 g) de 4-metil piridina en el agente de alquilación anterior junto con un solvente. La temperatura se eleva a reflujo y se mantiene a 70°C durante las siguientes 12 horas.

3. Condensación

20 La cantidad equivalente (24.0 g) de amino-benzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina se agregan a la mezcla de reacción obtenida en la segunda etapa de la reacción y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 70°C.

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 42 g de un producto sólido color naranja.

El producto es recristalizado dos veces desde metanol.

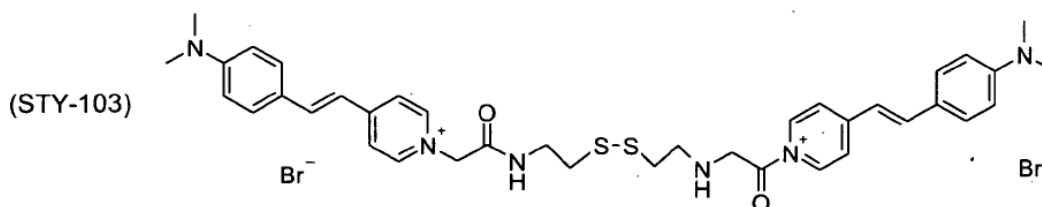
El producto es caracterizado por los siguientes datos:

25 - La HPLC-MS dio un componente principal de una dicación de la masa 512

- <sup>1</sup>H-NMR , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360 MHz:

	8,56	d	6,7	3,98	Py
	8,38	d	6,7	4,02	Py
	7,78	d	16,6	2,03	vinilo
	7,51	d	6,1	4,04	Phe
	7,28	d	6,5	4,025	Phe
	7,06	d	16,9	2,02	vinilo
	4,88	t	6	4,00	etileno
	3,14	t	6	4,05	etileno
	2,706	s		5,90	Mesilato

**Ejemplo STY-03:** Preparación del compuesto de fórmula



1. Agente alquilante

- 5 Se enfría una mezcla de 25.4 g de cisteamina como diclorohidrato en 100 ml de agua con agitación a 0°C y se agregan 41.0 g de bromuro de ácido bromoacético en pequeñas cantidades, manteniendo la temperatura a 0°C mediante enfriamiento externo. El pH se ajusta con hidróxido de sodio a 8.0.

Después de terminar la adición la mezcla se deja durante una hora con agitación para completar la reacción.

La mezcla de reacción se separa por filtración, el sólido se lava con agua y se seca.

- 10 El agente alquilante es usado como compuesto de partida en la segunda etapa de reacción.

2. Alquilación

El agente de alquilación obtenido en la primera etapa de reacción se agrega a 50 ml de isopropanol y se disuelve en dos cantidades equivalentes (18.8 g) de 4-metil piridina. La temperatura se eleva a 80°C y se mantiene durante las siguientes 10 horas.

- 15 3. Condensación

Se agregan 20 ml de isopropanol a la mezcla de reacción obtenida en la segunda etapa de reacción. Luego se agregan la cantidad equivalente (30.0 g) de dimetilamino benzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 80°C.

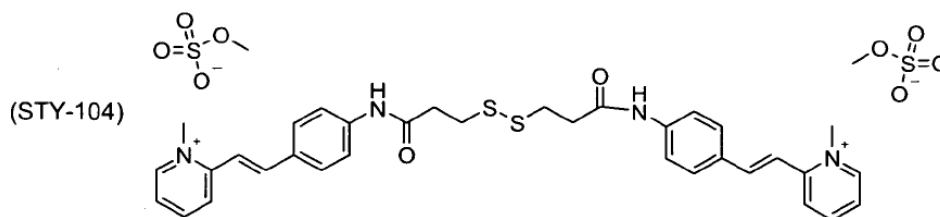
- 20 El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 59 g de un producto sólido color naranja.

El producto es recristalizado dos veces desde isopropanol.

El producto es caracterizado por los siguientes datos:

- El HPLC-MS da un componente principal de la masa 682
- <sup>1</sup>H-NMR , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360 MHz:

Compuesto (103)					
	8,528	d	6,7	3,98	Py
	7,92	d	6,7	4,02	Py
	7,781	d	16,6	2,03	vinilo
	7,58	d	6,1	4,04	Phe
	7,210	d	6,5	4,025	Phe
	7,04	d	16,9	2,02	vinilo
	5,28	s		4,04	metileno
	3,65	t	6	4,00	etileno
	3,157	s		12,087	Dimetil(amina)
	2,94	t	6	3,95	etileno

**Ejemplo STY-04:** Preparación del compuesto de fórmula

## 1. Agente acilante

- 5 Se agrega una mezcla de 21.4 g de ácido 2,2-ditiodipropiónico en 100 ml de cloroformo y 24.0 g de cloruro de tionilo en cantidades pequeñas, manteniendo la temperatura por enfriamiento externo.

Después de terminar la adición la mezcla se calienta para eliminar los gases formados y se termina la reacción. El solvente es eliminado por destilación bajo baja presión y el cloruro de ácido se usa como compuesto de partida en la segunda etapa de reacción.

## 10 2. Alquilación

El sulfato de dimetilo como agente de alquilación se utiliza sin solvente y se mezcla con dos cantidades equivalentes (18.8 g) de 2-metil-piridina. La temperatura se eleva hasta 80°C y se mantiene durante las siguientes 2 horas.

## 3. Condensación

- 15 Se agregan 50 ml de isopropanol a la mezcla de reacción de la etapa anterior. Se agrega la cantidad equivalente (24.0 g) de aminobenzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina y la mezcla de reacción se agita durante 16 horas a 70°C.

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 49 g de un producto sólido color naranja.

El producto se recrystaliza dos veces desde agua.

## 20 4. Acilación

Una mezcla de 49 g del compuesto estireno obtenido en la tercera etapa de reacción y 200 ml de agua se enfrían con agitación a 0°C y luego se agregan 41.0 g del cloruro de ácido obtenido en la etapa de reacción 1 disuelto en

tetrahidrofurano en pequeñas cantidades, manteniendo la temperatura mediante enfriamiento externo. El pH se ajusta a 6.0 mediante la adición de hidróxido de sodio.

Después de terminar la adición la mezcla se deja durante una hora con agitación para completar la reacción. La mezcla de reacción se separa por filtración, el sólido se lava con agua y se seca.

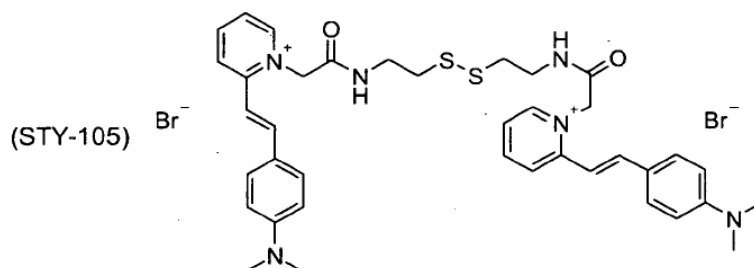
5 El producto puede ser usado como tal para las aplicaciones en colorantes.

El producto se caracteriza por los siguiente datos:

-  $^1\text{H-NMR}$  , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360MHz:

8,74	d	6,7	1,98	Py
8,41	d	6,7	4,02	Py
7,701	m		12,070	superponen
7,45	d	16,9	2,02	vinilo
4,390	s		4,00	metilo
3,686	s		5,89	Metil-sulfato
3,09	t	6	4,05	etileno
2,86	t	6	3,87	etileno

**Ejemplo STY-05:** Preparación del compuesto de fórmula



10

#### 1. Agente alquilante

Se enfría una mezcla de 25.4 g de 2,2-ditiodietilamina (cisteamina) como diclorohidrato y 100 ml de agua con agitación a 0°C y luego se agregan 41.0 g de bromuro de ácido bromoacético en pequeñas cantidades, manteniendo la temperatura enfriando externamente. El pH se ajusta a 8.0 por adición de hidróxido de sodio.

15 Después de terminar la adición la mezcla se deja durante una hora con agitación para completar la reacción.

La mezcla de reacción se separa por filtración, el sólido se lava con agua y se seca.

El agente alquilante se utiliza como compuesto de partida en la segunda etapa de reacción.

#### 2. Alquilación

20 El agente de alquilación obtenido en la primera etapa de reacción se libera de solvente y se disuelve en dos equivalentes (18.8 g) de 2-metil-piridina. La temperatura se eleva a 80°C y se mantiene a 60°C durante las siguientes 16 horas.

## 3. Condensación

Se agregan 50 ml de isopropanol a la mezcla de reacción obtenida en la segunda etapa de reacción. La cantidad equivalente (30.0 g) de dimetilamino benzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina se agregan y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 70°C.

- 5 El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 57 g de un producto sólido de color naranja.

El producto es recristalizado dos veces desde metanol.

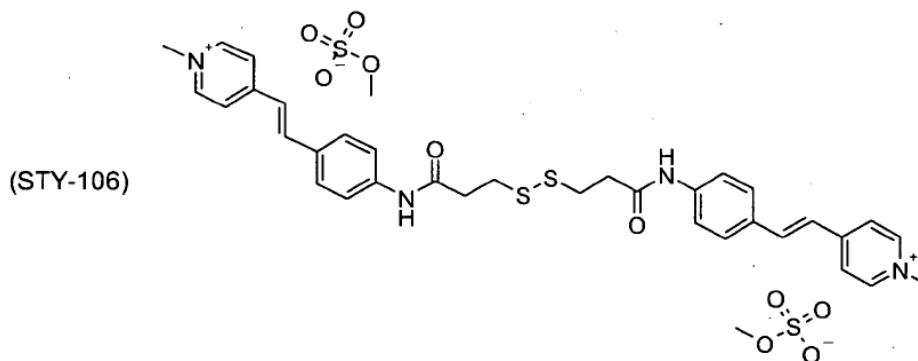
El producto está caracterizado por los siguientes datos:

- El HPLC-MS dio un componente principal de una dicación de la masa 682.

- 10 -  $^1\text{H-NMR}$  , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360 MHz:

8,6478	d	6,7	1,98	Py
8,360	d	6,7	2,02	Py
8,287	t	6,5	1,96	Py
7,838	d	16,6	2,03	vinilo
7,675	d	6,1	4,04	Phe
7,670	t	6,5	2,025	Py
7,210	d	16,9	2,02	vinilo
6,792	d	6,4	4,05	Phe
5,3	s		4,01	metileno
4,71	t	6	4,00	etileno
3,36	t	6	4,05	etileno
3,075	s		12,087	Dimetil(amina)

**Ejemplo STY-06:** Preparación del compuesto de fórmula



1. Agente acilante

## ES 2 402 574 T3

Se agregan 24.0 g de cloruro de tionilo a una mezcla de 21.4 g de ácido 2,2-ditiodipropiónico en 100 ml de cloroformo en cantidades pequeñas, manteniendo la temperatura mediante enfriamiento externo.

Después de terminar la adición la mezcla se calienta para eliminar los gases formados y la reacción se termina durante una hora.

5 El solvente se elimina por destilación a baja presión.

El cloruro de ácido se usa como compuesto de partida en la segunda etapa.

### 2. Alquilación

El sulfato de dimetilo como agente de alquilación se utiliza sin solvente, con dos cantidades equivalentes (18.8 g) de 4-metil-piridina. La temperatura se eleva a 80°C y se mantiene a 80°C durante las siguientes 2 horas.

10 3. Condensación

Se agregan 50 ml de isopropanol a la mezcla de reacción obtenida en la segunda etapa de reacción. Luego se agregan la cantidad equivalente (24.0 g) de aminobenzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina y la mezcla de reacción se agita durante 12 horas a 70°C.

15 El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 55 g de un producto sólido color naranja.

El producto es recristalizado dos veces desde agua.

### 4. Acilación

20 Una mezcla de 55 g del compuesto de estireno obtenido en la tercera etapa de reacción y 200 ml de agua se enfría con agitación a 0°C y luego se agregan en pequeñas cantidades 45.0 g del cloruro de ácido obtenido en la primera etapa de reacción, disuelto en tetrahidrofurano, manteniendo la temperatura a 0°C por enfriamiento externo. El pH se ajusta a 7.0 mediante la adición de hidróxido de sodio. Después de terminar la adición la mezcla se deja durante una hora con agitación para completar la reacción.

La mezcla de reacción se separa por filtración; el sólido se lava con agua y se seca,

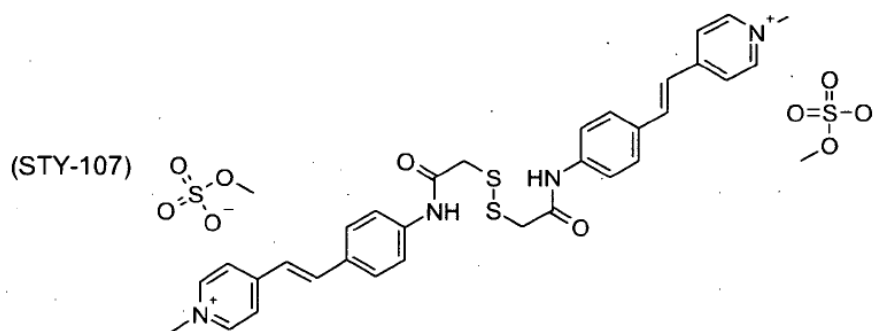
El producto puede ser utilizado como tal para aplicaciones en colorantes.

25 El producto es caracterizado por los siguientes datos:

- <sup>1</sup>H-NMR , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360MHz:

8,66	d	6,7	3,98	Py
8,10	d	6,7	4,02	Py
7,95	d	16,6	2,03	vinilo
7,68	m		8,04	superpuesto
7,210	d	6,5	4,025	Phe
7,28	d	16,9	2,02	vinilo
4,298	s		6,00	metilo
3,69	s		5,75	Metil-sulfato
3,09	t	6	4,087	etileno
2,85	t	6	3,90	etileno

**Ejemplo STY-07:** Preparación del compuesto de fórmula



#### 1. Agente de acilación

Una mezcla de 18.4 g de ácido 2,2-ditioglicólico en 100 ml de cloroformo y luego 24.0 g de cloruro de tionilo se agregan en pequeñas cantidades, manteniendo la temperatura mediante enfriamiento externo.

- 5 Después de la terminación de la adición la mezcla se calienta para eliminar los gases formados y la reacción se completa durante una hora.

El solvente es eliminado por destilación a baja presión y el cloruro de ácido se utiliza como tal en la cuarta etapa de reacción.

#### 2. Alquilación

- 10 El sulfato de dimetilo como agente de alquilación es utilizado sin solvente con dos equivalentes (18.8 g) de 4-metilpiridina. La temperatura se eleva a 70°C y se mantiene a 80°C durante las siguientes 2 horas.

#### 3. Condensación

- 15 Se agregan 50 ml de isopropanol a la mezcla de reacción obtenida en la segunda etapa de reacción. Se agrega la cantidad equivalente (24.0 g) de amino-benzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 70°C.

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 49 g de un producto sólido color naranja.

El producto es recristalizado dos veces desde agua.

#### 4. Acilación

- 20 Se enfría una mezcla de 49 g del compuesto de estireno obtenido en la tercera etapa de reacción en 200 ml de agua con agitación a 0°C y luego se agregan 35.0 g del cloruro de ácido obtenido en la primera etapa de reacción, diluido con 30 ml de tetrahidrofurano, en cantidades pequeñas, manteniendo la temperatura a 0°C por enfriamiento externo. El pH se ajusta a 6.0 mediante la adición de hidróxido de sodio.

- 25 Después de terminar la adición la mezcla se deja durante una hora con agitación para completar la reacción. La mezcla de reacción se separa por filtración, el sólido se lava con agua y se seca. El producto puede ser utilizado como tal para aplicaciones de tinción.

El producto se caracteriza por los siguientes datos:

- <sup>1</sup>H-NMR , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360MHz

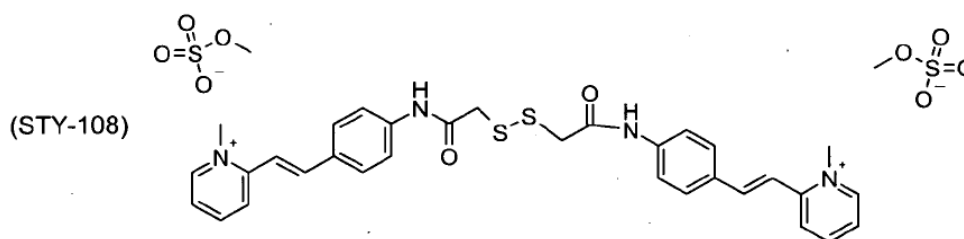
	9,62	s		,03	ba
	8,528	d	6,7	3,98	Py
	7,92	d	6,7	4,02	Py



(continuación)

	7,781	d	16,6	2,03	vinilo
	7,701	d	7,0	4,070	tosilato
	7,58	d	6,1	4,04	Phe
	7,210	d	6,5	4,025	Phe
	7,04	d	16,9	2,02	vinilo
	6,76	d	6,4	4,05	Phe
	4,91	t	6	4,00	metileno
	3,057	s		12,087	Dimetil(amina)

**Ejemplo STY-08:** Preparación del compuesto de fórmula



#### 5 1. Agente acilante

Se agregan pequeñas cantidades una mezcla de 18.4 g de ácido 2,2-ditioglicólico en 100 ml de cloroformo y 24.0 g de cloruro de tionilo, manteniendo la temperatura a 20°C por enfriamiento externo.

Después de terminar la adición la mezcla se calienta para eliminar los gases formados y completar la reacción.

El solvente es eliminado por destilación a baja presión y el cloruro de ácido se utiliza como tal en la siguiente etapa

#### 10 2. Alquilación

Se usa el sulfato de dimetilo como agente de alquilación sin solvente, disuelto en dos cantidades equivalentes (18.8 g) de 2-metilpiridina. La temperatura se eleva a 70°C y se mantiene a 80°C durante las siguientes 2 horas.

#### 3. Condensación

15 Se agregan 50 ml de isopropanol a la mezcla de reacción obtenida en la segunda etapa de reacción. Se agrega la cantidad equivalente (24.0 g) de amino benzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 70°C.

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 49 g de un producto sólido color naranja.

El producto es recristalizado dos veces desde isopropanol.

#### 20 4. Acilación

Se enfría una mezcla de 49 g del compuesto de estireno obtenido en la tercera etapa de reacción y 200 ml de agua con agitación a 0°C y luego se agregan en pequeñas cantidades 41.0 g del cloruro de ácido obtenido en la primera etapa de reacción, manteniendo la temperatura a 0°C mediante enfriamiento externo.

El pH se ajusta a 6.0 mediante la adición de hidróxido de sodio

Después de terminar la adición la mezcla se deja durante una hora con agitación para completar la reacción.

La mezcla de reacción se separa por filtración, el sólido se lava con agua y se seca.

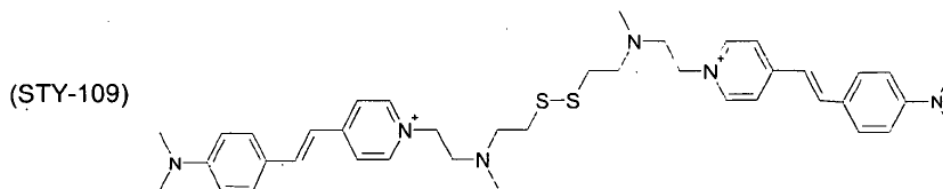
El producto puede ser utilizado para aplicaciones de tinción.

El producto está caracterizado por los siguientes datos:

5 - <sup>1</sup>H-NMR , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360MHz:

	8,6478	d	6,7	1,98	Py
	8,360	d	6,7	2,02	Py
	8,287	t	6,5	1,96	Py
	7,838	d	16,6	2,03	vinilo
	7,675	d	6,1	4,04	Phe
	7,670	t	6,5	2,025	Py
	7,210	d	16,9	2,02	vinilo
	6,792	d	6,4	4,05	Phe
	5,3	s		4,01	metileno
	3,075	s		12,087	Dimetil(amina)

**Ejemplo STY-09:** Preparación del compuesto de fórmula



1. Agente alquilante

10 Se neutraliza una mezcla de 21.5 g de 2-hidroxietilo-metilamina con ácido clorhídrico y se evapora hasta sequedad. La sal se suspende en cloroformo y se enfría bajo agitación a 0°C y luego se agregan en pequeñas cantidades 41.0 g de cloruro de tionilo, manteniendo la temperatura a 0°C mediante enfriamiento externo.

Después de terminar la adición la reacción se completa calentando a reflujo y desgasificando la mezcla.

15 La solución se evapora hasta sequedad, se utiliza la 2-cloroetil-metilamina como clorohidrato en la segunda etapa de reacción.

2. Alquilación

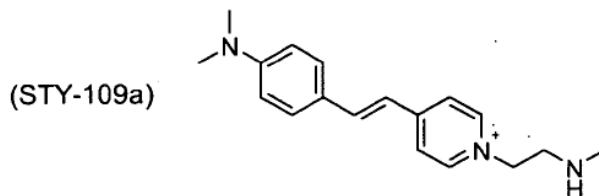
El agente de alquilación obtenido en la primera de reacción se disuelve en n-butanol y se agregan dos cantidades equivalentes (16.8 g) de 4-metil-piridina. La temperatura se eleva a 120°C y se mantiene durante las siguientes 6 horas. Luego la temperatura se baja a 70°C.

20 3. Condensación

Se agrega la cantidad equivalente (30.0 g) de la dimetilaminobenzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina a la mezcla de reacción obtenida en la segunda etapa de reacción y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 70°C.

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 50 g de un producto sólido color naranja.

La estructura del compuesto de fórmula



5 es confirmada por los datos de  $^1\text{H-NMR}$  en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360 MHz:

8,585	d	6,7	1,98	Py
7,975	d	6,7	2,02	Py
7,846	d	16,6	1,03	vinilo
7,620	d	6,1	2,04	Phe
7,089	d	16,9	1,02	vinilo
6,798	d	6,4	2,05	Phe
4,574	t	6	2,00	etileno
3,207	t	6	2,05	etileno
3,073	s		6,087	Dimetil(amina)
2,436	s		3,00	Metil-amin

#### 4. Agente alquilante

10 Se enfría 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 agregan en pequeñas cantidades 22.0 g de cloruro de mesilo, manteniendo la temperatura a 0°C mediante enfriamiento externo.

Después de terminar la adición la mezcla se deja durante la noche en el refrigerador para completar la reacción.

La mezcla de reacción se combina con una pasta de agua/ácido clorhídrico y hielo, las fases se separan, se lavan con agua y se secan.

La solución de diéster de metanosulfonato se utiliza como tal en la quinta etapa de reacción.

#### 15 5. Alquilación

Se disuelven dos equivalentes (18.8 g) de la molécula de colorante intermedio obtenida en la tercera etapa de reacción en el agente de alquilación obtenido en la cuarta etapa de reacción con un solvente. La temperatura se eleva hasta reflujo y se mantiene a 70°C durante las siguientes 12 horas.

La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente con agitación y se separa por filtración.

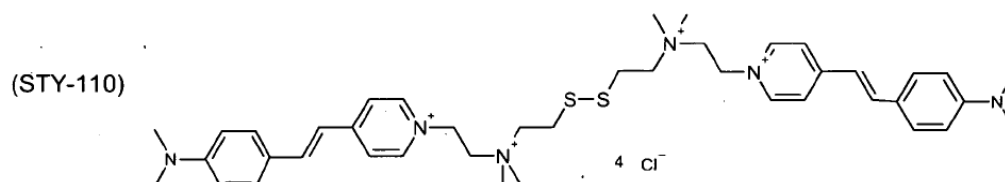
20 El sólido fue lavado con cloroformo y secado.

El producto está caracterizado por los datos siguientes:

-  $^1\text{H-NMR}$  , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360MHz

8,606	d	6,7	3,98	Py
7,920	d	6,7	4,02	Py
7,781	d	16,6	2,03	vinilo
7,696	d	7,0	4,070	tosilato
7,598	d	6,1	4,04	Phe
7,212	d	6,5	4,025	Phe
7,040	d	16,9	2,02	vinilo
6,772	d	6,4	4,05	Phe
4,815	t	6	4,00	etileno
3,792	t	6	3,8	etileno
3,659	t	6	4,05	etileno
3,059	s		12,087	Dimetil(amina)
2,928	t	6	3,9	etileno
2,783	s		5,4	Metil-amin
2,326	s		5,90	Me-tosilato

**Ejemplo STY-10:** Preparación del compuesto de fórmula



#### 1. Alquilación

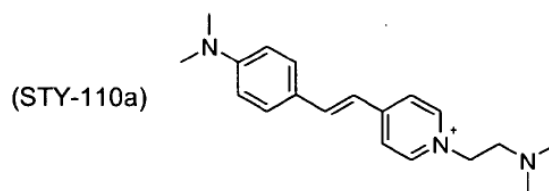
- 5 El agente de alquilación 2-cloroetil-N,N-dimetilamina se disuelve en n-butanol y se agregan cantidades equivalentes (18.028 g) de 4-metil-piridina. La temperatura se eleva a 120°C y se mantiene a 120°C durante las siguientes 6 horas. Luego se hace disminuir la temperatura a 70°C,

#### 2. Condensación

- 10 Se agregan la cantidad equivalente (30.0 g) del dimetilamino-benzaldehído y una cantidad catalítica (3.6 g) de piperidina a la mezcla de reacción obtenida en la primera etapa de reacción y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 70°C.

El producto de reacción es precipitado por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 50 g de un producto sólido color naranja.

La estructura correspondiente a la fórmula



es confirmada por  $^1\text{H-NMR}$  , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360MHz:

8,623	d	6,7	1,98	Py
7,992	d	6,7	2,02	Py
7,819	d	16,6	1,03	vinilo
7,528	d	6,1	2,06	Phe
7,082	d	16,9	1,02	vinilo
6,742	d	6,4	2,05	Phe
4,774	t	6	2,00	etileno
3,157	t	6	2,05	etileno
3,073	s		6,087	Dimetil(amina)
2,590			6,09	Dimetil-am

### 3. Agente alquilante

- 5 Se enfría 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 agregan en pequeñas cantidades 41.0 g de cloruro de tosilo, manteniendo la temperatura a 0°C mediante enfriamiento externo.

Después de terminar la adición la mezcla se deja durante la noche en el refrigerador para completar la reacción.

- 10 La mezcla de reacción se combina con una pasta de agua/ácido clorhídrico y hielo, las fases se separan, se lavan con agua y se secan.

La solución del diéster toluenosulfonato se utiliza como compuesto de partida en la cuarta etapa de reacción.

### 4. Alquilación

- 15 Se disuelven dos equivalentes (56 g) de la molécula de colorante intermedia en el agente de alquilación anterior obtenido en la cuarta etapa de la reacción con solvente. La temperatura se eleva hasta reflujo y se mantiene a 70°C durante las siguientes 12 horas.

La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente con agitación y se separa por filtración.

El sólido se lava con cloroformo y se seca.

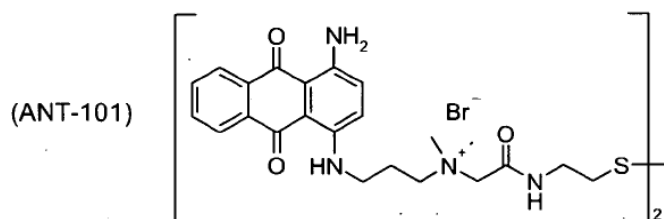
El producto es caracterizado por los siguientes datos:

-  $^1\text{H-NMR}$  , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360MHz: 8,623 d 6,7 1,98 Py

9,62	s		,03	ba
8,628	d	6,7	4,00	Py
7,969	d	6,7	4,04	Py
7,781	d	16,6	2,03	vinilo
7,701	d	7,0	4,070	tosilato
7,58	d	6,1	4,04	Phe
7,239	d	6,5	4,025	Phe
7,067	d	16,9	2,02	vinilo
6,813	d	6,4	4,05	Phe
4,867	t	6	4,00	etileno
3,718	t	6	4,05	etileno
3,36	t	6	3,89	etileno
3,057	s		12,087	Dimetil(amina)
2,959	s		12,12	dimetilo
2,346	s		6,070	Me-tosilato

**Ejemplo ANT-01:**

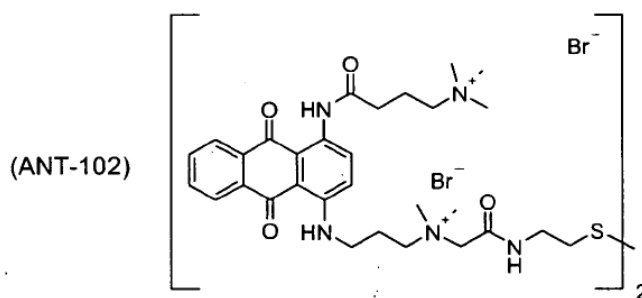
5 Se disuelven 2.95 g de 1-(3-dimetilaminopropil)amino-4-amino-antraquinona (RN 65274-31-9) y 1.80 g de bis(2-(2-bromoacetamido)etil)-disulfuro (RN 697755-79-6) en 20 ml de DMF y se agitan durante 5 horas a 40°C. La solución azul oscuro es agregada gota a gota en 500 ml de acetona bajo agitación vigorosa. El precipitado se filtra, se lava con 100 ml de acetona y se seca en un horno al vacío a 50°C, para producir 4.06 g del compuesto de fórmula



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

**Ejemplo ANT-02:**

10 Se disuelven 2.06 g del compuesto de fórmula (101) en 30 ml de NMP y se agregan 530 ml de cloruro de 4-bromobutirilo bajo agitación. Después de 40 minutos se agregan 10 ml de una solución 4.2 M de trimetilamina en etanol y la mezcla de reacción se agita a 80°C durante 17 horas. Luego se agregan 10 ml de acetona y el precipitado resultante se separa por filtración, se lava con acetona y se seca para dar 1.40 g del compuesto de fórmula



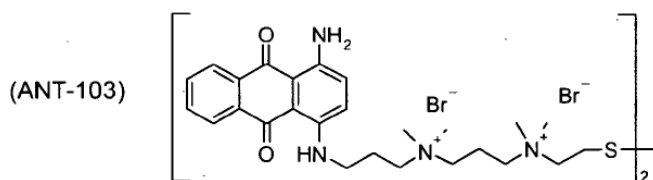
UVNIS [nm] (agua):  $\lambda_{\max}$  564.

#### Ejemplo ANT-03:

5 Etapa 1: Se agita una solución de 19.39 g de 1,3-dibromopropano en 10 ml de cloroformo a temperatura ambiente y se agrega una solución de 0.50 g de N,N'-tetrametilcistamina (RN 1072-11-3) en 10 ml de cloroformo a lo largo de un período de 8 horas. Después de agitación adicional durante 2 días el precipitado blanco resultante se filtra, se lava con cloroformo y se seca bajo vacío.

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

Rendimiento: 1.64 g del compuesto de fórmula

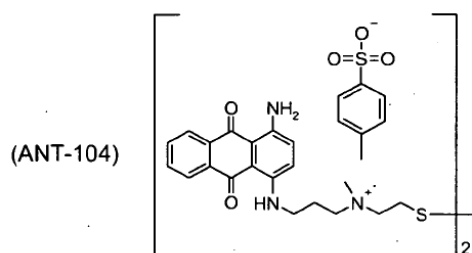


15 <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:  $\delta$  181.68, 181.23, 146.66, 146.58, 134.46, 134.17, 132.80, 132.70, 130.12, 126.13, 126.05, 124.12, 108.76, 108.43, 62.93, 61.93, 60.05, 60.00, 51.19, 51.00, 39.66, 30.86, 23.34, 17.36.

#### Ejemplo ANT-04:

20 5.00 g de 1-(3-dimetilaminopropil)amino-4-amino-antraquinona (RN 65274-31-9) y 3.58 g de bis(toluolsulfonato) de (2-hidroxietil)-disulfuro (RN 69981-39-1; preparado como se describe en Delacroix et al., Bull. Soc. Chim. France (1978), (9-10, Pt. 2), 481-4) se

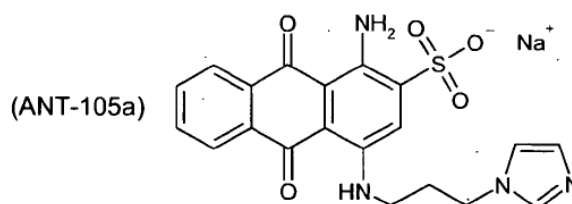
disuelven en 15 ml de NMP y se agitan a 80°C durante 72 horas. Luego la mezcla de reacción se vierte en 150 ml de acetona y el precipitado se separa del líquido sobrenadante. El residuo se somete a reflujo durante 1 hora en 60 ml de acetona se recolecta por filtración y se seca bajo alto vacío para obtener 3.55 g del compuesto de fórmula



MS (ES+): m/z 383 ( $M^{2+}$ ). UV/VIS [nm] (agua):  $\lambda_1$  567,  $\lambda_2$  615.

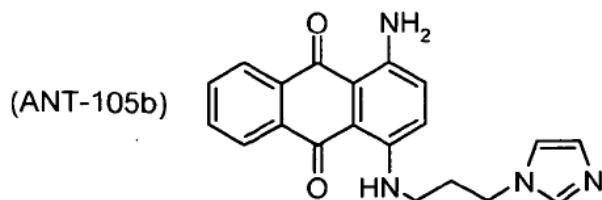
**Ejemplo ANT-05:**

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



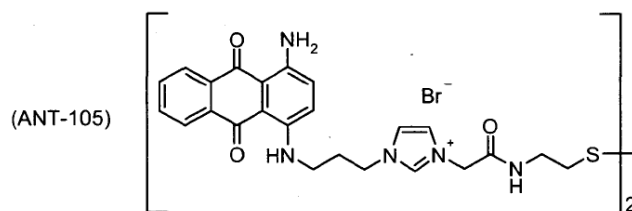
MS (ES-): m/z 425 (M). UVNIS [nm] (agua):  $\lambda_1$  = 591,  $\lambda_2$  = 633.

15 Etapa 2: A una suspensión de 30.78 g del compuesto de fórmula (105a) en 300 ml de agua se agregan 34 ml de solución de hidróxido de sodio (al 30%). La mezcla se calienta a 80°C y se agrega una solución de 16.31 g de glucosa en 90 ml de agua gota a gota durante un período de 40 minutos. Después de 30 minutos se enfría la suspensión hasta temperatura ambiente y se filtra. La torta de filtración se agita en 450 ml de solución de hidróxido de sodio 4 molar, se filtra y se lava con agua. El residuo se seca en un horno al vacío a 50°C, para producir 19.69 g del compuesto de fórmula



20 MS (ES+): m/z 347 (M+1). UV/VIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1):  $\lambda_1$  569,  $\lambda_2$  612.

Etapa 3: Se disuelven 1.28 g del compuesto de fórmula (105b) y 0.73 g de bis(2-(2-bromoacetamido)-etil)-disulfuro (RN 697755-79-6) en 20 ml DMF y se agitan durante 3 días a 40°C. La solución azul oscura es agregada entonces gota a gota lentamente a 500 ml de acetona bajo agitación vigorosa. El precipitado se filtra, se lava con 100 ml de acetona y se seca en un horno al vacío a 50°C para producir 0.935 g del compuesto de fórmula



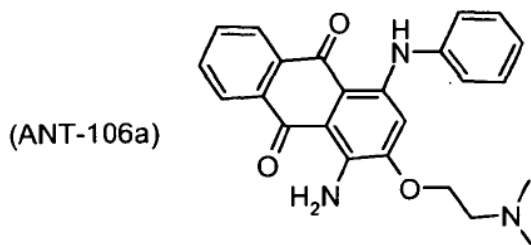
25

MS (ES+): m/z 463 ( $M^{2+}$ ). UV/VIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1):  $\lambda_1$  571,  $\lambda_2$  609.

**Ejemplo ANT-06:**



Etapa 1: Una mezcla de 5.00 g de C.I. Acid blue 25 (RN 6408-78-2), 7.93 g de hidróxido de potasio y 20 ml de N,N-dimetil-etanolamina se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. Luego la mezcla de reacción se vierte en 200 ml de agua y el precipitado resultante se recolecta por filtración. El sólido es agitado en 200 ml de agua durante 30 minutos, luego se filtra y se seca bajo vacío a 60°C para obtener 1.69 g del compuesto de fórmula

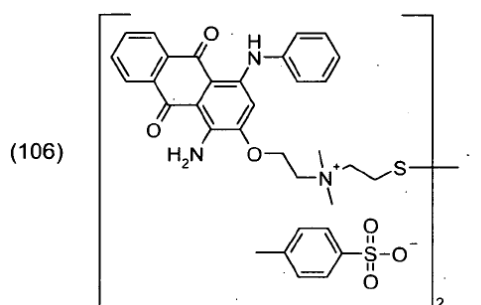


5

MS (ES+): m/z 402 (M+1). UVNIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1):  $\lambda_1 = 554$ ,  $\lambda_2 = 591$ .

Etapa 2: 0.50 g del compuesto de la fórmula (106a) y 0.29 g de bis(toluolsulfonato) of (2-hidroxietil)-disulfuro (RN 69981-39-1) se disuelven en 3 ml de NMP y se agitan a 40°C durante 72 horas. Luego la mezcla se agita durante 72 horas adicionales a 50°C. Luego la mezcla de reacción se agrega gota a gota en 200 ml de tert-butil-metil-éter. El precipitado se separa por filtración, se disuelve de nuevo en 3 ml de NMP y se precipita agregando la solución gota a gota en 50 ml de tert-butil-metil-éter. Después de la filtración el producto se seca bajo vacío para obtener 0.32 g del compuesto de fórmula

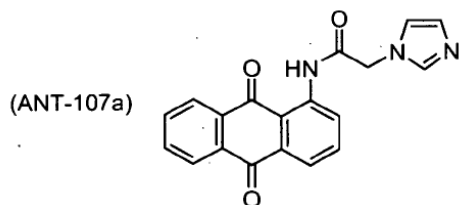
10



MS (ES+): m/z 461 ( $M^{2+}$ ). UV/VIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1):  $\lambda_1 = 556$ ,  $\lambda_2 = 593$ .

### 15 Ejemplo ANT-07:

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

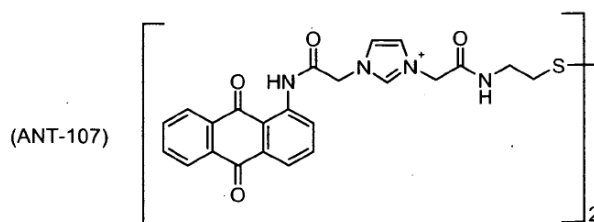


20

MS (ES+): m/z 332 (M+1). UVNIS [nm] (agua/acetonitrilo 1:1):  $\lambda_{max} = 394$ .

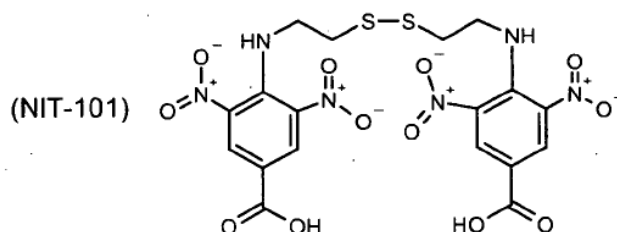
Etapa 2: 1.28 g del compuesto de fórmula (107a) y 0.726 g de bis(2-(2-bromoacetamido)-etil)-disulfuro (RN 697755-79-6) se mezclan en 5 ml de dimetilformamida y se agitan a 60°C durante 24 horas. La mezcla de reacción se vierte en 150 ml de acetona bajo agitación. El precipitado se filtra y se lava dos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

25



MS (ES+):  $m/z$  448 ( $M^{2+}$ ). UV/VIS [nm] (agua):  $\lambda_{\max} = 395$ .

**Ejemplo NIT-01:** Preparación del compuesto de fórmula



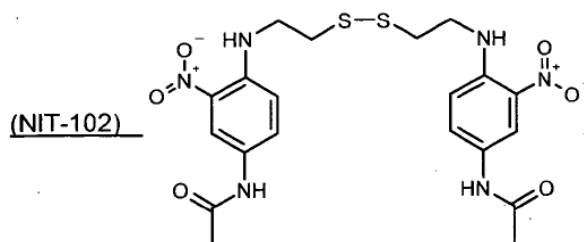
- 5 2.0 g (8,1 mmol) de ácido 4-cloro-3,5-dinitro benzoico se colocan en 6 ml de acetona. Se agregan 0.092 g (8.1 mmol) de clorhidrato de cisteamina disueltos en 10 ml de  $H_2O$  a la solución resultante. El valor de pH de esta mezcla se ajusta a 9 con hidróxido de sodio 10 N. La solución de reacción se agita a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. El valor de pH es controlado a intervalos distintos por adición de hidróxido de sodio 10 N y se ajusta a 9.
- 10 Después del tiempo de reacción de 6 horas la mezcla se acidifica con HCl 2 N y el precipitado se filtra. La torta de filtración se lava con HCl (10 N) y luego con agua destilada.

El sólido es recristalizado desde agua/acetona.

Se obtienen 1.5 g de un sólido color amarillo-naranja.

Pf: 253-255°C.

- 15 **Ejemplo NIT-02:** Preparación del compuesto de fórmula



Se dispersan 5.66 g (25.2 mmol) de dihidrocloruro de cisteamina en 40ml de dimetilsulfóxido.

Se agregan paso a paso 8.46 g (100.8 mmol) de hidrógeno carbonato de sodio.

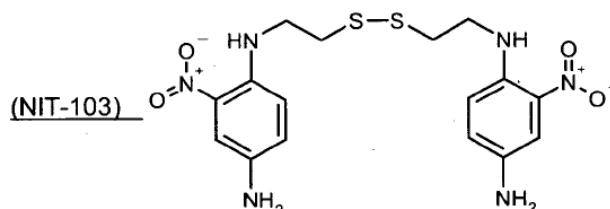
- 20 Luego se agregan gota a gota a 45°C 10.0g (50.4 mmol) de 4-fluoro-3-nitrofenilacetamida, disueltos en 100 ml de dimetilsulfóxido

La mezcla de reacción se agita durante 7 horas a 80°C y se enfría hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se coloca en una mezcla agua/hielo y se ajusta a pH 3 mediante la adición de HCl concentrado.

El precipitado resultante se filtra, se lava con agua varias veces y se seca in vacuo. Se obtienen 12.4 g (97%) de un colorante rojo.

Pf: 199-201°C.

**Ejemplo NIT-03:** Preparación del compuesto de fórmula



5

5.00 g (9.8 mmol) de di-2-[4-acetamino-2-nitrofenil]etileno disulfuro se distribuyen en 50 ml de ácido clorhídrico al 20%.

La suspensión obtenida se somete a reflujo durante 4 horas, con lo cual el color de la mezcla de reacción cambia de rojo a naranja.

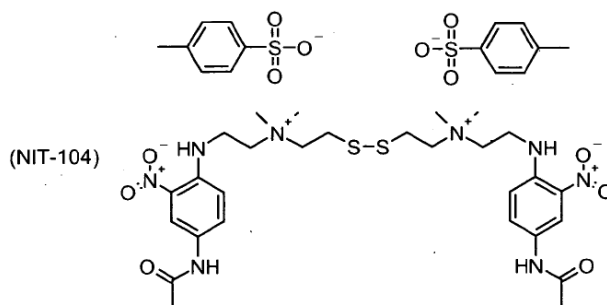
10 Luego la mezcla de reacción heterogénea se enfría hasta temperatura ambiente y el pH se ajusta a 4 con NaOH al 20%.

El precipitado se filtra y se lava con solución de hidrógeno carbonato de sodio al 10% y luego se neutraliza con agua.

Se obtienen 3.5 g (84%) de un colorante violeta.

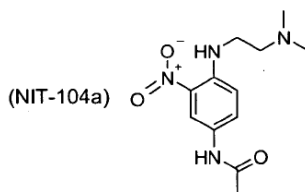
Pf: 193-195°C

15 **Ejemplo NIT-04:** Preparación del compuesto de fórmula



20 a. 20 g de 4-fluoro-3-nitrofenilacetamida, 8.48 g de carbonato de potasio y 9.07 g N,N-dimetil-etilendiamina se disuelven en 50 ml de dimetil sulfóxido. La mezcla de reacción se agita durante 3 días a 80°C y luego se enfría hasta temperatura ambiente. La suspensión resultante se vierte en 300 ml de hielo y se filtra. El sólido recolectado se seca in vacuo durante la noche a 60°C para producir 23.79 g de un polvo rojo.

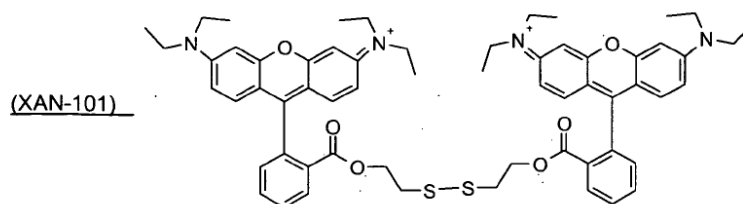
MS (ES-): m/z 265 (M-1). UV/VIS [nm] (agua):  $\lambda_{max}$  458



- b. 34 g del compuesto de fórmula (104a) y 30 g del bis(toluolsulfonato) de (2-hidroxietil)-disulfuro (RN 69981-39-1; preparada como se describe en Delacroix et al., Bull. Soc. Chim. France (1978), (9-10, Pt. 2), 481-4) se suspenden en 80 ml de NMP y se agitan durante 3 días a 45°C. Luego se agrega lentamente 1 l de tert-butil metil éter a la mezcla de reacción y el precipitado resultante se recolecta por filtración. Luego el producto crudo se redissuelve en 200 ml de etanol y se precipita de nuevo mediante la adición de 150 ml de tert-butil metil éter. El sólido se recolecta por filtración y se seca in vacuo para producir 22.6 g de un polvo color naranja que corresponde al compuesto de fórmula (104).

MS (ES+): m/z 326 (M2+), UV/VIS [nm] (agua):  $\lambda_{\max}$  466.

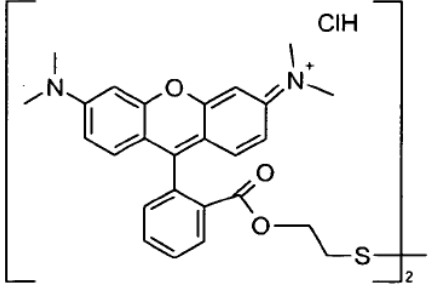
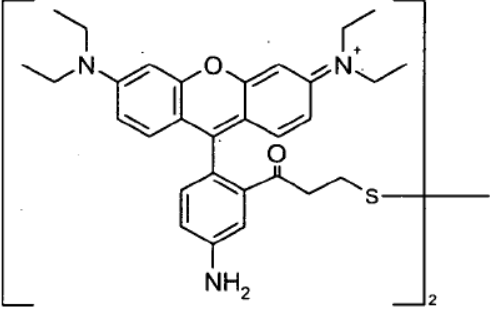
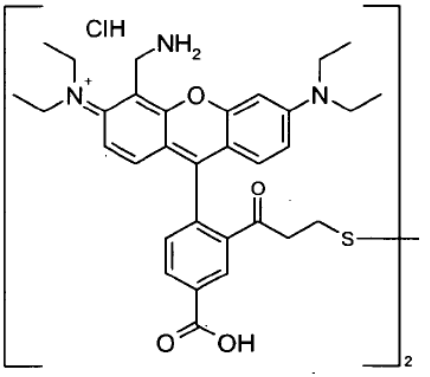
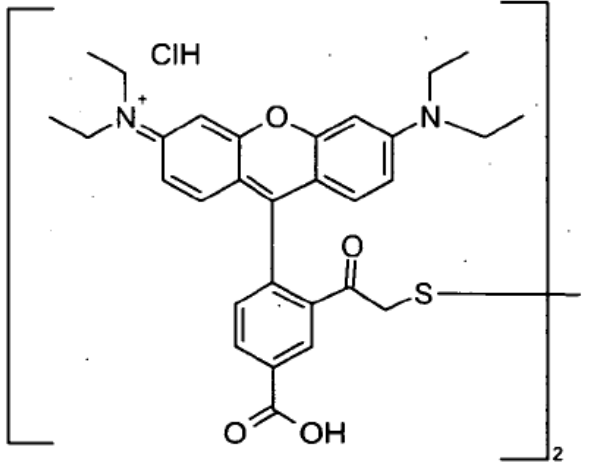
**Ejemplo XAN-01:** Preparación del compuesto de fórmula



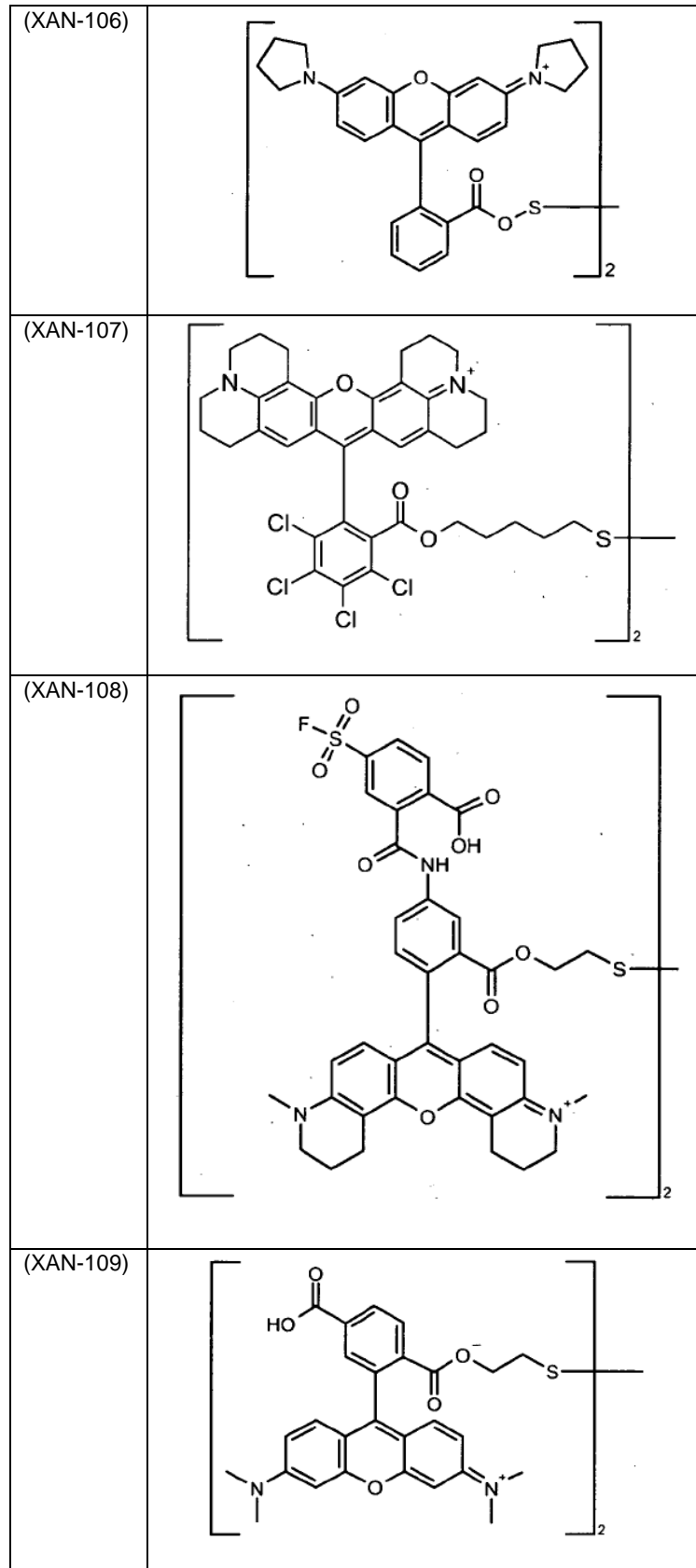
- 10 (a<sub>1</sub>) Condensación
- Se agregan 300 ml de cloroformo al recipiente de reacción.
- Se introducen 10.5 g de rodamina B con mezcla.
- Se agrega la cantidad equivalente (1.54 g) de 2,2-ditiodietanol, 12.0 g dicitclohexilcarbodiimida y una cantidad catalítica (7.6 g) de pirolidinopiridina.
- 15 La mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 293°C.
- El producto de reacción se separa por lavado con 100 ml de una solución de ácido clorhídrico al 3% y luego con 100 ml de agua con 3% de sal.
- La solución se evapora hasta sequedad al vacío para obtener 12 g de un producto sólido de color azul rojizo.
- 20 El producto es caracterizado por los datos de <sup>1</sup>H-RMN en metanol deuterado (128 barridos)/ 360 MHz:

8,350	d	6,7	1,98	phe
7,831	d	6,7	2,02	Phe
7,831	d	6,6	2,03	phe
7,425	d	6,1	2,04	phe
7,153	d	8,8	4,02	xanteno
7,102	d	9,1	4,05	xanteno
6,984	s		4,0	xanteno
4,21	t	6	4,00	Etileno
3,70	t	7	16,10	etilo
2,57	t	6	4,08	Etileno
1,319	t	7	24,3	Etilo

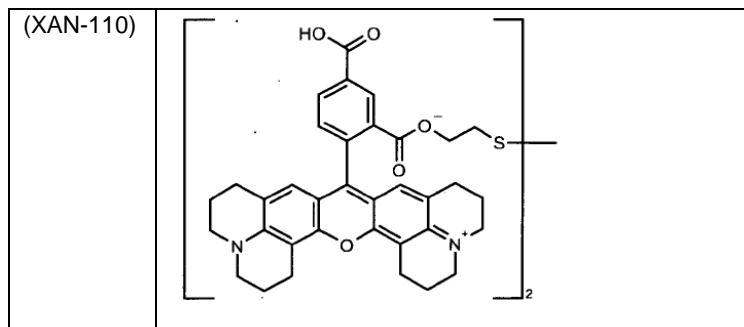
**Ejemplos XAN-02 - XAN-10:** Los siguientes compuestos XAN-102 - XAN-110) pueden ser preparados de acuerdo con el método descrito en el XAN-01:

(XAN-102)	
(XAN-103)	
(XAN-104)	
(XAN-105)	

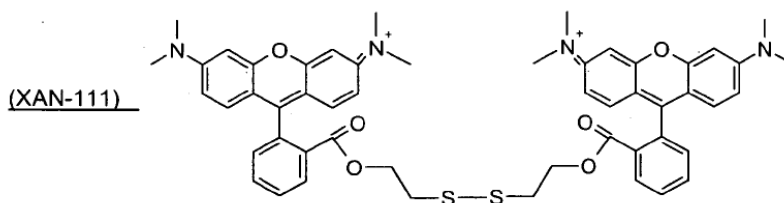
(continuación)



(continuación)



**Ejemplo XAN-11:** Preparación del compuesto de fórmula



5 (a) Condensación

Se agregan 300 ml de cloroformo al recipiente de reacción.

Se introducen 10.5 g del material crudo con mezcla, la cantidad equivalente (1.54 g) de 2,2-ditiodietanol, 12.0 g de dicitclohexilcarbodiimida y una cantidad catalítica (7.6 g) de pirrolidinopiridina.

La mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 293°C.

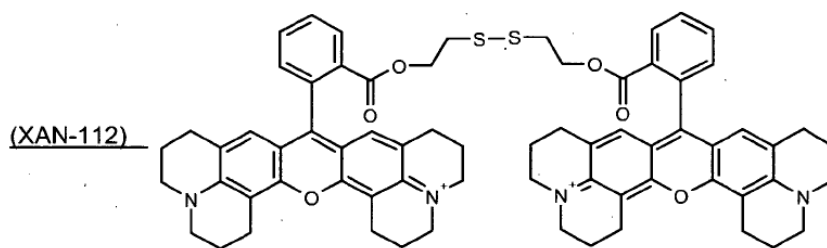
10 El producto de reacción se separa por lavado con 100 ml de una solución de ácido clorhídrico al 3%, luego con 100 ml de agua con 3% de sal.

La solución se evapora hasta sequedad al vacío para obtener 12 g de un producto sólido de color azul rojizo.

El producto se caracteriza por los datos de <sup>1</sup>H-RMN en metanol deuterado (128 barridos)/ 360 MHz

7,970	d	9,7	1,98	phe
7,571	d	9,5	2,02	phe
7,571	d (superpuesto)	9,6	2,03	phe
7,436	d (superpuesto)	2,6	2,04	xanteno
7,215	d	6,8	4,02	xanteno
7,102	d	6,5	2,025	phe
6,528	s		4,05	xanteno
4,19	t	7	4,00	etileno
3,29	t	7	16,10	metil
2,57	t	7	4,08	etileno

**Ejemplo XAN-12:** Preparación del compuesto de fórmula



Se agregan 300 ml de cloroformo al recipiente de reacción.

- 5 Se introducen con mezcla 10.5 g de rodamina G, la cantidad equivalente (1.54 g) de 2,2-ditiodietanol, 12.0 g de dicitohexilcarbodiimida y una cantidad catalítica (7.6 g) de pirolidinopiridina y se agregan a la mezcla de reacción con agitación durante 24 horas a 293°C.

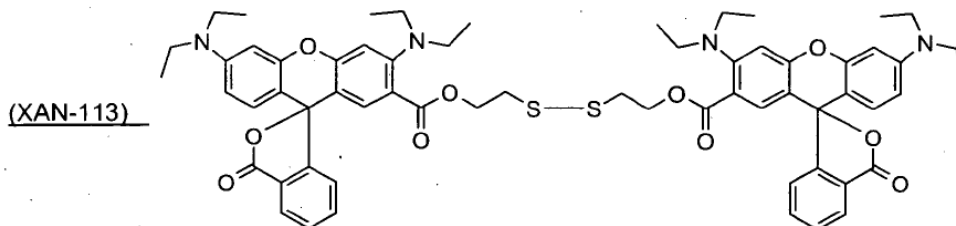
El producto de reacción se separa por lavado con 100 ml de una solución de ácido clorhídrico al 3%, luego con 100 ml de agua y 3% de sal.

La solución se evapora hasta sequedad al vacío para obtener 12 g de un producto sólido de color azul rojizo.

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

8,350	d	6,7	1,98	phe
7,831	d	6,7	2,02	phe
7,831	d superpuesto	6,6	2,03	phe
7,425	d superpuesto	6,1	2,04	phe
7,153	d	8,8	4,02	xanteno
7,102	d	9,5	4,025	xanteno
6,984	s		4,05	xanteno
4,21	t	6	4,00	etileno
3,70	t	7	16,10	etileno
2,57	t	6	4,08	etileno
2,319	t	7	16,3	etileno

**Ejemplo XAN-13:** Preparación del compuesto de fórmula



(a) Agente alquilante

- 15 Se enfría una mezcla de 15.4 g de 2,2-ditiodietanol en 100 ml de cloroformo y 241 g de piridina con agitación a 0°C:



Se agregan 22.0 g de cloruro de mesilo en cantidades pequeñas, manteniendo la temperatura por enfriamiento externo.

Después de terminar la adición la mezcla se deja durante la noche en el refrigerador para terminar la reacción.

- 5 La mezcla de reacción se combina con una pasta de agua/ácido clorhídrico y hielo, se separan las fases, se lavan con agua y se secan.

La solución de diéster de metanosulfonato se utiliza para la etapa de reacción (b).

(b) Alquilación

La mezcla de reacción de 250 g de agua y 103 g del precursor de xanteno obtenido en la etapa de reacción (a) se ajusta a pH 9.2 con carbonato de sodio.

- 10 Se agregan 80 ml de tolueno y la cantidad equivalente (32.0 g) de diéster y una cantidad catalítica (0.6 g) de bromuro de tetrabutil amonio y la mezcla de reacción se agita durante 6 horas a 300 K.

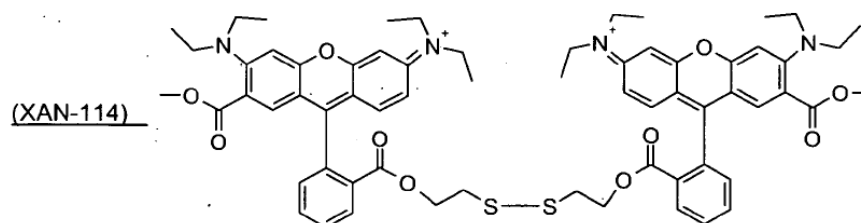
El producto de reacción se calienta a 350 K, se separa la fase acuosa inferior, se lava la fase de tolueno superior, y se agregan 160 ml de agua y tolueno destilado.

El precipitado se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 90 g de un producto sólido color naranja.

- 15 El producto está caracterizado por los datos de <sup>1</sup>H-RMN en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360 MHz

7,970	d	6,7	1,98	phe
7,571	d	6,5	2,02	phe
	superpuesto			
7,571	d	6,6	2,03	phe
	superpuesto			
7,436	d	2,6	2,04	xanteno
7,215	d	8,8	4,02	xanteno
7,102	d	9,5	2,025	phe
6,528	s		4,05	xanteno
4,19	t	7	4,00	etileno
3,29	t	7	16,10	etilo
2,57	t	7	4,08	etileno
1,319	t	7	24,3	etilo

**Ejemplo XAN-14:** Preparación del compuesto de fórmula



(a) Condensación

- 20 Se agregan 300 ml de cloroformo al recipiente de reacción.

Se introducen 10.5 g de Pergascript Naranja con mezcla, se agrega la cantidad equivalente (1.54 g) de 2,2-ditiodietanol y 12.0 g de dicitclohexilcarbodiimida y una cantidad catalítica (7.6 g) de pirolidinopiridina y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a 293°C.

5 El producto de reacción se separa lavando con 100 ml de una solución de ácido clorhídrico al 3%, luego con 100 ml de agua y 3% de sal.

La solución se evapora a sequedad al vacío para obtener 12 g de un producto sólido de color azul rojizo.

El producto es caracterizado por los datos de <sup>1</sup>H-NMR, datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/360MHz

7,970	d	9,7	1,98	phe
7,571	d	9,5	2,02	phe
	superpuesto			
7,571	d	9,6	2,03	phe
	superpuesto			
7,436	d	2,6	2,04	xanteno
7,215	d	6,8	4,02	xanteno
7,102	d	6,5	2,025	phe
6,528	s		4,05	xanteno
4,19	t	7	4,00	etileno
3,29	t	7	16,10	etilo
2,57	t	7	4,08	etileno
1,319	t	7	24,3	etilo

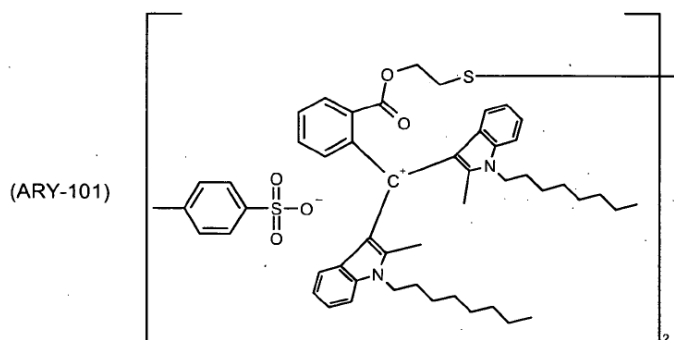
**Ejemplo ARI-01:**

10 Una solución de 10.00 g Pergascript I-6B (RN 50292-95-0), 1.259 g de ditiodietanol y 3.95 g de ácido tolueno sulfónico monohidrato en 100 ml de cloroformo se somete a reflujo durante 4 días con un separador de agua.

Después de ese tiempo no se observa separación de más agua.

El solvente se retira in vacuo y el producto crudo fue purificado por cromatografía de columna (sílica, gradiente de tolueno/acetona).

15 Rendimiento: 1.78 g del compuesto de fórmula



MS (ES +): m / z = 677 (M<sup>2+</sup>); UVNIS: λ<sub>max</sub> = 531 nm.

**Ejemplo OXA-01** (Procedimiento (a)):

Etapa 1: Se suspenden 6.34 g de 1-(3-metoxifenil)-piperazina diclorhidrato en 4 ml y se enfría a 0 – 5°C.

Se agregan gota a gota 8.58 g de una solución de metilato de sodio en metanol (1 mol de metilato en 179.6 g de solución) a esta suspensión, manteniendo la temperatura a 0 – 5°C.

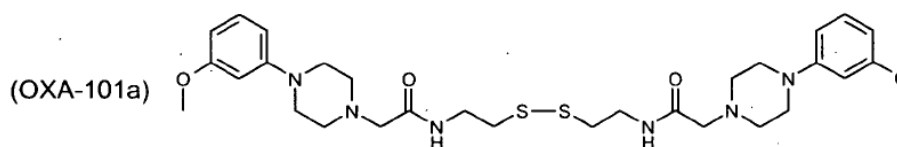
- 5 Después de terminar la adición la mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Finalmente el solvente es eliminado por evaporación y el aceite marrón remanente se disuelve en 40 ml de dimetil formamida.

Se agregan a esta solución 6.58 g de bis (2-(2-bromoacetamida) etilo disulfuro (RN 697755-79-6) y 4.66 g de carbonato de potasio y la mezcla de reacción se agita durante 5 días a 40°C. Luego la masa de reacción se vierte en 50 ml de dietil éter.

- 10 El producto precipita en forma de un aceite, el cual se disuelve en 100 ml de diclorometano y se lava con una solución de NaHCO<sub>3</sub>.

La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y se filtra.

Luego se evapora el solvente y el aceite remanente es purificado por cromatografía de columna (acetona, sílica) para producir 0.64 g del compuesto de fórmula



15

MS (ES+): m/z 617 (M+1).

Etapa 2: Se agregan 0.88 g de HBr (al 33%) gota a gota a una suspensión de 0.5 g del compuesto de la fórmula (101a) en 2 g de dimetil formamida y 2.5 g de agua a 0 – 5°C.

- 20 Después de terminar la adición la solución amarilla se calienta hasta la temperatura ambiente y se agregan lentamente 0.32 g de una solución acuosa de nitrito de sodio (al 46% en peso).

La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente hasta que la prueba de nitrito es negativa (papel de yoduro de potasio/almidón).

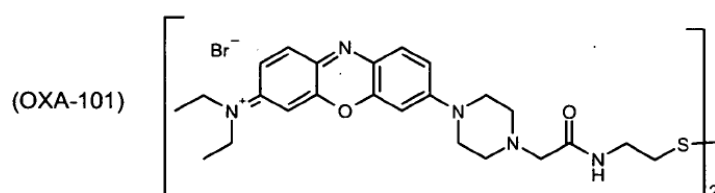
La mezcla de reacción oscura se utiliza para la etapa de reacción 3.

- 25 Etapa 3: Se disuelven 0.27 g de 3-dietilaminofenol en 3 g de dimetil formamida y después de la adición de unas pocas gotas de HBr (al 33%) la solución se calienta a 70°C.

A esta temperatura la mezcla de reacción oscura obtenida en la etapa de nitrosación se agrega a través de un embudo de goteo a lo largo de un período de 1 hora.

La solución azul resultante se agita durante una hora adicional, luego se enfría hasta temperatura ambiente y se vierte en 200 ml de acetona.

- 30 El precipitado se recoleta por filtración y se seca in vacuo para obtener 0.43 g del compuesto de fórmula



en forma de un polvo color azul oscuro, el cual puede ser utilizado para la tinción de cabello.

MS (ES +): m / z 453 (M<sup>2+</sup>); UVNIS (agua):  $\lambda_{\max 1}$  642nm, 588nm  $\lambda_{\max 2}$ .

**Ejemplo OXA-02** (Procedimiento (b)):

5 Etapa 1: Se enfría una solución de 7.58 g de 3-dietilamino-anisól en 37 g de dimetil formamida y 45 g de agua a 0°C. Luego se agregan 19.5 g de HBr (al 33%) a través de un embudo de goteo durante un período de 1 hora, tiempo durante el cual la temperatura se eleva a 15°C.

Luego se agregan 7.04 g de una solución acuosa de nitrito de sodio (al 46% en peso) gota a gota durante un período de 30 minutos.

10 La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente hasta que la prueba de nitritos es negativa (papel de yoduro de potasio/almidón).

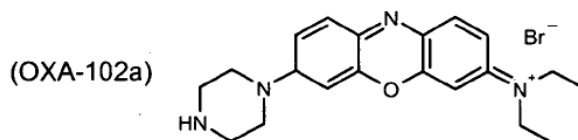
La solución oscura resultante se utiliza en la etapa 2.

Etapa 2: Se calienta una solución de 6.68 g de 1-(3-hidroxifenil) piperazina y 9 g de HBr (al 33%) en 10 g de dimetil formamida a 70°C.

15 A esta temperatura la solución oscura obtenida en la etapa 1 se agrega a través de un embudo de goteo durante un período de 2.5 horas.

La solución azul resultante se agita durante una hora adicional, luego se enfría a temperatura ambiente y se vierte en 300 ml de acetona.

El precipitado se recolecta por filtración y se agita en 100 ml de acetona en reflujo dos veces antes de ser filtrada y secada in vacuo para obtener 6.97 g del compuesto de fórmula



20 en forma de un polvo azul oscuro, el cual se utiliza para la etapa 3.

MS (ES+): m/z 337 (M<sup>+1</sup>); UV/VIS (agua):  $\lambda_{\max 1}$  634nm,  $\lambda_{\max 2}$  590nm.

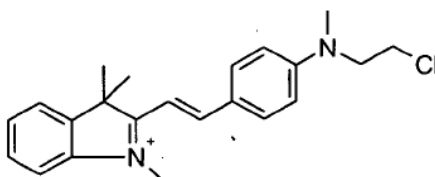
Etapa 3: Una solución de 0.5 g del compuesto de fórmula (102a), 0.24 g de bis(2-(2-bromoacetamida)etil)-disulfuro (RN 697755-79-6) y 0.08 g de carbonato de potasio en 50 ml de metanol se agita a 40°C durante 12 horas.

25 Después de ese tiempo el solvente es eliminado por evaporación, el sólido remanente se disuelve en 5 ml de dimetil formamida y esta solución se agrega gota a gota en 20 ml de acetona.

El precipitado resultante es recolectado por filtración y secado para obtener 0.23 g del compuesto de fórmula (OXA-101) en forma de un polvo azul oscuro, el cual puede ser utilizado para la tinción del cabello.

MS (ES+): m/z 453 (M<sup>2+</sup>); UV/VIS (agua):  $\lambda_{\max 1}$  642nm,  $\lambda_{\max 2}$  588nm.

30 Preparación del compuesto de fórmula (PRO-101a)



(a) Condensación

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

Se agrega la cantidad equivalente (35.0 g) de 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído y la mezcla de reacción se agita durante 6 horas a 30-40°C.

- 5 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 color violeta rojizo.

El producto es recristalizado dos veces desde metanol.

- 10 Se obtiene el producto es caracterizado por los datos de <sup>1</sup>H-NMR , datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/360 MHz:

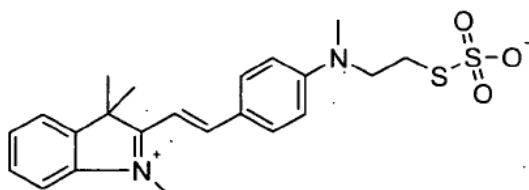
9,65	s		,03	benzal
8,328	d	6,7	1,00	vinilo
7,973	d	6,7	2,01	phe
7,669	d	16,6	2,03	ind
7,58	m	6,1	1,04	ind
7,52	m	6,5	1,025	ind
7,04	d	16,9	1,01	vinilo
6,976	d	6,4	2,00	phe
4,016	s		3,00	metilo
3,949	t	6	2,03	etileno
3,821	t	6	2,05	etileno
3,257	s		3,087	metil(amina)
1,8326	s		6,04	di me-ind

(b) Alquilación

Se disuelve un equivalente (10.0 g) de tiosulfato de sodio en 30 g del colorante alquilante (101c) con 75 ml de etanol como solvente.

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

- 15 Se obtiene el producto de la fórmula (PRO-101b).



El producto es caracterizado por los datos de <sup>1</sup>H-NMR , datos 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	metilo
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

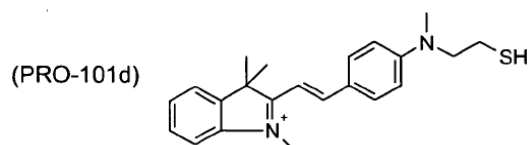
(c) Hidrólisis

Se disuelve un equivalente (4.0 g) de hidróxido de sodio con etanol absoluto como solvente en el compuesto (101 b) como el que se obtiene en la etapa (b).

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

El producto es cristalizado por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezcla, luego se separa por filtración, se lava y se seca en un secador al vacío.

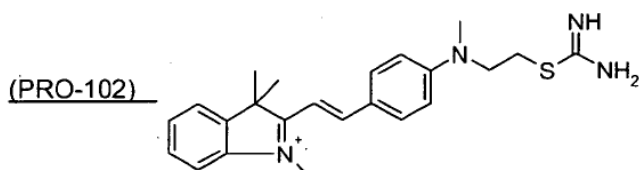
Se obtiene el compuesto de fórmula



- 10 El producto es caracterizado por los datos de <sup>1</sup>H-NMR , datos 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	metilo
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

**Ejemplo PRO-02:** Preparación del compuesto de fórmula



(a) Alquilación

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

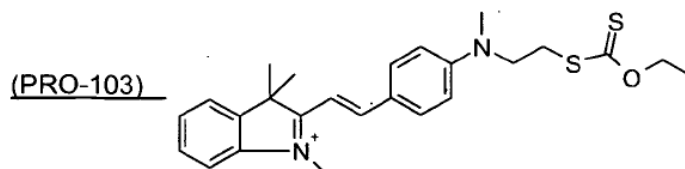
La temperatura se eleva hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 48 horas. El producto se cristaliza enfriando a temperatura ambiente bajo mezcla, luego se separa por filtración, se lava y se seca en un secador al vacío.

El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-NMR}$ , datos 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	metilo
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

10

**Ejemplo PRO-03:** Preparación del compuesto de fórmula



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

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

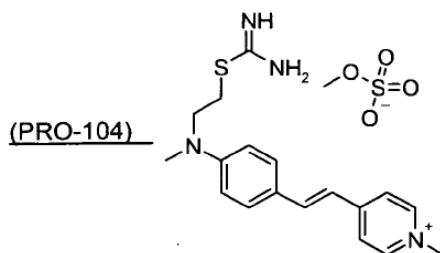
El producto se cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezcla, luego se separa por filtración, se lava y se seca en un secador al vacío.

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

## ES 2 402 574 T3

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	metilo
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

**Ejemplo PRO-04:** Preparación del compuesto de fórmula



(a) Alquilación

- 5 Se disuelven 68.8g de 4-metil-piridina en 80 ml de etanol absoluto como solvente. La temperatura se eleva a 333 K. Se introducen 94 g de sulfato de dimetilo en una mezcla en el lapso de una hora. La temperatura se mantiene a 333 K durante las siguientes 1.5 horas.

(b) Condensación

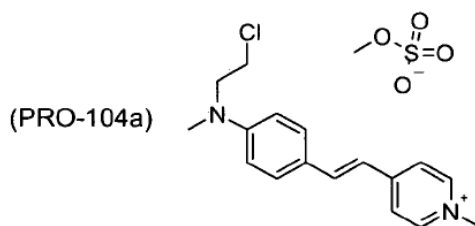
- 10 La cantidad equivalente (150.0 g) de 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído, 250 ml de etanol y una cantidad catalítica (9.6 g) de piperidina se agregan a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y la mezcla de reacción se agita durante 8 horas.

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 color naranja.

El producto se recristaliza dos veces desde metanol.

- 15 Se obtiene el producto de fórmula





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

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	metilo
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 at the N

(c):

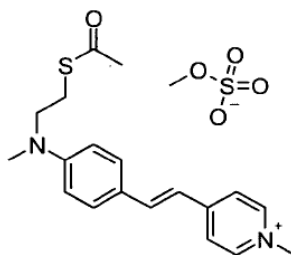
- 5 Se disuelve un equivalente (6.0 g) de tiourea en 75 ml de etanol absoluto como solvente en 20 g de colorante alquilante de la fórmula (PRO-104a).

La temperatura se eleva a reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 48 horas. El producto se cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezcla, luego se separa por filtración, se lava y se seca en el secador a vacío.

- 10 El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-NMR}$ , datos 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	metilo
3,831	t	6	2,00	etileno
3,696	s			mms
3,480	t	6	2,09	etileno
3,115	s		2,98	me en N

**Ejemplo 5:** Preparación del compuesto de la fórmula (PRO-105)



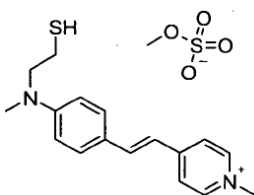
Se disuelve un equivalente (8.0 g) de tioacetato de potasio con etanol absoluto como solvente en 20 g del colorante alquilante de la fórmula (PRO-104a).

- 5 La temperatura se eleva a reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 horas. El producto se cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezcla, luego se separa por filtración, se lava y se seca en el secador a vacío.

El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-NMR}$ , datos 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	metilo
3,696	s		2,59	mms
3,581	t	6	1,80	etileno
3,104	s		2,98	me en N
3,084	t	6	1,90	etileno
2,358	s		2,78	acetato

**Ejemplo 6:** Preparación del compuesto de fórmula (PRO-106)



10

Se disuelve un equivalente (6.0 g) de tiourea con etanol absoluto en el compuesto de fórmula (PRO-104a).

La temperatura se eleva a reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 48 horas. El producto obtenido se disuelve en un equivalente (4.0 g) de hidróxido de sodio con etanol absoluto.

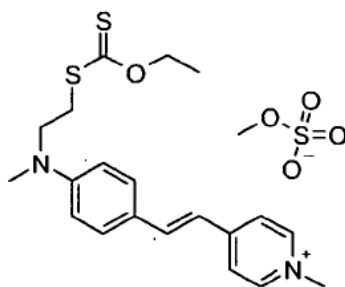
La temperatura se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 horas.

- 15 El producto se cristaliza enfriando a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y se seca en el secador a vacío.

El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-NMR}$ , datos 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	metilo
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 PRO-07:** Preparación del compuesto de fórmula (PRO-107)



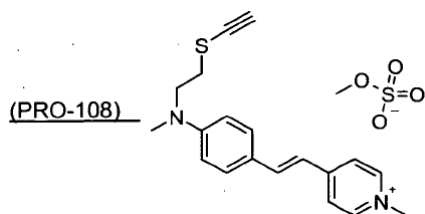
5 Un equivalente (14.0 g) de xantogenato de etilo se disuelve con 75 ml de etanol absoluto en 20 g del compuesto de fórmula (PRO-104a).

La temperatura se eleva a reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 18 horas. El producto se cristaliza por enfriamiento hasta temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y seca en el secador a vacío.

El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-NMR}$ , datos 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	metilo
3,818		6		
3,111	s		2,98	me am n
3,638	t	7	2,05	etileno
2,75	t	7	2,00	etileno

**Ejemplo PRO-8:** Preparación del compuesto de fórmula



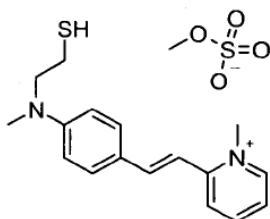
Se disuelve un equivalente (9.0 g) de tiocianato de potasio con 100 ml de etanol absoluto en 20 g del compuesto de fórmula (PRO-104a).

- 5 La temperatura se eleva a reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 36 horas. El producto se cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y seca en el secador a vacío.

El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-NMR}$ , datos 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	d	7,5	2,02	phe
4,2420	s		3,03	metilo
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 PRO-9:** Preparación del compuesto de fórmula (PRO-109)



10

(a) Alquilación

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

La temperatura se eleva a 333 K.

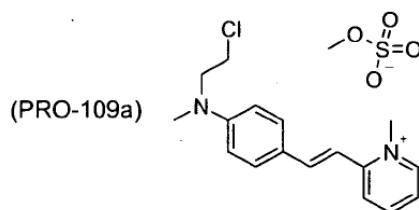
Se introducen 94 g de sulfato de dimetilo en esta mezcla durante una hora.

- 15 La temperatura se mantiene a 333 K durante las siguientes 3 horas.

(b) Condensación

La cantidad equivalente (150 g) de 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído, 250 ml de etanol y una cantidad catalítica (9.6 g) de piperidina se agregan a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y se agita durante 18 horas a 343 K.

- 5 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 color naranja de fórmula



El producto se recristaliza dos veces desde metanol.

El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-NMR}$ , datos 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	metilo
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

- 10 (c):

Se disuelve un equivalente (6.0 g) de tiourea en el compuesto de la fórmula (107a) con etanol absoluto.

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

(d) Hidrólisis

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

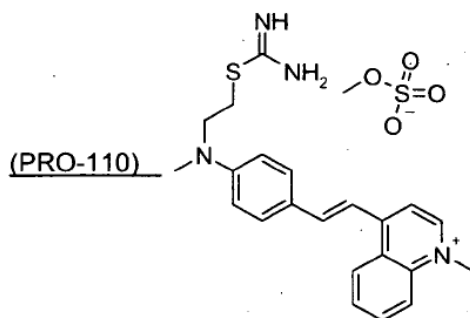
- 15 La temperatura se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 horas.

El producto se cristaliza por enfriamiento hasta temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y seca en el secador a vacío.

El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-NMR}$ , datos 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	metilo
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 PRO-10:** Preparación del compuesto de fórmula



(a) Alquilación

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

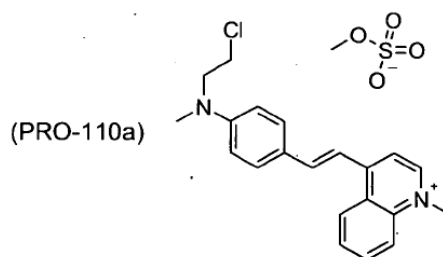
La temperatura se eleva a 333 K. Se introducen 94 g de sulfato de dimetilo en esta mezcla durante una hora.

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

(b) Condensación

- 10 La cantidad equivalente (1500 g) de 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído, 250 ml de etanol y una cantidad catalítica (9.6 g) de piperidina se agregan a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y la mezcla de reacción se agita durante 8 horas.

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 340 g de un producto sólido de color naranja de fórmula



El producto se recristaliza dos veces desde metanol.

5 El producto se caracteriza por los datos de  $^1\text{H-RMN}$  en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360 MHz y muestra un espectro complejo. Se probó la identidad a través de HPLC/MS, obteniendo un único pico sencillo con la masa de 337/339 dalton.

(c)

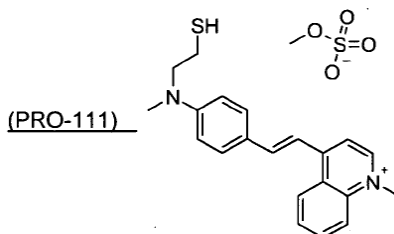
Se disuelve un equivalente (6.0 g) de tiourea en 30 g del compuesto de fórmula (108a) con etanol absoluto.

La temperatura se eleva a reflujo y se mantiene a  $80^\circ\text{C}$  durante las siguientes 48 horas.

10 El producto se cristaliza por enfriamiento hasta temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y se seca en el secador a vacío.

El producto es caracterizado por los datos de  $^1\text{H-RMN}$  en cloroformo deuterado (128 barridos)/ 360 MHz. Se probó la identidad mediante HPLC/MS, obteniendo un único pico sencillo con la masa de 377 dalton

**Ejemplo PRO-11:** Preparación del compuesto de fórmula



15 (a)

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

La temperatura se eleva a reflujo y se mantiene a  $80^\circ\text{C}$  durante las siguientes 48 horas.

(b) Hidrólisis

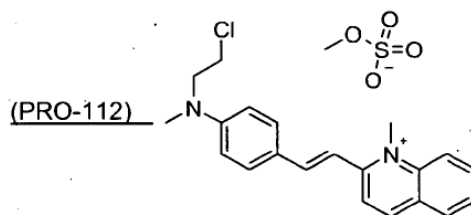
Se disuelve un equivalente (4.0 g) de hidróxido de sodio en la sustancia obtenida en la etapa (a) con etanol absoluto.

20 La temperatura se mantiene a  $80^\circ\text{C}$  durante las siguientes 4 horas.

El producto se cristaliza por enfriamiento hasta temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y se seca en el secador a vacío.

A través de HPLC/MS se comprobó la identidad, obteniéndose un pico sencillo con la masa de 333 dalton

**Ejemplo PRO-12:** Preparación del compuesto de fórmula



## (a) Alquilación

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

La temperatura se eleva hasta 333 K.

- 5 Se introducen 94 g de sulfato de dimetilo durante una hora en esa mezcla.

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

## (b) Condensación

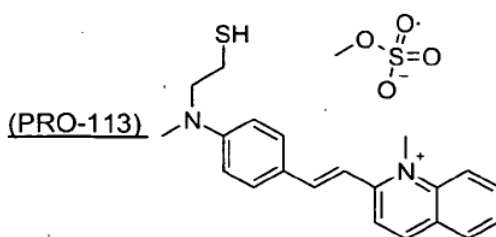
- 10 La cantidad equivalente (150.0 g) de 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído, 250 ml de etanol y una cantidad catalítica (9.6 g) de piperidina se agregan a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y la mezcla de reacción se agita durante 8 horas.

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 340 g de un producto sólido color naranja de fórmula (PRO-110). El producto se recristaliza dos veces desde metanol.

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

- 15 Muestra un espectro complejo. Se prueba la identidad a través de HPLC/MS, obteniendo un pico sencillo con la masa de 337/339 dalton

**Ejemplo PRO-13:** Preparación del compuesto de fórmula



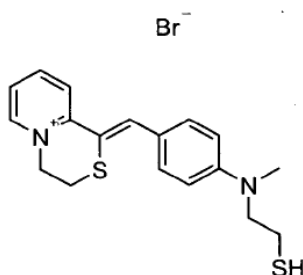
Se disuelve un equivalente (6.0 g) de tiourea en 30 g del compuesto de fórmula (PRO-112a) con etanol absoluto.

- 20 La temperatura se eleva hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 48 horas. El producto se cristaliza por enfriamiento hasta temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y se seca en secador a vacío.

A través de HPLC/MS se comprobó la identidad, obteniéndose un pico sencillo con la masa de 334 dalton

**Ejemplo PRO-14:** Preparación del compuesto de fórmula (PRO-114)





## (a) Agente alquilante

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

- 5 Después de terminar la adición la mezcla se deja durante la noche en el refrigerador y se termina la reacción.

La mezcla de reacción se mezcla con una pasta de agua/ácido clorhídrico y hielo, las fases se separan, se lavan con agua y se secan.

La solución del diéster de toluenosulfonato se utiliza para la etapa (b).

## (b) Alquilación

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

La temperatura se eleva a 60°C y se mantiene a 60°C durante las siguientes 24 horas.

## (c) Condensación

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

- 15 Se agregan la cantidad equivalente de 2-cloroetil-metilamino-benzaldehído y una cantidad catalítica de piperidina y la mezcla de reacción se agita durante 40 horas a 80°C.

El producto de reacción se precipita por enfriamiento, luego se separa por filtración y se seca al vacío para obtener 39 g de un producto sólido color naranja.

El producto se recrystaliza dos veces desde isopropanol.

- 20 El producto es caracterizado por los datos de <sup>1</sup>H-NMR, datos en cloroformo deuterado (128 barridos)/360MHz

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

(continuación)

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)

5 Se disuelve un equivalente (5.0 g) de tiourea en 20 g del colorante de alquilación anterior con 75 ml de etanol absoluto.

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

(e) Hidrólisis

Se disuelve un equivalente (4.0 g) de hidróxido de sodio con etanol absoluto como solvente en la sustancia de la etapa (d).

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

El producto se cristaliza enfriando hasta temperatura ambiente bajo mezclado, luego se separa por filtración, se lava y se seca en el secador a vacío.

El producto es caracterizado por los datos de <sup>1</sup>H-NMR , datos 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

## 15 B – Ejemplos de aplicación

En la Tabla EX-1 se muestran los colorantes de sulfuro, los cuales pueden ser combinados, pero no se limitan a estos ejemplos.

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(101)		amarillo
(102)		amarillo
(103)		amarillo
(104)		amarillo

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(105)		amarillo
(106)		amarillo
(107)		amarillo
(108)		amarillo
(109)		amarillo

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(110)		amarillo
(111)		amarillo
(112)		amarillo
(113)		naranja
(114)		naranja
(115)		naranja

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(116)		naranja
(117)		naranja
(118)		naranja
(119)		naranja
(120)		naranja
(121)		naranja

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(122)		<p>naranja</p>
(123)		<p>naranja</p>
(124)		<p>naranja</p>
(125)		<p>naranja</p>

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(126)		naranja
(127)	<p>Br<sup>-</sup></p>	naranja
(128)		naranja
(129)	<p>F<sup>-</sup></p>	rojo
(130)		rojo
(131)		rojo



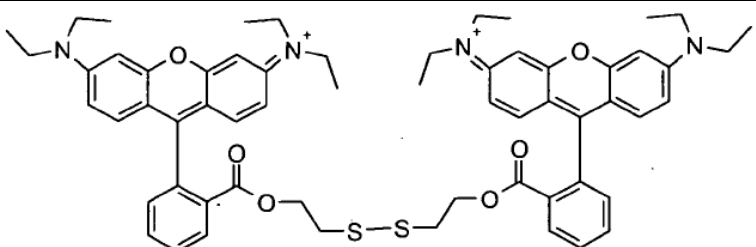
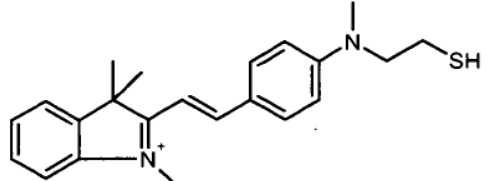
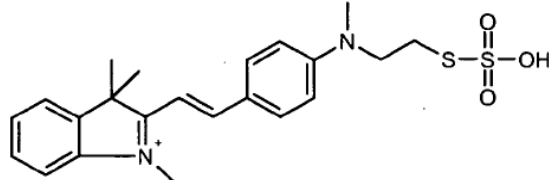
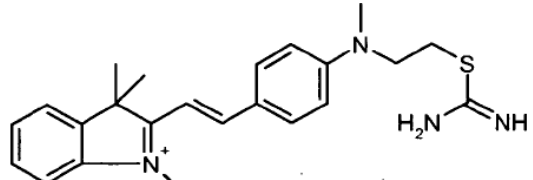
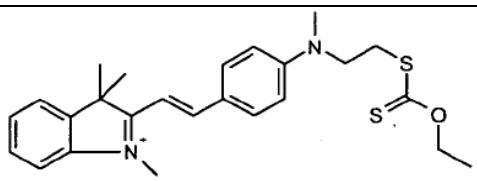
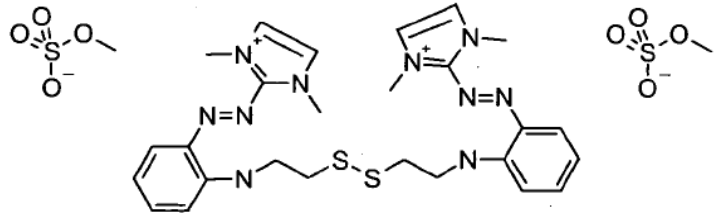
(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(132)		rojo
(133)		rojo
(134)		rojo
(135)		rojo
(136)		rojo

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(137)		rojo
(138)		rojo
(139)		rojo
(140)		rojo

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(141)		rosa
(142)		rosa
(143)		rosa
(144)		rosa
(145)		rosa
(146)		violeta

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(147)		violeta
(148)		violeta
(149)		violeta
(150)		violeta

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(151)		violeta
(152)		violeta
(153)		azul
(154)		azul
(155)		azul

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(156)		azul
(157)		azul
(158)		azul

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(159)		azul
(160)		azul
(161)		azul
(162)		azul

(continuación)

Tabla EX-1: COLORANTES DE SULFURO ÚTILES PARA MEZCLAS PARA TINCIÓN DE CABELLO		
Comp. de fórmula	Estructura	Color
(163)		azul
(164)		azul

Para el tratamiento del cabello se usan las siguientes composiciones:

Composición (B-1)	
Formulación permanente (cantidades en porcentaje en peso)	
Tioglicolato de Amonio (71%)	21,6
Hidrogenocarbonato de Amonio	5,00
Poliquaternium-11	1,00
Polioléster de aceite de ricino hidrogenado	0,80
Etoxi Diglicol	1,50
Clorofilina	0,05
Perfume	0,2
Amoniaco	pH 8.5
Agua	ad 100,00

Composición (B-2)	
Formulación colorante (cantidades en porcentaje en peso)	
Mezcla de colorante como se describe en las tablas 2 y 3	X
alcohol cetil estearílico	11.00
Olet-5	5.0
Ácido oleico	2.5
monoetanolamida del ácido esteárico	2.5
monoetanolamida de ácidos grasos de coco	2.5



(continuación)

Composición (B-2)	
Formulación colorante (cantidades en porcentaje en peso)	
Lauril sulfato de sodio	1.7
1,2-propanodiol	1.0
cloruro de amonio	0.5
EDTA, sal de tetrasodio	0.2
Perfume	0.4
Hidrolizado de proteína de trigo	0.2
Sílica	0.1
Amoniaco (25%)	9.2
Composición: pH	9.8
Agua	ad 100

Composición (B-3)	
Formulación de fijación permanente (cantidades en porcentaje en peso)	
Peróxido de Hidrógeno	2,5
Alcohol Cetil Estearílico	2,0
Lauril éter sulfato de sodio	1,2
C <sub>12</sub> -C <sub>4</sub> -Alquilpoliglicoléter	1,0
Perfume	0,2
Agua	ad 100,0

Estas tres composiciones (b-1) - (b-3) se aplican al cabello de acuerdo con el siguiente procedimiento general:

- 5 Se somete a champú un mechón de cabello humano decolorado. Luego el mechón de cabello humano secado con toalla se coloca sobre la placa de vidrio. Se aplica la solución (B-1) (solución permanente) al mechón de cabello húmedo. Después de 10 minutos el mechón de cabello húmedo se enjuaga bajo agua del grifo y se presiona con una toalla de papel. Después de esto el mechón se trata con una solución (B-2) que contiene las mezclas de colorantes descritas en la Tabla 2 durante 20 minutos y luego se enjuaga con agua. Luego se aplica la solución (B-3)
- 10 (de fijación permanente) al mechón de cabello secado con la toalla. Después de 10 minutos el mechón de cabello se enjuaga bajo agua del grifo otra vez y se seca.

El resultado de color para cada mezcla de colorante se da en las tablas 2 y 3. En general todos los mechones mostraron una coloración intensa y una muy buena resistencia al lavado.

Tabla Ex-2: Combinaciones de dos colorantes sulfuro

Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
(101)	amarillo	0,05									
(102)	amarillo								0,05		
(103)	amarillo		0,05							0,05	
(104)	amarillo										
(105)	amarillo										
(106)	amarillo										
(107)	amarillo			0,05							
(108)	amarillo										
(109)	amarillo				0,05						
(110)	amarillo					0,05					
(111)	amarillo						0,05				
(112)	amarillo							0,05			
(113)	naranja	0,05									
(114)	naranja										

ES 2 402 574 T3

Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(115)	naranja		0,05								0,05
(116)	naranja										
(117)	naranja										
(118)	naranja										
(119)	naranja			0,05							
(120)	naranja										
(121)	naranja										
(122)	naranja										
(123)	naranja										
(124)	naranja										
(125)	naranja										
(126)	naranja										
(127)	naranja										
(128)	naranja										
(129)	rojo										0,05
(130)	rojo										
(131)	rojo										
(132)	rojo				0,05						
(133)	rojo					0,05					
(134)	rojo										
(135)	rojo										
(136)	rojo										
(137)	rojo										
(138)	rojo										
(139)	rojo						0,05				
(140)	rojo										
(141)	rosa										
(142)	rosa										
(143)	rosa							0,05			
(144)	rosa										
(145)	rosa										
(146)	violeta								0,05		
(147)	violeta										
(148)	violeta										
(149)	violeta										
(150)	violeta										
(151)	violeta										
(152)	violeta										
(153)	azul									0,05	
(154)	azul										
(155)	azul										
(156)	azul										
(157)	azul										
(158)	azul										
(159)	azul										
(160)	azul										

ES 2 402 574 T3

Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
(161)	azul										
(162)	azul										
(163)	azul										
(164)	azul										
Contenido total de colorante X		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Resultado de color en cabello decolorado <sup>1)</sup>		C	C	C	O	O	O	B	B	G	R

Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
(101)	amarillo										
(102)	amarillo										
(103)	amarillo						0,1				
(104)	amarillo										
(105)	amarillo										
(106)	amarillo										
(107)	amarillo										
(108)	amarillo										
(109)	amarillo										
(110)	amarillo										
(111)	amarillo										
(112)	amarillo										
(113)	naranja										
(114)	naranja						0,1				
(115)	naranja							0,5			
(116)	naranja										
(117)	naranja										
(118)	naranja										
(119)	naranja	0,05									
(120)	naranja										
(121)	naranja										
(122)	naranja										
(123)	naranja										
(124)	naranja										
(125)	naranja										
(126)	naranja										
(127)	naranja		0,05								
(128)	naranja										
(129)	rojo										
(130)	rojo			0,05							
(131)	rojo				0,05						
(132)	rojo										
(133)	rojo										

ES 2 402 574 T3

Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
(134)	rojo										0,1
(135)	rojo										
(136)	rojo										
(137)	rojo										
(138)	rojo										
(139)	rojo										
(140)	rojo								0,05		
(141)	rosa	0,05								0,05	
(142)	rosa										
(143)	rosa										
(144)	rosa										
(145)	rosa										
(146)	violeta										
(147)	violeta			0,05							
(148)	violeta					0,05					
(149)	violeta							0,5			
(150)	violeta										
(151)	violeta										
(152)	violeta										
(153)	azul										
(154)	azul										
(155)	azul				0,05						
(156)	azul										0,2
(157)	azul								0,05		
(158)	azul		0,05								
(159)	azul									0,05	
(160)	azul										
(161)	azul					0,05					
(162)	azul										
(163)	azul										
(164)	azul										
Contenido total de colorante X		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	1.0	0.1	0.1
Resultado de color en cabello decolorado <sup>1)</sup>		C	B	B	V	V	V	C	B	B	B

<sup>1)</sup> C= cobre, B= marrón, G= verde, V= violeta

Tabla Ex-3: Combinaciones de tres y cuatro colorantes de sulfuro

Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>
(101)	amarillo	0,1									
(102)	amarillo				0,3						
(103)	amarillo		0,05							0,3	
(104)	amarillo										

ES 2 402 574 T3

Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
(105)	amarillo										
(106)	amarillo										
(107)	amarillo										
(108)	amarillo										
(109)	amarillo								0,1		
(110)	amarillo										0,1
(111)	amarillo			0,07			0,06				
(112)	amarillo							0,06			
(113)	naranja					0,4					
(114)	naranja										0,1
(115)	naranja										
(116)	naranja										
(117)	naranja										
(118)	naranja										
(119)	naranja										
(120)	naranja										
(121)	naranja										
(122)	naranja										
(123)	naranja										
(124)	naranja										
(125)	naranja										
(126)	naranja										
(127)	naranja										
(128)	naranja										
(129)	rojo								0,1		
(130)	rojo										
(131)	rojo										
(132)	rojo	0,1					0,01				
(133)	rojo				0,1			0,01		0,3	
(134)	rojo					0,3					
(135)	rojo										
(136)	rojo										
(137)	rojo										
(138)	rojo										
(139)	rojo		0,05								
(140)	rojo			0,01							
(141)	rosa										
(142)	rosa										
(143)	rosa										
(144)	rosa										
(145)	rosa										
(146)	violeta										0,1
(147)	violeta										
(148)	violeta										
(149)	violeta										
(150)	violeta										

ES 2 402 574 T3

Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>
(151)	violeta										
(152)	violeta										
(153)	azul	0,1									
(154)	azul										
(155)	azul										
(156)	azul										
(157)	azul		0,05								
(158)	azul							0,03			
(159)	azul			0,03							
(160)	azul						0,03				
(161)	azul				0,1				0,4	1,2	
(162)	azul										
(163)	azul										
(164)	azul					0,3					
Contenido total de colorante X		0.1	0,3	0,15	0,11	0,5	1,0	0,1	0,1	0,6	1,8
Resultado de color en cabello decolorado <sup>1)</sup>		C	B	B	B	B	B	B	B	S	S

Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>
(101)	amarillo										
(102)	amarillo										
(103)	amarillo				0,5						
(104)	amarillo					0,03					
(105)	amarillo						0,03				
(106)	amarillo							0,06			
(107)	amarillo								0,1		
(108)	amarillo									0,2	
(109)	amarillo										0,4
(110)	amarillo										
(111)	amarillo										
(112)	amarillo	0,07									
(113)	naranja		0,07								
(114)	naranja										
(115)	naranja			0,07							
(116)	naranja						0,03				
(117)	naranja										
(118)	naranja										
(119)	naranja	0,02									
(120)	naranja							0,01			
(121)	naranja										
(122)	naranja										
(123)	naranja										
(124)	naranja										
(125)	naranja										

ES 2 402 574 T3

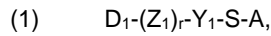
Comp. de fórmula	Color	Formulación No.									
		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
(126)	naranja										
(127)	naranja										
(128)	naranja					0,03					
(129)	rojo										
(130)	rojo		0,01								
(131)	rojo										
(132)	rojo								0,1		
(133)	rojo				0,5					0,2	
(134)	rojo										0,4
(135)	rojo			0,01							
(136)	rojo							0,01			
(137)	rojo					0,03					
(138)	rojo						0,03				
(139)	rojo										
(140)	rojo										
(141)	rosa										
(142)	rosa										
(143)	rosa										
(144)	rosa										
(145)	rosa										
(146)	violeta	0,1									
(147)	violeta									0,4	
(148)	violeta										
(149)	violeta		0,02								
(150)	violeta			0,03							
(151)	violeta										0,8
(152)	violeta				0,03						
(153)	azul										
(154)	azul						0,03				
(155)	azul							0,03			
(156)	azul								0,4		
(157)	azul										
(158)	azul										
(159)	azul										
(160)	azul										
(161)	azul				2,0			0,03			1,6
(162)	azul									0,8	
(163)	azul										
(164)	azul										
Contenido total de colorante X		0,11	0,11	0,11	3,0	0,12	0,12	0,11	1,0	2,0	4,0
Resultado de color en cabello decolorado <sup>1)</sup>		B	B	B	S	B	B	B	S	S	S

<sup>1)</sup> B= marrón, S= negro



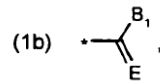
REIVINDICACIONES

1. Mezcla de colorantes seleccionados de los compuestos de fórmula



en donde

5 A es hidrógeno; un radical de fórmula (1a)  $^*-S-Y_2-(Z_2)_r-D_2$  ; o un grupo tioéster de fórmula



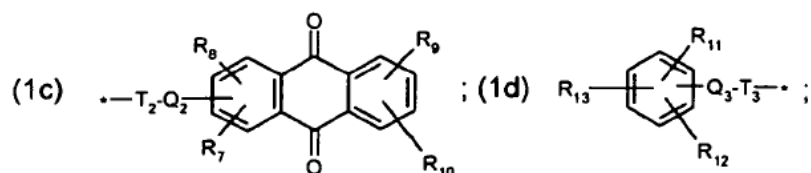
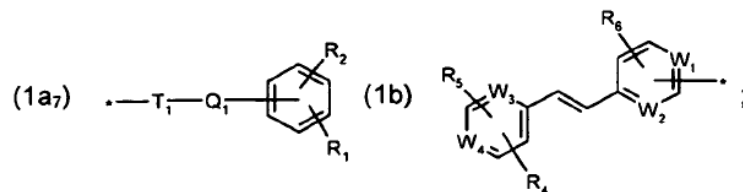
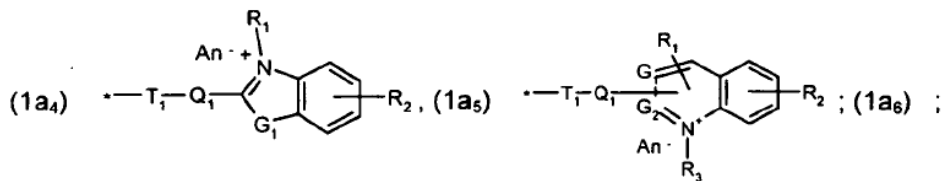
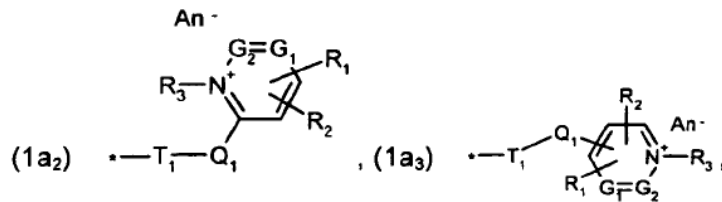
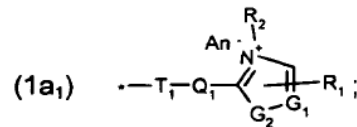
en donde

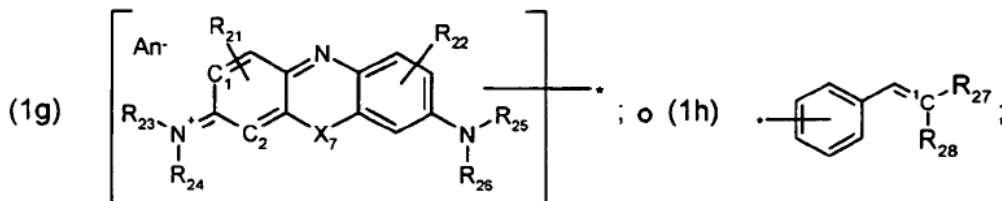
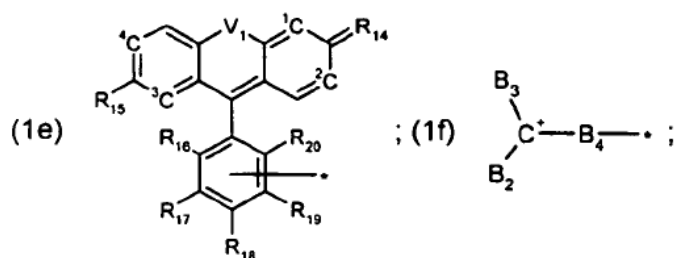
E es O; S; o N-R<sub>a</sub>;

B<sub>1</sub> es -OR<sub>b</sub>; -NR<sub>b</sub>R<sub>c</sub>; o -SR<sub>b</sub>;

10 R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub>, independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>arilo; o C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo;

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> independientemente uno de otro es un radical de fórmula





en donde la mezcla comprende al menos dos compuestos de fórmula (1), en donde

- 5 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente uno de otro hidrógeno; halógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>alquilo, el cual es saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, o interrumpido o no interrumpido con heteroátomos; fenilo, el cual es sustituido o no sustituido; un radical ácido carboxílico; un radical ácido sulfónico; hidroxilo; nitrilo; C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>alcoxi, (poli)-hidroxio-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi; halógeno; SO<sub>2</sub>NR<sub>33</sub>R<sub>34</sub>; SR<sub>33</sub>; NR<sub>33</sub>R<sub>34</sub>; OR<sub>33</sub>; SO<sub>2</sub>; COOR<sub>33</sub>; NR<sub>33</sub>COR<sub>34</sub>; o CONR<sub>33</sub>;

Q<sub>1</sub> es un radical bivalente seleccionado de -N=N-; -CR<sub>d</sub>=N-; -N=CR<sub>d</sub>-; -NR<sub>d</sub>-N=CR<sub>e</sub>-; y -R<sub>d</sub>C=N-NR<sub>e</sub> ;

T<sub>1</sub> es un radical bivalente de un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido;

- 10 R<sub>d</sub> y R<sub>e</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> no sustituido o sustituido; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alquenoilo;

C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil-C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo; o C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo;

- 15 R<sub>33</sub> y R<sub>34</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alcoxi, hidroxilo o -(CO)-H; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; fenilo o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo, en donde puede estar sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub>, carboxi o hidroxilo;

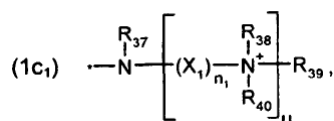
R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alcoxi, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub> o hidroxilo;

- 20 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cicloalquilo; -C(O)H; -C(O)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; halógeno; NO<sub>2</sub>; OH; fenilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub> o hidroxilo; o un radical de fórmula -NR<sub>35</sub>R<sub>36</sub>;

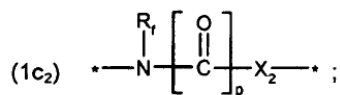
W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>, y W<sub>4</sub>, independientemente uno de otro son -CH- o -N<sup>+</sup>; en donde solamente uno de W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub> o W<sub>4</sub> es -N<sup>+</sup>; y el radical <sup>\*</sup>-(Z<sub>1</sub>)-Y<sub>1</sub>-S-A está enlazado a W<sub>1</sub> o W<sub>2</sub>;

- 25 R<sub>35</sub> y R<sub>36</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alcoxi, hidroxilo o -(CO)-H; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; fenilo o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo, en donde puede estar sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub>, carboxi o hidroxilo;

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alcoxi; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cydoalquilo; halógeno; NO<sub>2</sub>; OH; SH; o un radical de fórmula

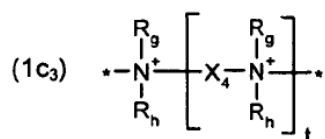


X<sub>1</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alquileo; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>arileno; C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>arileno-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquileo; o -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-; T<sub>2</sub> es un radical de fórmula



o -O-(X<sub>3</sub>)<sub>s</sub>;

5 Q<sub>2</sub> es un birradical catiónico de un grupo saturado, aromático o heteroaromático; o un radical de fórmula



R<sub>f</sub>, R<sub>g</sub> y R<sub>h</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; o C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril);

X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> independientemente uno de otro son C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alquileo; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alquileo-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>arileno;

10 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>arileno-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquileo; o -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-;

t es 0; o 1

R<sub>37</sub> es hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo;

R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub> y R<sub>40</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>aralquilo; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; o R<sub>38</sub> y R<sub>39</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un Anillo heterocíclico de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> miembros el cual puede ser interrumpido por uno o más grupos -O- o -NH-;

15 miembros el cual puede ser interrumpido por uno o más grupos -O- o -NH-;

n<sub>1</sub> es 0 o 1;

p es 0; o 1;

s es 0; o 1;

t es 0; o 1;

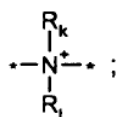
20 u es 0 o 1;

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alcoxi, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub> o hidroxilo; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cicloalquilo; -C(O)H; -C(O)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; -C(O)OH; -C(O)O-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; halógeno; NO<sub>2</sub>; OH; SH; fenilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub> o hidroxilo; o a radical -NR<sub>41</sub>R<sub>42</sub>;

25 C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub> o hidroxilo; o a radical -NR<sub>41</sub>R<sub>42</sub>;

Q<sub>3</sub> es -C(O)-; -C(O)O-; -OCO-; -N(R<sub>i</sub>)-X<sub>5</sub>-; -CON(R<sub>i</sub>)-; -(R<sub>i</sub>)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; o -S(O)<sub>2</sub>-;

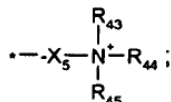
T<sub>3</sub> es el enlace directo;



o un birradical catiónico de un grupo saturado, aromático o heteroaromático;

30 R<sub>i</sub>, R<sub>k</sub>, R<sub>l</sub> independientemente uno de otro son C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; o C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril);

R<sub>41</sub> y R<sub>42</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, el cual puede ser sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alcoxi, hidroxilo o -(CO)-H; -(CO)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; fenilo o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo, en donde puede estar sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub>, carboxi o hidroxilo; o un radical de fórmula



5

en donde al menos uno de los radicales R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> o R<sub>13</sub> es NO<sub>2</sub>;

R<sub>43</sub>, R<sub>44</sub> y R<sub>45</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; o C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril);

X<sub>5</sub> y X<sub>6</sub> independientemente uno de otro son el enlace directo; C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alqueno; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalqueno; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno;

10 o C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alqueno);

R<sub>14</sub> es N<sup>+</sup>R<sub>46</sub>R<sub>47</sub>;

R<sub>46</sub> y R<sub>47</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; o

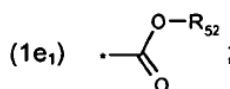
15 R<sub>46</sub> y/o R<sub>47</sub> son un radical alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> bivalente el cual está enlazado a los átomos de carbono C' o C<sub>2</sub> en la fórmula (1 e) respectivamente y, junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo carbocíclico de 6 a 16 miembros;

R<sub>15</sub> es NR<sub>48</sub>R<sub>49</sub>; o OR<sub>48</sub>;

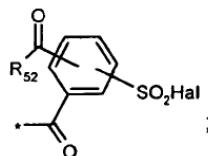
20 R<sub>48</sub> y R<sub>49</sub>, independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; o R<sub>48</sub> y R<sub>49</sub>son un radical alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> bivalente el cual está enlazado a los átomos de carbono C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> en la fórmula (1e) respectivamente y, junto con el átomo de nitrógeno u oxígeno enlazantes forman un anillo carbocíclico de 6 a 16 miembros; o

R<sub>48</sub> y R<sub>49</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo carbocíclico de 4 a 8 miembros;

R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; halógeno; NR<sub>50</sub>R<sub>51</sub>; o un radical de fórmula



25 R<sub>50</sub> y R<sub>51</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; o un radical de fórmula (1e<sub>2</sub>)



V<sub>1</sub> es -O-; o -NR<sub>53</sub>;

R<sub>52</sub> y R<sub>53</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo;

30 Hal es un átomo de halógeno; y en donde al menos uno de R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> es hidrógeno;

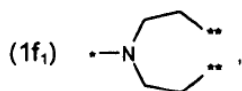
B<sub>2</sub> y B<sub>3</sub>, independientemente uno de otro son C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; o un compuesto heterocíclico de 5 a 7 miembros, el cual puede ser sustituido por C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o por el radical -NR<sub>54</sub>R<sub>55</sub> o -OR<sub>56</sub>;

B<sub>4</sub> es C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arileno, o un radical bivalente de un compuesto heterocíclico de 5 a 7 miembros, el cual puede ser sustituido por C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o por el radical -NR<sub>54</sub>R<sub>55</sub> o -OR<sub>56</sub>;

5 R<sub>54</sub> R<sub>55</sub> y R<sub>56</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, el cual puede ser sustituido con hidroxilo o C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; o

R<sub>54</sub> y R<sub>55</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros; o

R<sub>55</sub> y R<sub>56</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman anillo de piperidina de fórmula



en donde

10 el asterisco(\*) está dirigido a Z<sub>1</sub> o Z<sub>2</sub> respectivamente; y

el asterisco(\*\*) está dirigido a el átomo de nitrógeno enlazante;

R<sub>21</sub> y R<sub>22</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alcoxi; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>cicloalquilo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo; grupos aromáticos fusionados; carboxilato; o grupos sulfonato;

15 R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub> R<sub>25</sub> y R<sub>26</sub> cada uno independientemente uno de otro son hidrógeno; no sustituidos o sustituidos, de cadena recta o ramificada, monocíclicos o policíclicos, interrumpidos o no interrumpidos C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo o C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril); o

R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> y/o R<sub>25</sub> y R<sub>26</sub> junto con el átomo de nitrógeno de enlace forman un anillo carbocíclico de 5 a 7 miembros el cual puede contener uno o más de un heteroátomo; o

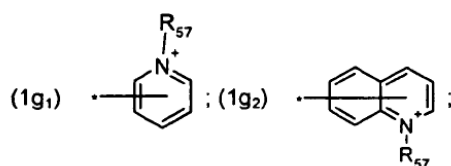
R<sub>23</sub> está enlazado a C<sub>1</sub> junto con N<sup>+</sup> formando un anillo carbocíclico de 5 a 7 miembros; o

20 R<sub>24</sub> está enlazado a C<sub>2</sub> junto con N<sup>+</sup> formando un anillo carbocíclico de 5 a 7 miembros;

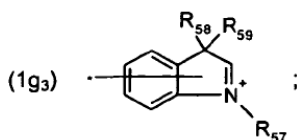
X<sub>7</sub> es -O-; o -N(R<sub>24</sub>)-; o -S-;

R<sub>27</sub> es hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo;

R<sub>28</sub> es un radical de fórmula



25 o



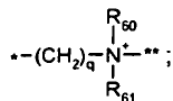
o R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> junto con el átomo de carbono 1C forma un anillo carbocíclico de 6 a 10 miembros el cual puede ser opcionalmente un sistema aromático condensado y puede contener uno o más de un heteroátomo;

R<sub>57</sub>, R<sub>58</sub> y R<sub>59</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo;

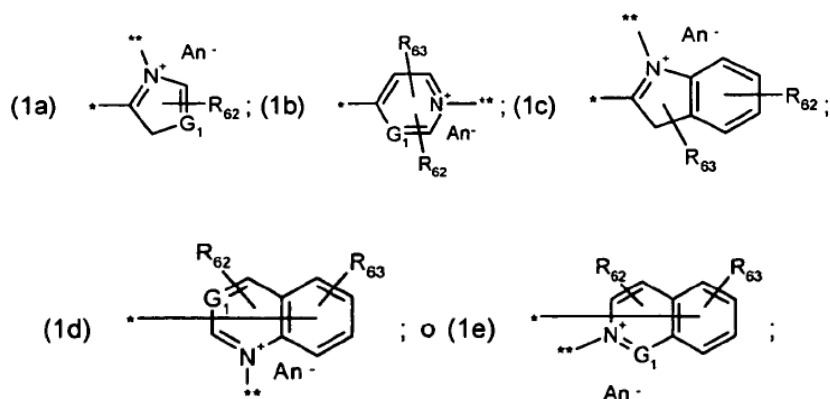
30 Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> independientemente uno de otro son no sustituido o sustituido, de cadena recta o ramificada, interrumpido o no interrumpido C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alqueno; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalqueno; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno; o-C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alqueno);

Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> independientemente uno de otro son  $^{*}-(\text{CH}_2)_q-\text{C}(\text{O})-^{**}$ ;  $^{*}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_w-^{**}$ ;

$^{*}-(\text{CH}_2)_q-\text{C}(\text{O})\text{O}-^{**}$ ;  $^{*}-(\text{CH}_2)_q-\text{OCO}-^{**}$ ;  $^{*}-(\text{CH}_2)_q-\text{N}(\text{R}_{60})-^{**}$ ;



5  $^{*}-(\text{CH}_2)_q-\text{CON}(\text{R}_{60})-^{**}$ ;  $^{*}-(\text{CH}_2)_q-(\text{R}_{60})\text{NC}(\text{O})-^{**}$ ;  $-\text{O}-$ ;  $-\text{S}-$ ;  $-\text{S}(\text{O})-$ ;  $-\text{S}(\text{O})_2-$ ; o un birradical catiónico de un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido de la fórmula



en donde

G<sub>1</sub> y G<sub>2</sub> independientemente uno de otro son N; -O-; -S-; o un radical de CR<sub>64</sub>;

10 el asterisco \* indica el enlace a D<sub>1</sub> y/o D<sub>2</sub>;

el asterisco \*\* indica el enlace a Y<sub>1</sub> y/o Y<sub>2</sub>;

R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub>, R<sub>62</sub>, R<sub>63</sub> y R<sub>64</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil) ; o -C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril);

R<sub>65</sub>, R<sub>66</sub>, R<sub>67</sub> y R<sub>68</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; hidroxil; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo; hidroxil-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo;

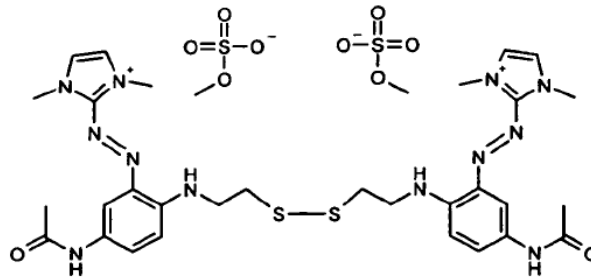
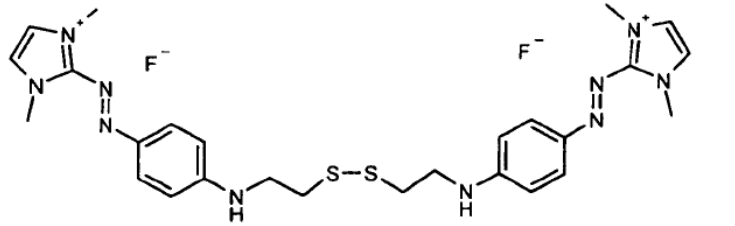
15  $-(\text{CO})-\text{H}$ ;  $-(\text{CO})-\text{C}_1-\text{C}_5$ alquilo; fenilo o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, en donde puede estar sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alcoxi, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilamino, -NO<sub>2</sub>, carboxil o hidroxil;

q es un número de 0 a 5;

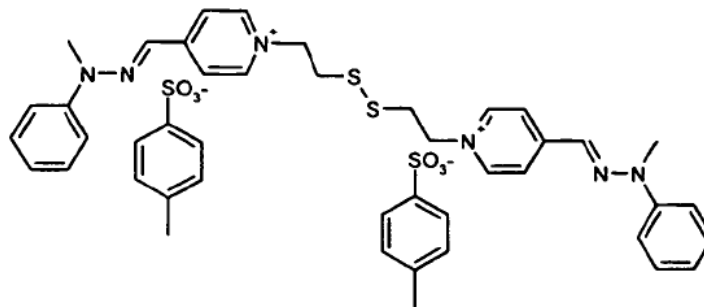
w es un número de 1 a 5;

r es 0; o 1; y

20 An es un anión. ; con la condición de que se excluyen las mezclas que contienen al menos 2 de los compuestos de fórmulas

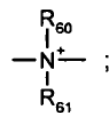


y



5 2. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde  
 $Y_1$  e  $Y_2$  son  $C_1$ - $C_5$ alquileo.

3. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde  
 $Z_1$  y  $Z_2$  son independientemente uno de otro  $-N(R_{60})-$ ;



10  $-CON(R_{60})-$ ;  $-(CH_2)_qNC(O)-$ ;  $-O-$ ; o  $-S-$ ; y

$R_{60}$   $R_{61}$  y  $q$  son definidos como en la reivindicación 1.

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

$A$  es un radical de fórmula (1a); y

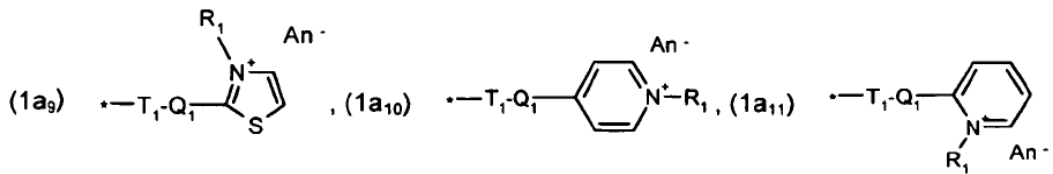
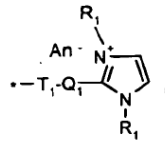
$D_2$  tiene el mismo significado que  $D_1$ ;

15  $Y_2$  tiene el mismo significado que  $Y_1$ ; y

Z<sub>2</sub> tiene el mismo significado que Z<sub>1</sub>.

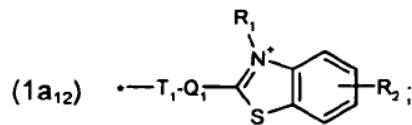
5. Mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> independientemente uno de otro son un radical de fórmula (1a<sub>8</sub>)



5

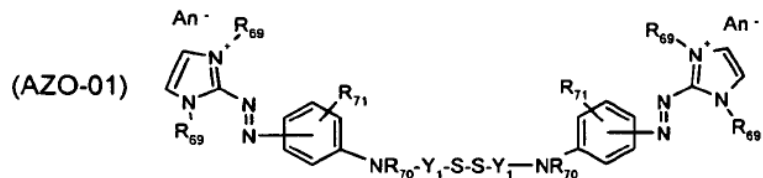
o



en donde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Q<sub>1</sub>, T<sub>1</sub> y An<sup>-</sup> independientemente uno de otro son definidos como en la reivindicación 1.

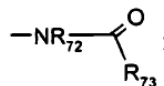
10 6. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



en donde

15 R<sub>69</sub>, R<sub>70</sub>, R<sub>72</sub> y R<sub>73</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> no sustituido o sustituido; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alqueno; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil); C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil-(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril); C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arilo;

R<sub>71</sub> es hidrógeno; o un radical de fórmula (2a)

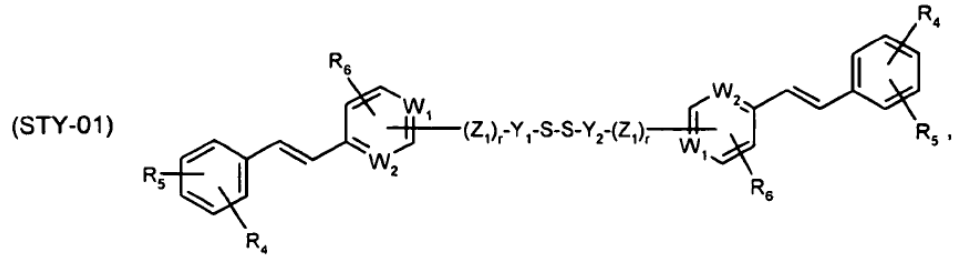


An es un anión; y

Y<sub>1</sub> se define como en la reivindicación 1.

20 7. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula





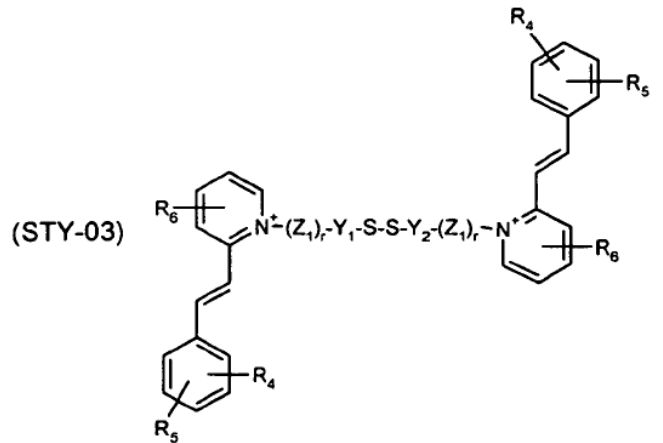
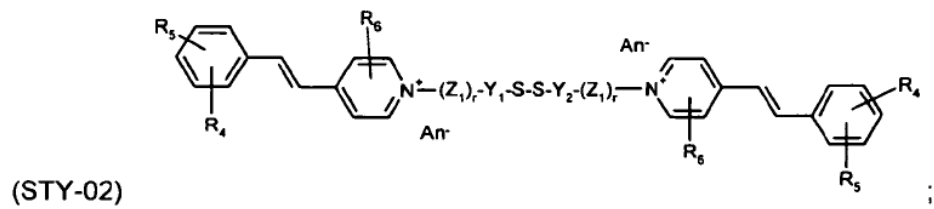
en donde

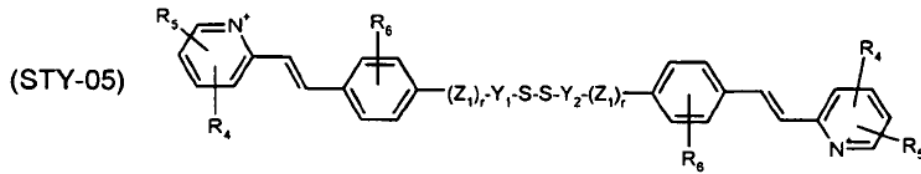
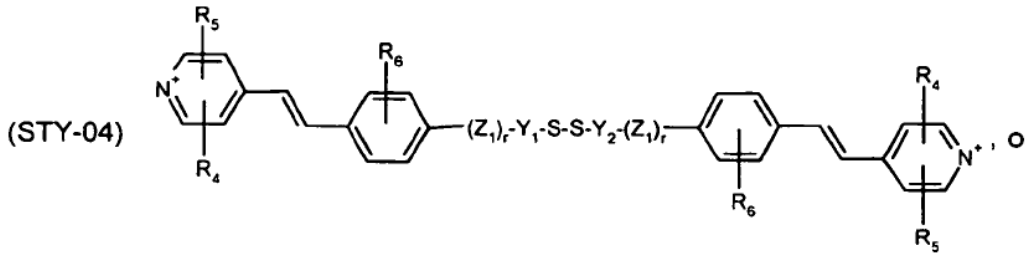
uno de  $W_1$  o  $W_2$  es  $-N^+$ , el otro es  $-CH$ ; y

el birradical  $^*-(Z_1)_r-Y_1-S-S-Y_2-(Z_1)_r^*$  está enlazado a  $-N^+$ ; y

5  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$  y  $r$  son definidos como en la reivindicación 1.

8. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 7, en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula

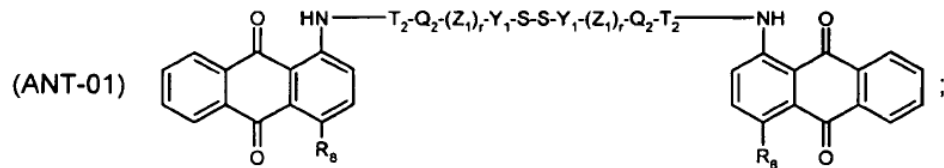




en donde

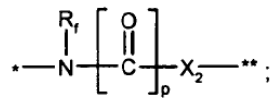
R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, Z<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, An y r son definidos como en la reivindicación 1.

5 9. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



en donde

T<sub>2</sub> es un radical de fórmula

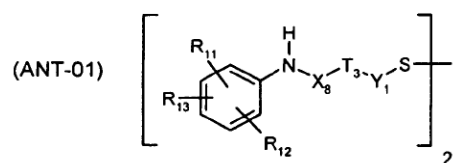


10 o -O-(X<sub>2</sub>)<sub>s</sub>;

R<sub>8</sub> es hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>alquilo; NH<sub>2</sub>; o hidroxil; y

R<sub>f</sub>, Q<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, p, r y s son definidos como en la reivindicación 1.

10. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



15

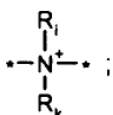
en donde

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; -C(O)H; -C(O)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; -C(O)OH; -C(O)O-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo; NO<sub>2</sub>; o -NH(CO)-CH<sub>3</sub>;

Y<sub>1</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquileo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>cicloalquileo; C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno; o C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>arileno-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquileo);

X<sub>8</sub> es el enlace directo: o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquileo;

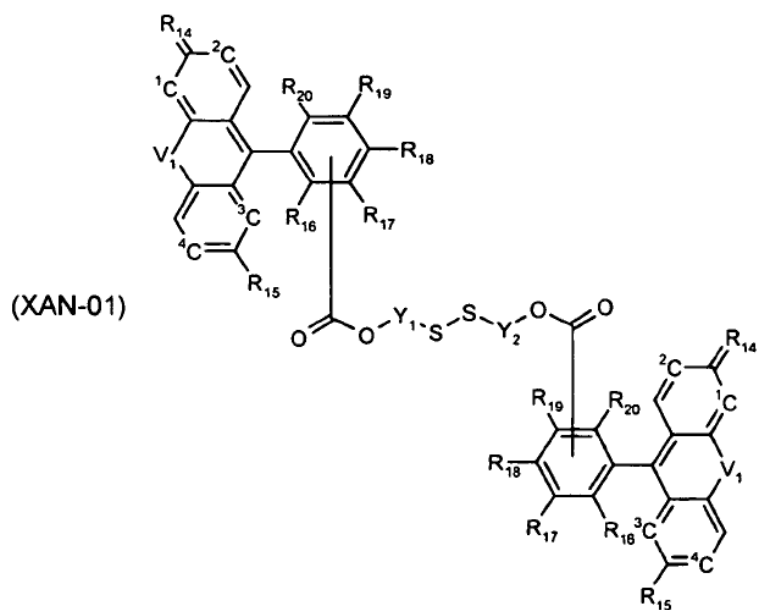
5 T<sub>3</sub> es el enlace directo; o



y

R<sub>i</sub> y R<sub>k</sub> cada uno independientemente uno de otro son hidrógeno; C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>alquilo; C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>alquileo; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arilo; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aril-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; o C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquil(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>aril).

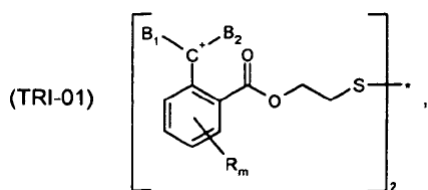
10 11. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



en donde

R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> y V<sub>1</sub> son definidos como en la reivindicación 1.

15 12. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los colorantes son seleccionados de los compuestos de fórmula



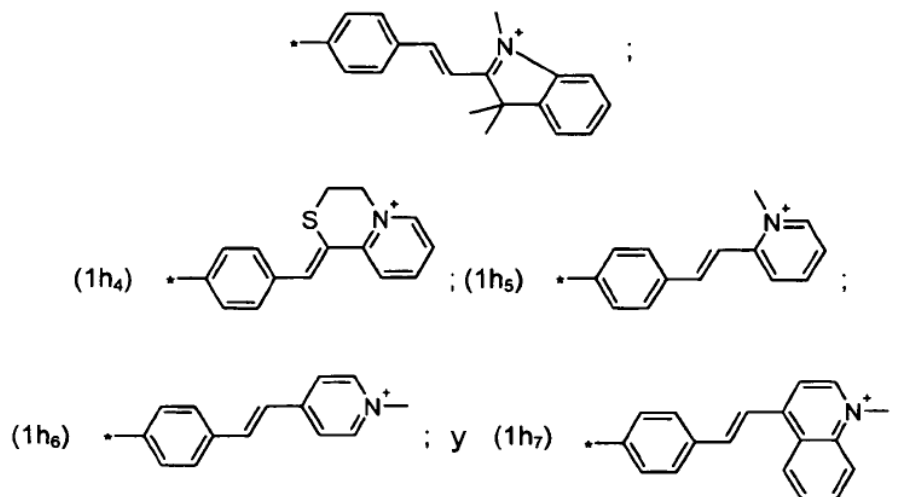
en donde

R<sub>m</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o el radical -NR<sub>n</sub>R<sub>o</sub> o -OR<sub>n</sub>;  
and

R<sub>n</sub>, R<sub>o</sub>, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son definidos como en la reivindicación 1.

13. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

5 D<sub>1</sub> se selecciona de los radicales de las fórmulas (1h<sub>3</sub>)



14. Un método para tinción de fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra con una mezcla como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

10 15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la tinción se lleva a cabo en presencia de un agente reductor.

16. Un método de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en donde el agente reductor se selecciona de ácido tioglicólico o sales del mismo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionita, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio e hidroquinona.

15 17. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, que comprende tratar la fibra que contiene queratina

(a) opcionalmente con un agente reductor, y

(b) con una mezcla de colorantes como se definen en la reivindicación 1, y

(c) opcionalmente con un agente oxidante.

20 18. Una composición que comprende una mezcla de colorantes como se define en la reivindicación 1.

19. Una composición de acuerdo con la reivindicación 19 en forma de un champú, acondicionador, gel o emulsión.

20. Una composición de acuerdo con la reivindicación 18 o 19 que comprende mezcla de colorantes como se define en la reivindicación 1 y un colorante directo y/o un colorante reactivo.