

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 461**

51 Int. Cl.:

C09B 23/14 (2006.01)

C09B 26/04 (2006.01)

C09B 44/00 (2006.01)

C09B 44/08 (2006.01)

C09B 44/12 (2006.01)

C09B 44/16 (2006.01)

C09B 55/00 (2006.01)

C09B 69/00 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2007** **E 07729830 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013** **EP 2029674**

54 Título: **Colorantes tricatiónicos**

30 Prioridad:

13.06.2006 IN CH10192006

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

19.07.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CREMER, CHRISTIAN;
WALLQUIST, OLOF;
ELIU, VICTOR PAUL y
NIVALKAR, KISHOR RAMACHANDRA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 414 461 T3

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

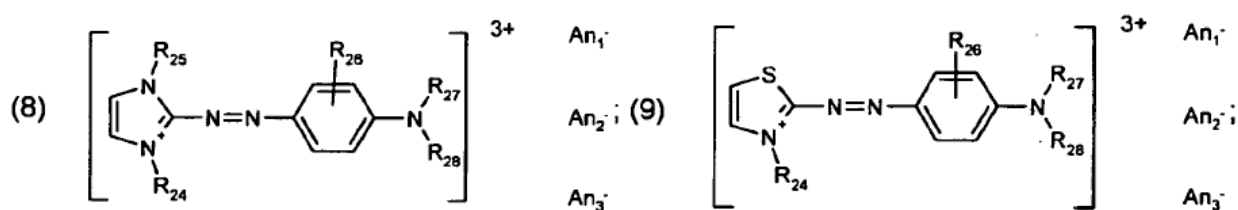
DESCRIPCIÓN

Colorantes tricatiónicos

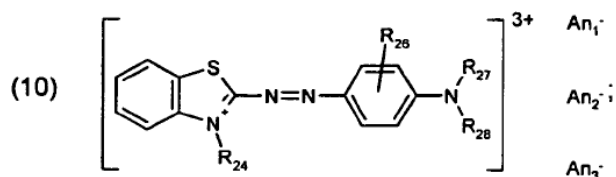
La presente invención se relaciona con nuevos colorantes tricatiónicos y composiciones que contienen estos compuestos, con un proceso para su preparación y con su uso para la coloración de materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contienen queratina, algodón o nailon, más preferiblemente cabello humano.

El documento US 2006/0037151 A1 divulga el uso de compuestos policatiónicos específicos como colorantes directos en composiciones colorantes para la coloración de fibras queratinosas y en particular cabello humano así como composiciones colorantes con base en estos colorantes y el uso de estas composiciones en la coloración de fibras queratinosas.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con compuestos de las fórmulas



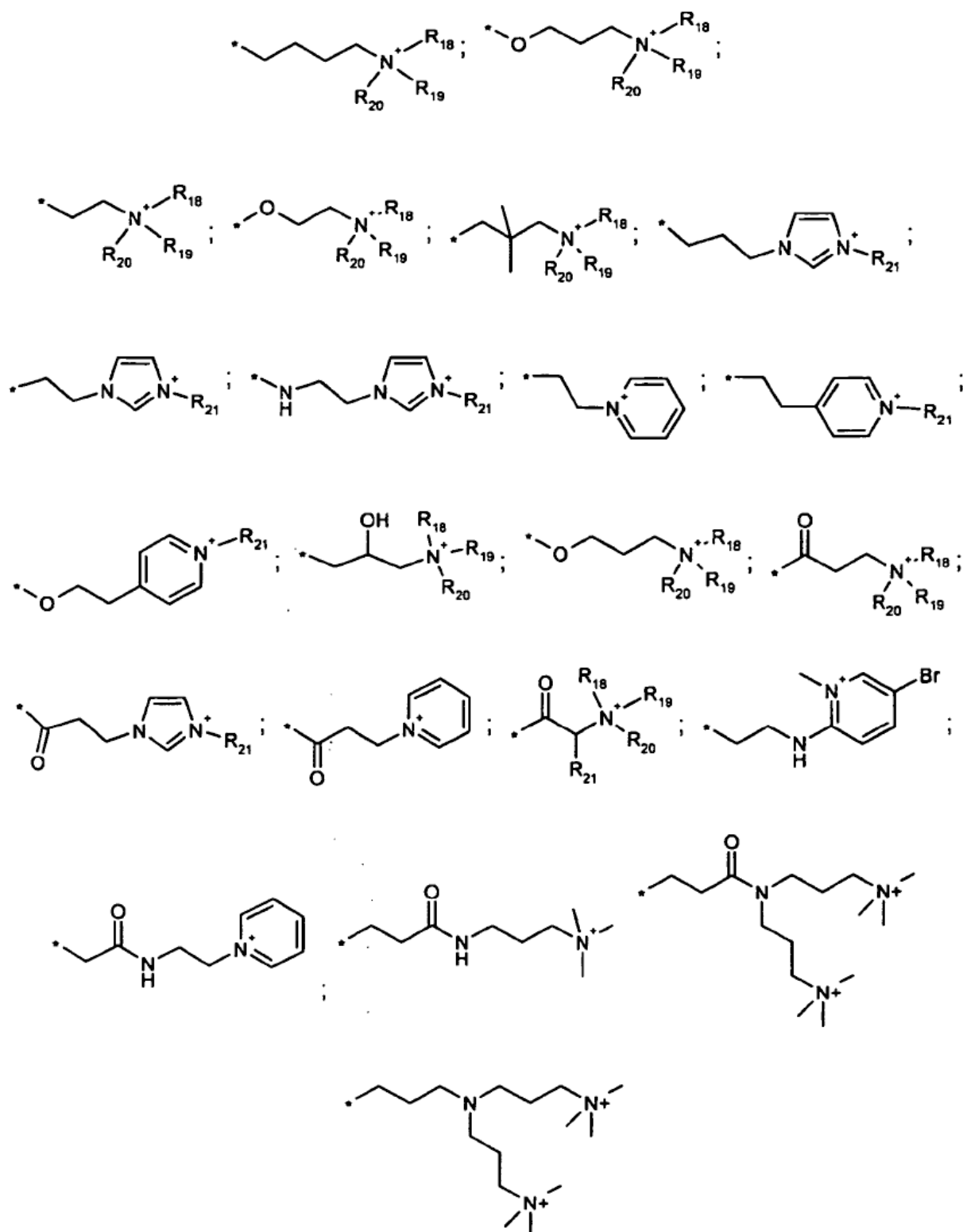
o



en donde

R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇ y R₂₈ independientemente uno del otro son hidrógeno; alquilo de 1 a 5 átomos de carbono; hidroxi-alquilo de 1 a 5 átomos de carbono; hidroxi; halógeno; cicloalquilo de 4 a 6 átomos de carbono; arilo de 6 a 10 átomos de carbono que contiene opcionalmente heteroátomos; o Z;

Z se selecciona entre los radicales de fórmulas



en donde

R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁ son hidrógeno; o alquilo de 1 a 14 átomos de carbono; y

5 An₁⁻, An₂⁻ y An₃⁻ independientemente uno del otro son un anión;

con la condición de que 2 radicales representan Z con el propósito de obtener una carga total de 3^+ .

Alquilo de 1 a 14 átomos de carbono son radicales alquilo de cadena recta o ramificada como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, amilo, isoamilo o tert-amilo, hexilo, 2-etilhexilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo o tetra-decilo.

- 5 Cicloalquilo de 4 a 6 átomos de carbono es por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, cicloheptilo, ciclooctilo o preferiblemente ciclohexilo.

Arilo de 6 a 10 átomos de carbono es por ejemplo naftilo o fenilo, que están opcionalmente sustituidos por uno o más hidroxilo, amino, halógeno o alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

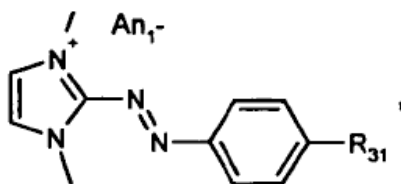
Halógeno es por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo, especialmente cloro y flúor.

- 10 Preferiblemente los compuestos de fórmula (1) se seleccionan de los compuestos de las fórmulas.

La presente invención se relaciona también con un proceso para la preparación de los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10).

Un método preferido de preparación de colorantes azo tricatiónicos es:

a) la reacción de un compuesto de fórmula (16)

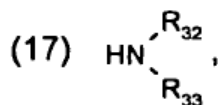


15

en donde

R_{31} alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, o haluro; los haluros preferidos son cloruro o fluoruro, y An_1^- es un anión, que se obtiene de acuerdo con métodos conocidos, tal como se describe en Deligeorgiev et al., Dyes and Pigments, Vol. 31(3), páginas 219 - 224, 1996,

- 20 con una amina secundaria de fórmula



en donde

R_{32} y R_{33} son alquilo de 1 a 5 átomos de carbono sustituido con hidroxilo, halógeno especialmente cloro, o con grupos amino terciarios,

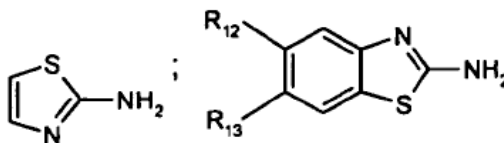
- 25 b) entonces, si R_{32} y R_{33} son sustituidos con grupos amino terciarios, se produce la cuaternización de los grupos amino con un agente de alquilación; o, si

R_{32} y R_{33} se sustituyen con cloro, reaccionan con una amina terciaria o una amina aromática cuaternizable; o, si

- 30 R_{32} y R_{33} se sustituyen con grupos hidroxilo, primero se produce la conversión de los grupos hidroxilo en grupos salientes por desplazamiento nucleofílico por medio de procedimientos generalmente conocidos, y luego la reacción con una amina terciaria o una amina aromática cuaternizable.

Otra forma preferida de preparar colorantes azo tricatiónicos es

a) la diazotización de una amina heterocíclica, especialmente una de las siguientes:



en donde los grupos R tienen el mismo significado como se describió anteriormente,

5 b) luego el acoplamiento de la amina diazotizada con fenilo, que puede ser sustituido por halógeno, hidroxi o -NR₃₂R₃₃, en la cual R₃₂, R₃₃ es alquilo de a 1 a 5 átomos de carbono sustituido con hidroxi, halógeno especialmente cloro o con grupos amino,

c) luego, si R₃₂, R₃₃ se sustituyen con grupos amino, se produce la cuaternización de los grupos amino y el heterociclo con un agente de alquilación; o, si

R₃₂, R₃₃ se sustituyen por halógeno, reaccionan con una amina terciaria o una amina aromática cuaternizable; o, si

10 R₃₂, R₃₃ se sustituyen por hidroxi, primero se produce la conversión de los grupos hidroxi en grupos salientes por desplazamiento nucleofílico por medio de procedimientos generalmente conocidos, y luego la reacción con una amina terciaria o una amina aromática cuaternizable,

d) si el heterociclo no ha sido aún alquilado en la etapa c) reacciona con un agente de alquilación.

15 La reacción se inicia generalmente por contacto; por ejemplo mezclando los compuestos de partida o por medio de la adición gota a gota de un compuesto de partida con el otro.

Habitualmente, la temperatura en el rango de 273 a 300 K, preferiblemente de 290 a 300 K durante la mezcla de los compuestos de partida.

20 El tiempo de reacción generalmente depende de la reactividad de los compuestos de partida, de la temperatura de reacción seleccionada y de la conversión deseada. La duración seleccionada de la reacción está usualmente en el rango de una hora a tres días.

La temperatura de reacción esta preferiblemente en el rango de 263 a 423 K, especialmente en el rango de 273 a 393 K.

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

25 Puede ser deseable llevar a cabo la reacción de los compuestos en presencia de un catalizador.

30 Los catalizadores adecuados son por ejemplo un alcóxido de 1 a 6 átomos de carbono de metal alcalino, tal como alcóxido de 1 a 6 átomos de carbono de sodio, de potasio o de litio, preferiblemente metóxido de sodio, metóxido de potasio o metóxido de litio, o etóxido de sodio, etóxido de potasio o etóxido de litio; o aminas terciarias, por ejemplo, tal como quinuclidina, N-metilpiperidina, piridina, trimetilamina, trietilamina, trioctilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, quinuclidina, N-metilpiperidina; o acetato de metal alcalino, por ejemplo tal como acetato de sodio, acetato de potasio, o acetato de litio.

Se prefieren acetato de potasio, metóxido de sodio, piridina y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano.

Además, las reacciones se pueden llevar a cabo con o sin disolvente, pero es preferible llevarla acabo en un disolvente. Se da preferencia a disolventes orgánicos o mezclas de disolventes.

35 Dentro del contexto de esta invención, los disolventes son disolventes orgánicos y agua, o una mezcla de disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos y agua.

Los disolventes orgánicos son, por ejemplo, disolventes orgánicos polares próticos o apróticos, tales como alcoholes, por ejemplo, metanol, etano, n-propanol, isopropanol, butanol o glicoles, especialmente isopropanol, o nitrilo, tal como acetonitrilo o propionitrilo, o amida, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpiridina, N-

metilpirrolidona, o sulfóxido, tal como dimetilsulfóxido, o mezclas de los mismos.

El producto preparado puede ser convenientemente elaborado y aislado, y si se desea, purificado.

Habitualmente, la elaboración se inicia por medio de la disminución de la temperatura de la mezcla de reacción en el rango de 280 a 300 K, especialmente en el rango de 290 a 300 K.

- 5 Puede ser conveniente disminuir la temperatura lentamente, durante un período de varias horas.

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

La filtración normalmente se lleva a cabo en un equipo de filtración estándar, por ejemplo embudos Büchner, prensas de filtro, filtros de succión presurizados, preferiblemente al vacío.

- 10 La temperatura de secado depende de la presión aplicada. El secado usualmente se lleva a cabo al vacío a 50 - 200 mbar.

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

- 15 Ha probado ser conveniente para el producto que sea purificado por medio de recristalización después de haber sido aislado.

Los disolventes orgánicos y las mezclas de disolventes son adecuados para la recristalización. Se da preferencia a los alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 2-propanol o butanol, especialmente 2-propanol.

Para mejorar la solubilidad del producto, ha probado ser conveniente intercambiar los contraiones por medio de métodos generalmente conocidos.

- 20 Los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) de acuerdo con la convención son adecuados para colorear 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 su profundidad de tonos y sus buenas propiedades de firmeza al lavado, tal como, por ejemplo, firmeza a la luz, al champú y a la fricción.

Generalmente, los agentes colorantes para el cabello de tipo sintético se pueden clasificar en tres grupos:

- 25 - agentes colorantes temporales
- agentes colorantes semipermanentes, y
- agentes colorantes permanentes.

La multiplicidad de tonos de los colorantes se puede incrementar por medio de la combinación con otros colorantes.

- 30 Por lo tanto, los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) de la presente invención se pueden combinar con colorantes de la misma clase o de otras clases de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes oxidantes; combinaciones de precursores colorantes de un compuesto acoplador así como un compuesto diazotizado, o un compuesto diazotizado protegido; y/o colorantes reactivos catiónicos.

Los colorantes directos son de origen natural o se pueden preparar en forma sintética. Son colorantes no cargados, catiónicos o aniónicos, tal como colorantes ácidos.

- 35 Los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) se pueden usar en combinación con al menos un solo colorante directo diferente de los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10).

Los colorantes directos no requieren de ninguna adición de un agente oxidante para desarrollar su efecto colorante. Por lo tanto, los colorantes resultantes son menos permanentes que aquellos obtenidos con composiciones colorantes permanentes. Los colorantes directos son por lo tanto preferiblemente utilizados para colorantes de

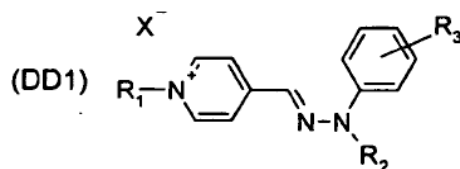
- 40 cabello semipermanentes.

Ejemplos de colorantes directos se describen 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, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por The European Commission, obtenible en disquete de la Bundesverband der deutschen Industrie und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

- 5 Los colorantes directos más preferidos que son útiles para la combinación con al menos un solo colorante de las fórmulas (8), (9) o (10), especialmente colorantes semipermanentes, son: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidroxi-etilamino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxi-etilen-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxi-etil-picrámico, 2,6-diamino-3-((piridin-3il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanil., 3-metil-amino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilnamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxal., clorhidrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxi-etilamina-2-nitro)benzeno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxi-etil)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxi-etil-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxi-propilamina-3-nitrofenol, hidroxiantril-aminopropilmetil morfolino metosulfato, 4-nitrofenil-aminoetilurea, 6-nitro-p-toluidina, Acid Blue 62, Acid Blue 9, Acid Red 35, Acid Red 87 (Eosina), 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, hidroxi-etil-2-nitro-p-toluidina, N,N-Bis-(2-Hidroxi-etil)-2-nitro-p-fenilendiamina, HC Violet BS, ácido Picrámico, Solvent Green 7.

- Además, los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) se pueden combinar con al menos un colorante azo catiónico, por ejemplo los compuestos divulgados en el documento GB-A-2 319 776 así como los colorantes de oxacina descritos en el documento DE-A-299 12 327 y mezclas de los mismos con los otros colorantes directos mencionados allí, e incluso se prefieren más con colorantes catiónicos tales como Basic Yellow 87, Basic Orange 31 o Basic Red 51, o con colorantes catiónicos como se describe en el documento WO 01/66646, especialmente el ejemplo 4, o con colorantes catiónicos como se describe en el documento WO 02/31056, especialmente el ejemplo 6, el compuesto de fórmula 106; o el colorante catiónico de fórmula (3) como se describe en el documento EP-A-714,954, o con un colorante catiónico amarillo de fórmula



- 30 en donde

R₁ y R₂ son cada uno independientemente del otro un alquilo de 1 a 8 átomos de carbono; o un bencilo sustituido o no sustituido;

R₃ es hidrógeno; alquilo de 1 a 8 átomos de carbono; alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono; cianuro; o haluro; preferiblemente hidrógeno; y

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

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

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

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

- Además, los colorantes catiónicos de nitroanilina y antraquinona son útiles para una combinación con un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) por ejemplo los colorantes como se describe en las siguientes memorias descriptivas de patente: Patente de los Estados Unidos No. 5 298 029, especialmente en la columna 2, línea 33 hasta la columna 5, línea 38; Patente de los Estados Unidos No. 5 360 930, especialmente en la columna 2, línea 38 hasta la columna 5, línea 49; Patente de los Estados Unidos No. 5 169 403, especialmente en la columna 2, línea 30 hasta la columna 5, línea 38; Patente de los Estados Unidos No. 5 256 823, especialmente en la columna 4, línea 23 hasta la columna 5, línea 15; Patente de los Estados Unidos No. 5 135 543, especialmente en la columna 4, línea 24 hasta la columna 5, línea 16; EP-A-818 193, especialmente en la página 2, línea 40 hasta la página 3, línea 26; Patente de los Estados Unidos No. 5 486 629, especialmente en la columna 2, línea 34 hasta la columna 5, línea 29; y el

documento EP-A- 758 547, especialmente en la página 7, línea 48 hasta la página 8, línea 19.

Los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) también se pueden combinar con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes que se conocen a partir de los nombre internacionales (índice de color), o los nombres comerciales.

5 Los colorantes ácidos preferidos que son útiles para la combinación con un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) se describen en la patente de los Estados Unidos No. 6.248.314. Ellos 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. 107, 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.

15 Estos colorantes ácidos se pueden utilizar ya sea como componentes individuales o en cualquier combinación de los mismos.

Se conocen composiciones colorantes para el cabello que contienen un colorante ácido. Estos se describen 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, páginas 248 - 250, especialmente en las páginas 253 y 254.

20 Las composiciones colorantes para el cabello que contienen un colorante ácido tienen un pH de 2 - 6, preferiblemente 2 - 5, más preferiblemente 2,5 - 4,0.

Los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) de acuerdo con la presente invención también pueden ser usados fácilmente en combinación con colorantes ácidos y/o adyuvantes, por ejemplo

25 - colorantes ácidos y un carbonato de alquileo, como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 6.248.314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;

- composiciones colorantes ácidas para el cabello que contienen diferentes clases de disolventes orgánicos representados por bencil alcohol como disolvente de penetración tienen buena penetrabilidad en el cabello, como se describe en las solicitudes de patente japonesas abiertas a inspección pública Nos. 210023/1986 y 101841/1995;

30 - composiciones colorantes ácidas para el cabello con un polímero soluble en agua o similar para prevenir la caída de la composición colorante del cabello, como se describe por ejemplo en las solicitudes de patente japonesa abiertas a inspección pública Nos. 87450/1998, 255540/1997 y 245348/1996;

- composiciones colorantes ácidas para el cabello con un polímero soluble en agua de alcoholes aromáticos, carbonatos de alquileo inferior, o similares como se describe en las solicitudes de patente japonesa abiertas a inspección pública No. 53970/1998 y la invención de la patente japonesa No. 23911/1973.

35 Los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) también se pueden combinar con colorantes no cargados, por ejemplo seleccionados de entre el grupo de las nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenazinas, fenotiazinas, bispirazonas, derivados aza de bispirazol y metinas.

Además, los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) también pueden ser usadas en combinación con sistemas colorantes oxidantes.

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

Los colorantes oxidantes adecuados se describen por ejemplo en

- el documento DE 19 959 479, especialmente en la columna 2, línea 6 hasta la columna 3, línea 11;

45 - "Dermatology", editada por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, en las páginas 264 - 267 (colorantes oxidantes).

Los compuestos desarrolladores preferidos son por ejemplo aminas aromáticas primarias, que están sustituidas en posición para u orto con un residuo hidroxilo o amino sustituido o no sustituido, o derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, o aldehídos insaturados como se describe en el documento DE 19 717 224, especialmente en la página 2, línea 50 hasta la línea 66 y en la página 3, línea 8 hasta la línea 12, o compuestos desarrolladores catiónicos como se describe en el documento WO 00/43367, especialmente en la página 2, línea 27 hasta la página 8, línea 24, en particular en la página 9, línea 22 hasta la página 11, línea 6.

Además, se pueden usar compuestos desarrolladores en su forma de sal de adición ácida fisiológicamente compatible, tales como clorhidrato o sulfato. Los compuestos desarrolladores, que tienen radicales OH aromáticos son también adecuados en su forma de sal junto con una base, tal como fenolatos de metal alcalino.

Compuestos desarrolladores preferidos se divulgan en el documento DE 19959479, página 2, líneas 8 - 29.

Compuestos desarrolladores más preferidos son p-fenilendiamina, p-toluidendiamina, p, m, o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilenediamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxi-etilaminoanisol, hidroxietil-3,4-metilenedioxianil., 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, clorhidrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxietil-p-fenilendiamina), sulfato de hidroxietil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metilfenol, sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H-pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina o sulfato de 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina.

Compuestos acopladores preferidos son derivados de m-fenilendiamina, naftol, resorcina y derivados de resorcina, derivados de pirazolona y m-aminofenol, y más preferiblemente los compuestos acopladores divulgados en el documento DE 19959479, página 1, línea 33 hasta la página 3, línea 11.

Los compuestos de las fórmulas (8), (9) o (10) también pueden ser usados junto con aldehídos insaturados como se divulga en el documento DE 19 717 224 (página 2, línea 50 hasta la línea 66 y en la página 3, línea 8 hasta la línea 12) que pueden ser usados como colorantes directos o, alternativamente junto con precursores de colorantes oxidantes.

Se prefieren además para una combinación con un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) los siguientes precursores de colorantes oxidantes:

- la combinación desarrollador/acoplador 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para la evaluación de los tonos rojos;

- p-toluendiamina y 4-amino-2-hidroxitolueno para la evaluación de los tonos azules-violeta;

- p-toluendiamina y 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para la evaluación de los tonos azules;

- p-toluendiamina y 2,4-diamino-fenoxietinol para la evaluación de los tonos azules;

- metil-4-aminofenol y 4-amino-2-hidroxitolueno para la evaluación de los tonos anaranjados;

- p-toluendiamina y resorcina para la evaluación de los tonos marrón-verde;

- p-toluendiamina y 1-naftol para la evaluación de los tonos azul-violeta, o

- p-toluendiamina y 2-metilresorcina para la evaluación de los tonos marrón-dorado.

Además, se pueden utilizar compuestos autooxidables en combinación con los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10).

Compuestos autooxidables son compuestos aromáticos con más de dos sustituyentes en el anillo aromático, que tienen un potencial redox muy bajo y por lo tanto se oxidaran cuando se exponen al aire. Los colorantes obtenidos con estos compuestos son muy estables y resistentes al champú.

Compuestos autooxidables son por ejemplo benceno, indol, o indol, especialmente 5,6-dihidroxiindol o derivados de 5,6-dihidroxiindol como se describe en el documento WO 99/20234, especialmente en la página 26, línea 10 hasta la página 28, línea 15, o en el documento WO 00/28957 en la página 2, párrafo tercero.

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

- 5 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, 5,6-diacetoxiindol, ácido de 5,6-dihidroxiindol-2-carbonácido, y las sales de estos compuestos, que son accesibles con ácido.

- 10 Los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) también pueden ser usados en combinación con colorantes de origen natural, tales como henna roja, henna neutra, henna negra, flor de manzanilla, sándalo, té negro, corteza de Rhamnus frangula, salvia, madera de campeche, raíz de rubia, catecú, sedre y raíz de alkanet. Tales colorantes están descritos, por ejemplo, en el documento EP-A-404 868, especialmente en la página 3, línea 55 hasta la página 4, línea 9.

Además, los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) también pueden ser usados en combinación con compuestos diazotizados protegidos.

- 15 Compuestos diazotizados adecuados son por ejemplo los compuestos de las fórmulas (1) - (4) en el documento WO 2004/019897 (medidores de puente 1 y 2) y los correspondientes componentes de acoplamiento solubles en agua (I) - (IV) como se divulga en la misma referencia en las páginas 3 a 5.

Colorantes preferidos adicionales o combinaciones de colorantes que son útiles para la combinación con un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) de acuerdo con la presente invención están descritos en

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

- 25 (DC-02): US 6.843.256, en donde se divulgan colorantes catiónicos, especialmente los compuestos de las fórmulas (1), (2), (3) y (4) (columna 1, línea 27 - columna 3, línea 20, y preferiblemente compuestos como los preparados en los ejemplos 1 a 4 (columna 10, línea 42 hasta columna 13, línea 37; formulaciones columna 13, línea 38 hasta columna 15, línea 8;

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

(DC-04): DE-A-19 713 698, en donde se describen colorantes directos, especialmente en la página 2, línea 61 hasta la página 3, línea 43; formulaciones en la página 5, línea 26 hasta la 60;

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

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

(DC-07): EP 998,908, en donde se divulgan colorantes oxidantes que contienen un colorante directo catiónico y pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas (página 2, línea 48 - página 4, línea 1); formulaciones de colorantes página 47, línea 25 hasta la página 50, línea 29;

- 40 (DC-08): FR-2788432, en donde se divulgan combinaciones de colorantes catiónicos con Arianores, especialmente en la página 53, línea 1 hasta la página 63, línea 23, más especialmente página 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 arianoren y/o colorantes oxidantes, especialmente página 2, línea 16 hasta la página 3, línea 16; formulaciones de colorantes en la página 53, línea 1 hasta la página 63, línea 23;

- 45 (DC-09): DE-A-19 713 698, en donde se divulgan las combinaciones de colorantes directos y fijación de ondulado permanente que contienen un agente oxidante, un colorante oxidante y un colorante directo; especialmente página 4, línea 65 hasta la página 5, línea 59;

(DC-10): EP 850 638, en donde se divulgan compuestos desarrolladores y agentes oxidantes; especialmente página

2, línea 27 hasta la página 7, línea 46 y preferiblemente página 7, línea 20 hasta la página 9, línea 26; formulaciones de colorantes página 2, líneas 3 - 12 y línea 30 hasta la página 14, y página 28, línea 35 - página 30, línea 20; preferiblemente página 30, línea 25 - página 32, línea 30;

5 (DC-11): US 6,190,421 en donde se divulgan mezclas extemporáneas de una composición (A) que contiene uno o más precursores del colorante oxidante y opcionalmente uno o más acopladores, de una composición (B), en forma de polvo, que contiene uno o más colorantes directos (columna 5, línea 40 - columna 7, línea 14), opcionalmente dispersos en un excipiente orgánico en polvo, y/o un excipiente mineral en polvo, y una composición (C) que contiene uno o más agentes oxidantes; formulaciones columna 8, línea 60 - columna 9, línea 56;

10 (DC-12): US 6,228,129, en donde se describe una composición lista para ser usada que contiene al menos una base oxidante, al menos un colorante directo catiónico y al menos una enzima del tipo oxidoreductasa de 2 electrones en presencia de al menos un donante para dicha enzima; especialmente columna 8, línea 17 - columna 13, línea 65; formulaciones colorantes en la columna 2, línea 16 hasta la columna 25, línea 55, un dispositivo colorante de múltiples compartimientos en la columna 26, líneas 13 - 24;

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

20 (DC-14): WO 99/20234, en donde se describen composiciones que contienen al menos un colorante catiónico directo y al menos un colorante autooxidable, especialmente benceno, indol y derivados de indol, preferiblemente colorantes directos en la página 2, línea 19 hasta la página 26, línea 4, y colorantes autooxidables como se divulga especialmente en la página 26, línea 10 hasta la página 28, línea 15; formulaciones colorantes especialmente en la página 34, línea 5 hasta la página 35, línea 18;

25 (DC-15): EP 850 636, en donde se divulgan composiciones colorantes oxidantes que contienen al menos un colorante directo y al menos un derivado de meta-aminofenol como componente acoplador y al menos un compuesto desarrollador y un agente oxidante, especialmente página 5, línea 41 hasta la página 7, línea 52, formulaciones colorantes página 19, línea 50 - página 22, línea 12;

30 (DC-16): EP-A-850 637, en donde se divulgan composiciones colorantes oxidantes que contienen al menos una base oxidante seleccionada a partir de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alkilendiaminas, y las sales de adición ácidas de las mismas, al menos un acoplador seleccionado de meta-difenoles, y las sales de adición ácida de los mismos, al menos un colorante directo catiónico, y al menos un agente oxidante, especialmente se divulgan en la página 6, línea 50 hasta la página 8, línea 44; formulaciones colorantes página 21, línea 30 - página 22, línea 57;

35 (DC-17): WO 99/48856, en donde se divulgan composiciones colorantes oxidantes que contienen acopladores catiónicos, especialmente en la página 9, línea 16 - página 13, línea 8, y página 11, línea 20 - página 12, línea 13; formulaciones colorantes página 36, línea 7 - página 39, línea 24;

40 (DC-18): DE 197 172 24, en donde se divulgan agentes colorantes que contienen aldehídos insaturados y compuestos acopladores y compuestos del grupo amino primario y secundario, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, aminoácidos, oligopéptidos, compuestos hidroxiaromáticos, y/o al menos un compuesto activo en CH, página 3, línea 42 - página 5 línea 25; formulaciones colorantes página 8, línea 25 - página 9, línea 61.

En las combinaciones de colorantes divulgadas en las referencias (DC-01 - DC-18) anteriores, se pueden añadir los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) de acuerdo con la presente invención a las combinaciones de colorantes o formulaciones colorantes o se pueden reemplazar uno o más de los componentes colorantes con al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10).

45 La presente invención también se relaciona con formulaciones, que se usan para los colorantes de los materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y lo más preferible cabello humano, que contiene al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10).

50 Preferiblemente se incorporan los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) en la composición para el tratamiento de material orgánico, preferiblemente para coloración en cantidades de 0.001 - 5% en peso (de ahora en adelante denominado simplemente por "%"), particularmente 0.005 - 4%, más particularmente 0.2 - 3%, con base en el peso total de la composición.

Se pueden aplicar las formulaciones sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello humano en diferentes formas técnicas.

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

- 5 Habitualmente se aplican las composiciones colorantes a la fibra que contiene queratina en una cantidad de 50 a 100 g.

- 10 Las formas preferidas de formulaciones son composiciones listas para ser usadas o dispositivos colorantes de múltiples componentes 'kits' o cualquiera de los sistemas de empaque de múltiples compartimientos con compartimientos como se describe por ejemplo en la patente de los Estados Unidos No. 6.190.421, columna 2, líneas 16 a 31.

El valor del pH de las composiciones colorantes listas para ser usadas es usualmente de 2 a 11, preferiblemente de 5 a 10.

Una forma de realización preferida de la presente invención se relaciona con la formulación de colorantes, en donde los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) están en forma de polvo.

- 15 Las formulaciones en polvo se usan preferiblemente si los problemas de estabilidad y/o de solubilidad son como se describe por ejemplo en el documento DE 197 13 698, página 2, línea 26 a 54 y página 3, línea 51 hasta la página 4, línea 25, y página 4, línea 41 hasta la página 5 línea 59.

- 20 Las formulaciones cosméticas adecuadas para el cuidado del cabello son preparaciones para el tratamiento del cabello, por ejemplo preparaciones para el lavado del cabello en la forma de champús y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones para tratamiento previo o productos que se dejan puestos tales como aerosoles, cremas, geles, lociones, cremas batidas y aceites, tónicos capilares, cremas fijadoras, geles fijadores, pomadas, enjuagues para el cabello, empaques para tratamiento, tratamientos intensivos para el cabello, preparaciones para estructuración del cabello, por ejemplo preparaciones para ondulación del
25 del cabello para ondas permanentes (ondulado fuerte, ondulado medio, ondulado suave), preparaciones para alisado del cabello, preparaciones líquidas para fijación del cabello, espumas para el cabello, aerosoles para el cabello, preparaciones blanqueadoras, por ejemplo soluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclaradores, cremas blanqueadoras, polvos blanqueadores, pastas blanqueadoras o aceites, colorantes temporales, semipermanentes o permanentes para el cabello, preparaciones que contienen colorantes autooxidantes, o colorantes para cabello natural, tales como henna o manzanilla.

- 30 Para uso sobre cabello humano, se pueden incorporar usualmente composiciones colorantes de la presente invención en un vehículo cosmético acuoso. Vehículos cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo emulsiones W/O, O/W, O/W/O, W/O/W o PIT y todas las clases de microemulsiones, cremas, atomizadores, emulsiones, geles, polvos y también soluciones en espuma que contienen un tensoactivo, por ejemplo champús u otras preparaciones, que son adecuadas para uso sobre fibras que contienen queratina. Tales formas de uso están
35 descritas en detalle en Research Disclosure 42448 (agosto de 1999). Si fuera necesario, también es posible incorporar las composiciones colorantes en vehículos anhidros, como se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos No. 3.369.970, especialmente la columna 1, línea 70 hasta la columna 3, línea 55. Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención también son excelentemente adecuadas para el método de coloración descrito en el documento DE-A-3 829 870 utilizando una peinilla colorante o un cepillo colorante.

- 40 Los constituyentes del vehículo acuoso 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 espesantes en concentraciones de 0.1 a 25 % en peso de la composición colorante total.

- 45 Otros vehículos para las composiciones colorantes son descritas por ejemplo 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, páginas 248 - 250, especialmente en la página 243, línea 1 hasta la página 244, línea 12.

Si los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) se utilizan junto con colorantes oxidantes y/o sales de adición de los mismos con un ácido, ellos pueden ser almacenados separadamente o juntos. Preferiblemente los colorantes oxidantes y los colorantes directos que no son estables a la reducción se almacenan en forma separada.

- 50 Los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) se pueden almacenar en una preparación tipo pasta hasta líquida (acuosa o no acuosa) o en la forma de un polvo seco.

Cuando los colorantes se almacenan en forma separada, los componentes reactivos se mezclan en forma íntima entre sí directamente antes de usarlos. En el caso de almacenamiento en seco, se añade usualmente una cantidad definida de agua caliente (de 50 a 80°C) y se prepara una mezcla homogénea antes de usarla.

- 5 La composición colorante de acuerdo con la invención puede contener cualquier ingrediente activo, aditivos o adyuvantes conocidos para tales preparaciones, como tensoactivos, disolventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizadores de luz.

Se utilizan preferiblemente, los siguientes adyuvantes en las composiciones para coloración del cabello de la presente invención:

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

- 15 - polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, como se encuentran disponibles comercialmente bajo el nombre Merquat® 280 y el uso del mismo en un colorante para el cabello como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A-4 421 031, especialmente en la página 2, línea 20 a 49, o en el documento EP-A-953 334, especialmente página 27, línea 17 hasta la página 30, línea 11;

- copolímeros de acrilamida/cloruro de dimetildialilamonio, copolímero de metacrilato de dietil-aminoetilo cuaternizado de dietilsulfato/ vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolio;

- alcohol polivinílico cuaternizado;

- 20 - polímeros zwitteriónicos y anfóteros, tales como copolímeros de acrilamido-cloruro de propiltrimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metil metacrilato/tert-butilaminoetilo metacrilato/2-hidroxipropil metacrilato;

- polímeros aniónicos, tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos entrecruzados, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico, 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 terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-tert-butil acrilamida;

- 25 - espesantes, tales como agar, goma guar, alginatos, goma xantana, goma arábica, goma karaya, harina de algarroba, gomas de semilla de lino, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo metil celulosa, hidroxialquil celulosa y carboximetil celulosa, fracciones y derivados de almidón, tales como amilosa amilopectina y dextrinas, arcillas, por ejemplo bentonita o hidrocoloides completamente sintéticos tales como, por ejemplo, polivinil alcohol;

- agentes estructurantes, tales como glucosa y ácido maleico;

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

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

- aceites perfumados, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas;

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

- ingredientes activos contra la caspa, tales como piroctonas, olaminas y Omadina de cinc;

- 40 - sustancias para ajustar el valor del pH;

- pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidona carboxílicos y sales de los mismo, extractos de plantas y vitaminas;

- colesterol;

- estabilizadores de luz y absorbentes de UV como se enlista en la tabla siguiente:

Tabla 1: absorbentes de UV que se pueden utilizar en las composiciones colorantes de la presente invención		
No.	Nombre químico	CAS No.
1	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metilen]biciclo-[2.2.1] heptan-2-ona	36861-47-9
2	1,7,7-trimetil-3-(fenilmetilen)biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	15087-24-8
3	(2-Hidroxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona	1641-17-4
4	2,4-dihidroxibenzofenona	131-56-6
5	2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-Hidroxi-4-metoxi benzofenona;	131-57-7
7	2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
8	2,2'-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
9	1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
10	3,3,5-Trimetil ciclohexil-2-hidroxi benzoato	118-56-9
11	Isopentil p-metoxicinamato	71617-10-2
12	Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	Mentil salicilato	89-46-3
14	2-Etilhexil 2-ciano,3,3-difenilacrilato	6197-30-4
15	2- etilhexil 4- (dimetilamino)benzoato	21245-02-3
16	2- etilhexil 4- metoxicinamato	5466-77-3
17	2- etilhexil salicilato	118-60-5
18	Ácido benzoico, 4, 4', 4''-(1, 3, 5- triazina-2, 4,6-triiltriimino)tris-,tris(2-etilhexil)éster; 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5- triazina	88122-99-0
19	Ácido benzoico, 4-amino-, etil éster, olímero 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]-, homopolímer	147897-12-9
21	Trietanolamina salicilato	2174-16-5
22	2,2'-Metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametil- butil)-fenol]	103597-45-1
23	2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4- metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)	187393-00-6

(continuación)

Tabla 1: absorbentes de UV que se pueden utilizar 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 propenóico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	Ácido benzoico, 2-hidroxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metil éster	94134-93-7
32	1,2,3-propanetriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	Ácido bencenoacético, 3,4-dimetoxi- α -oxo-	4732-70-1
34	Ácido 2-propenóico, 2-ciano-3,3-difenil-, etil éster	5232-99-5
35	Ácido antralínico, p-ment-3-il éster	134-09-8
36	1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2- benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil)- o Uvasorb K2A	288254-16-0
37	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	Sulfato de metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2- ilideno) metil]anilinio;	52793-97-2
40	Ácido 4-aminobenzóico	150-13-0
41	Ácido 2- fenil- 1H- benzimidazol- 5- sulfónico	27503-81-7
42	Ácido 3, 3'- (1, 4- fenilendimetilen)bis[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-fenilen)bis-, sal disódica	180898-37-7
44	Ácido bencenosulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1- metilpropil)-, sal monosódica	92484-48-5
45	1-Dodecanaminio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]-propil]N, N-dimetil-, can con ácido 4-metilbencenosulfónico (1:1)	156679-41-3

(continuación)

No.	Nombre químico	CAS No.
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-fenilen)bis-	170864-82-1
48	1-Propanaminio 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, metil sulfato (sal)	340964-15-0
49	Ácido 2,2'-bis(1,4-fenilen)-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico, sal monosódica o fenil dibencimidazol tetrasulfonato disódico o Neoheliopan AP	349580-12-7,

5 El uso de absorbentes de UV puede proteger efectivamente el cabello tinturado y natural de los rayos dañinos del sol e incrementar la firmeza al lavado del cabello tinturado.

Además, se pueden utilizar los siguientes absorbedores de UV o combinaciones en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención:

10 - absorbedores catiónicos de UV de benzotriazol como se describe por ejemplo en el documento WO 01/36396 especialmente en la página 1, línea 20 hasta la página 2, línea 24, y preferiblemente en la página 3 a 5, y en la página 26 a 37;

- absorbedores catiónicos de UV de benzotriazol en combinación con antioxidantes como se describe en el documento WO 01/36396, especialmente en la página 11, línea 14 hasta la página 18;

- absorbedores de UV en combinación con antioxidantes como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 5.922.310, especialmente en la columna 2, línea 1 a 3;

15 - absorbedores de UV en combinación con antioxidantes como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 4.786.493, especialmente en la columna 1, línea 42 hasta la columna 2, línea 7, y preferiblemente en la columna 3, línea 43 hasta la columna 5, línea 20;

- combinación de absorbentes de UV como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 5.830.441, especialmente en la columna 4, líneas 53 a 56;

20 - combinación de absorbentes de UV como se describe en el documento WO 01/36396, especialmente en la página 11, líneas 9 a 13; o

- derivados de triazina como se describe en el documento WO 98/22447, especialmente en la página 1, línea 23 hasta la página 2, línea 4, y preferiblemente en la página 2, línea 11 hasta la página 3, línea 15 y más preferiblemente en las páginas 6 a 7, y 12 a 16.

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

- reguladores de consistencia, tales como ésteres de azúcar, ésteres de poliol o éteres de poliol alquilo;

- grasas y ceras, tales como esperma de ballena, cera de abejas, cera montana, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácido graso;

30 - alcanolamidas grasas;

- polietilén glicoles y polipropilén glicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50.000, por ejemplo tal como aquellos descritos en el documento EP-A-801 942, especialmente en la página 3, líneas 44 a 55;

- agentes complejantes, tales como EDTA, NTA y ácido fosfónico;

- sustancias de hinchamiento y penetración, tales como polioles y éteres de poliol, como se enlista extensamente, por ejemplo, en el documento EP- A-962 219, especialmente en la página 27, líneas 18 a 38, por ejemplo glicerol, propilén glicol, éter monoetílico de propilén glicol, butil glicol, alcohol bencílico, carbonatos, carbonatos ácidos, guanidinas, ureas y también fosfatos primario, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol;

5 - opacificantes, tales como látex;

- agentes de perlado, tales como mono y diestearato de etilén glicol;

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

- antioxidantes;

10 - polímeros que contienen azúcar, como se describe en el documento EP-A-970 687, especialmente en la página 28, línea 17 hasta la página 29, línea 23;

- sales de amonio cuaternario, como se describe en el documento WO 00/10517, especialmente en la página 44, línea 16 hasta la página 46, línea 23.

15 - agentes inhibidores de bacterias, tales como preservantes que tienen una acción específica contra bacterias Gram positivas, tales como 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) o TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Una gran cantidad de sustancias aromáticas y aceites etéreos también tienen propiedades antimicrobianas. Ejemplos típicos son los ingredientes activos eugenol, mentol y timol en aceite de clavo, aceite de menta y aceite de tomillo. Un agente desodorante natural de interés es el alcohol de terpeno farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente en el aceite de tila. El monolaurato de glicerol también ha probado ser un agente bacteriostático. La cantidad de los agentes adicionales inhibidores de bacterias presente 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 generalmente contienen al menos un tensoactivo. Los tensoactivos adecuados son tensoactivos zwitteriónicos o anfóteros, o más preferiblemente aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.

25 Los tensoactivos aniónicos adecuados en las composiciones colorantes de acuerdo con la presente invención incluyen todas las sustancias aniónicas activas de superficie que son adecuadas para uso en el cuerpo humano.

30 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 de 10 a 22 átomos de carbono. Además, grupos glicol o poliglicol éter, éster, éter y amida y también grupos hidroxilo pueden estar presentes en la molécula. Los siguientes son ejemplos de tensoactivos aniónicos adecuados, cada uno en la forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales mono, di o tri-alcanolamonio que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcanoil:

- ácidos grasos lineales que tienen 10 a 22 átomos de carbono (bajones),

- ácidos de éter carboxílico de fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, en la cual R es un grupo alquilo lineal que tiene 10 a 22 átomos de carbono y $x = 0$ o de 1 a 16,

35 - sarcósidos de acilo que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,

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

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

40 - ésteres mono y dialquilo sulfosuccínicos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésteres monoalquil- polioxietil sulfosuccínico 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,

- sulfonatos de α -olefina lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,

- ésteres metílicos de ácido graso α -sulfo de ácidos grasos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,

- alquil sulfonatos y alquil poliglicol éter sulfatos de fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, en la cual R' es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 18 átomos de carbono y $x' = 0$ o de 1 a 12,

- mezclas de hidroxisulfonatos activos de superficie de acuerdo con el documento DE-A-3 725 030, especialmente en la página 3, líneas 40 a 55,

5 - éteres de hidroxialquilpolietilen y/o hidroxialquilenpropilen glicol sulfatados de acuerdo con el documento DE-A-3 723 354, especialmente en la página 4, líneas 42 a 62,

- sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen de 12 a 24 átomos de carbono y de 1 a 6 dobles enlaces de acuerdo con el documento DE-A-3 926 344, especialmente en la página 2, líneas 36 a 54,

10 - 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

- tensoactivos aniónicos, como se describe en el documento WO 00/10518, especialmente en la página 45, línea 11 hasta la página 48, línea 3.

15 Los tensoactivos aniónicos preferidos son sulfatos de alquilo, sulfatos de alquil poliglicol éter y ácidos de éter carboxílico que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicol éter en la molécula, y también especialmente sales de ácidos carboxílicos de 8 a 22 átomos de carbono saturados y especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.

20 Los compuestos activos de superficie que portan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $-COO^-$ o $-SO_3^-$ en la molécula son tensoactivos zwitteriónicos terminados. Se da preferencia a las así llamadas betainas, tales como los N-alquil, N,N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoalquildimetilamonio glicinato, N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoacilaminopropildimetilamonio glicinato, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxietilimidazol que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetil glicinato. Un tensoactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida del ácido graso conocido por el nombre CTFA cocoamidopropil betaína.

25 Los tensoactivos anfóliticos son compuestos activos de superficie que, además de un grupo acilo o aquilo de 8 a 18 átomos de carbono 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. Los ejemplos de tensoactivos anfóliticos adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N- alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, teniendo cada uno aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Tensoactivos anfóliticos a los cuales se les da preferencia especial son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato y acilsarcosina de 12 a 18 átomos de carbono.

35 Tensoactivos no iónicos adecuados son descritos en el documento WO 00/10519, especialmente en la página 45, línea 11 hasta la página 50, línea 12. Los tensoactivos no iónicos contienen como grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo polioliol, un grupo polialquilén glicol éter o una combinación de grupos polioliol y poliglicol éter. Tales compuestos son, por ejemplo:

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

40 - mono y diésteres de ácido graso de 12 a 22 átomos de carbono de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno con glicerol,

- mono y oligoglicósidos de alquilo de 8 a 22 átomos de carbono y análogos etoxilados de los mismos,

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

- productos de adición de óxido de etileno con ésteres del ácido graso sorbitán,

45 - productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácido graso.

Los tensoactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/o propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden ser ya sea productos que tienen una distribución homóloga "normal" o

productos que tienen una distribución homóloga restringida. La distribución homóloga "normal" son mezclas de homólogos obtenidos en la reacción de alcohol graso y óxido de alquileo utilizando metales alcalinos, hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino, catalizadores. Las distribuciones homólogas restringidas, por otro lado, se obtienen cuando, por ejemplo, se usan como catalizadores hidrotalcitas, sales de metal alcalino de ácidos éter carboxílicos, óxidos de metal alcalino, hidróxidos o alcoholatos.

Se puede preferir el uso de productos que tienen distribución homóloga restringida.

Ejemplos de tensoactivos 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 cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmethylamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetil-metilamonio. Otros tensoactivos catiónicos que pueden ser usados de acuerdo con la invención son hidrolizados de proteína cuaternizada. □

También son adecuados aceites catiónicos de silicona, tales como, por ejemplo, los productos comercialmente disponibles Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsión Dow Corning 929 (que comprende una silicona modificada con hidroxilamino, que también se denomina como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) y también Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos dicuaternarios, quaternium-80), o siliconas, como se describe en el documento WO 00/12057, especialmente en la página 45, línea 9 hasta la página 55, línea 2.

También se prefieren como tensoactivos en las presentes composiciones colorantes alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido graso, tales como la estearilamidopropildimetilamina que puede ser obtenida bajo el nombre Tego Amid®18. Ellas se distinguen no solamente por una buena acción acondicionadora sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

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

Los compuestos que contienen un grupo alquilo usados como tensoactivos pueden ser sustancias individuales, pero el uso de materias primas naturales de origen animal o vegetal se prefiere generalmente en la preparación de tales sustancias, con el resultado de que las mezclas de sustancias obtenidas tienen diferentes longitudes de cadena alquilo de acuerdo con el material particular de partida utilizado.

Una forma de realización adicional de la presente invención se relaciona con los colorantes de fibras que contienen queratinas.

Los procesos comprenden:

(a) tratar la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) y

(b) dejar reposar la fibra y luego enjuagarla.

Los colorantes de fórmulas (8), (9) o (10) son adecuados para los colorantes que se reparten sobre todo el cabello, es decir cuando se tintura el cabello una primera vez, y también para tinturar nuevamente posteriormente, o tintura mechones o partes del cabello.

Los colorantes de fórmulas (8), (9) o (10) se aplican sobre el cabello por ejemplo a través de un masaje con la mano, un peine, un cepillo, o una botella, o una botella que se combina con un peine o una boquilla.

En los procesos para tinturación de acuerdo con la invención, ya sea que se realice o no una tinturación en presencia de un colorante adicional dependerá del tono de color que se va a obtener.

Se prefiere además un proceso para tinturar fibras que contienen queratina que comprende el tratamiento de la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10), una base y un agente oxidante.

Una forma de realización preferida para tinturar fibras que contienen queratina, en particular cabello humano, con un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) y un agente oxidante, comprende:

a₁) tratar la fibra que contiene queratina con el agente oxidante, que opcionalmente contiene al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10),

b₁) tratar la fibra que contiene queratina con una composición libre de agente oxidante, que opcionalmente contiene al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10); o alternativamente

a₂) tratar la fibra que contiene queratina con una composición libre de agente oxidante, que opcionalmente contiene al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10);

- 5 b₂) tratar la fibra que contiene queratina con un agente oxidante, que opcionalmente contiene al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10),

con la condición de que al menos en una de las etapas del proceso a₁), a₂), b₁) o b₂) esté presente un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10).

- 10 En general, la composición que contiene agente oxidante se deja sobre la fibra de 0 a 15 minutos, en particular de 0 a 5 minutos a una temperatura de 15 a 45°C.

La composición libre de agente oxidante usualmente comprende adyuvantes y aditivos habituales. Se prefieren aquellos que se describen en la solicitud de patente alemana, en la columna 3, línea 17 a línea 41.

En general, el colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) y la composición libre de agente oxidante se dejan sobre la fibra de 5 a 45 minutos, en particular de 10 a 25 minutos a una temperatura de 15 a 50°C.

- 15 Una forma de realización preferida del proceso es lavar el cabello después de tinturado con un champú y/o un ácido débil, tal como ácido cítrico o tartrato ácido.

Los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) que son estables a la reducción se pueden almacenar juntos con las composiciones libres de agente oxidante y se pueden aplicar como una composición individual.

- 20 Convenientemente, se preparan las composiciones que contienen un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) que no son estables a la reducción con la composición libre de agente oxidante justo antes del proceso de tinción.

En una forma de realización adicional, se pueden aplicar en forma simultánea o sucesiva los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) y la composición libre de agente oxidante.

Habitualmente, la composición que contiene agente oxidante se aplica igualmente en una cantidad suficiente en relación con la cantidad de cabello, usualmente en cantidades de 30 a 200 g.

- 25 Los agentes oxidantes son por ejemplo soluciones de persulfato o de peróxido de hidrogeno diluido, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metal alcalinotérreo, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melamina, o fijaciones de bromato de metal alcalino también se pueden aplicar si se utiliza un polvo para tonos con base en colorantes directos para el cabello semipermanentes.

Otros agentes oxidantes preferidos son:

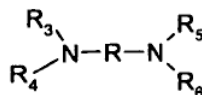
- 30 - agentes oxidantes para lograr una coloración de iluminación, como se describe en el documento WO 97/20545, especialmente en la página 9, líneas 5 a 9,

- agente oxidantes en la forma de una solución de fijación de ondulado permanente, como se describe en el documento DE-A-19 713 698, especialmente en la página 4, líneas 52 a 55, y líneas 60 y 61 o en el documento EP-A-1062940, especialmente en la página 6, líneas 41 a 47 (y en el documento equivalente WO 99/40895).

- 35 El agente oxidante más preferido es peróxido de hidrógeno, preferiblemente utilizado en una concentración aproximadamente de 2 a 30%, más preferiblemente aproximadamente de 3 a 20% en peso, y lo más preferible de 6 a 12% en peso de la composición correspondiente.

- 40 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 coloración con un agente oxidante se lleva a cabo en presencia de una base, por ejemplo amoniaco, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalinotérreo (potasio o litio), alanol aminos tales como mono, di o trietanol amina, hidróxidos de metal alcalino (sodio), hidróxidos de metal alcalinotérreo o composiciones de la fórmula



en donde

R es un residuo de propileno, que puede estar sustituido con OH o alquilo de 1 a 14 átomos de carbono,

5 R₃, R₄, R₅ y R₆ son independientemente o en forma dependiente unos de otros hidrógeno, alquilo de 1 a 14 átomos de carbono o hidroxi-alquilo de 1 a 14 átomos de carbono.

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

10 Un método preferido de aplicación de las formulaciones que contienen los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello, es por medio del uso de un dispositivo colorante de múltiples compartimientos o "kit" o cualquier otro sistema de empaque de múltiples compartimientos, como se describe por ejemplo en el documento WO 97/20545 en la página 4, línea 19 a línea 27.

15 El primer compartimiento contiene por ejemplo al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) y opcionalmente colorantes directos adicionales y un agente basificante, y en un segundo compartimiento un agente oxidante; o en el primer compartimiento al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) y opcionalmente colorantes directos adicionales, en el segundo compartimiento un agente basificante y en el tercer compartimiento un agente oxidante.

20 Preferiblemente, una composición lista para ser usada se prepara de acuerdo con una primera realización preferida por medio de 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 el teñido, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado a partir de para-fenilén-diaminas y bis(fenil)-alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, al menos un acoplador, especialmente seleccionado a partir de meta-fenilendiaminas y las sales de adición ácida de las mismas, y al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10), por otro lado, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un agente oxidante y mezclar (A) y (B) juntos inmediatamente antes de la aplicación de esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

30 De acuerdo con una segunda realización preferida para la preparación de la composición colorante lista para ser usada, el proceso incluye una etapa preliminar que implica almacenar separadamente, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado a partir de para-fenilén-diaminas y bis(fenil)-alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, al menos un compuesto acoplador, especialmente seleccionado a partir 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 el teñido, al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10), y finalmente, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un agente oxidante como se definió anteriormente, y mezclarlos juntos al momento de usarlos inmediatamente antes de la aplicación esta mezcla a las fibras que contienen queratina

35 La composición (A') usada de acuerdo con esta segunda realización puede estar opcionalmente en forma de un polvo, constituyendo el(los) colorante(s) catiónico(s) de las fórmulas (8), (9) o (10) (por sí mismas), en este caso, toda la composición (A') o siendo opcionalmente dispersada en un excipiente en polvo orgánico y/o inorgánico.

40 Cuando está presente en la composición A', el excipiente orgánico puede ser de origen natural o sintético y se selecciona en particular a partir 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 de plantas (goma guar, goma de algarroba, goma xantana, 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 sílices.

45 Un excipiente muy adecuado en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención es el aserrín.

La composición en polvo (A') puede contener también aglomerantes o productos de recubrimiento en una cantidad que preferiblemente no exceda aproximadamente el 3% en peso con relación al peso total de la composición (A').

Estos aglomerantes preferiblemente se seleccionan a partir de aceites y sustancias grasas líquidas de origen animal o vegetal, sintéticas, inorgánicas.

La composición (A') puede contener opcionalmente otros adyuvantes, en forma de polvo, en particular tensoactivos de cualquier clase, acondicionadores para el cabello tales como, por ejemplo, polímeros catiónicos, etc.

- 5 Generalmente se enjuaga el cabello después del tratamiento con la solución colorante y/o la solución de ondulado permanente.

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

- 10 a. mezclar al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) y opcionalmente al menos un compuesto acoplador y al menos un compuesto desarrollador, y un agente oxidante, que opcionalmente contiene al menos un colorante adicional, y

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

Para ajustar el valor del pH son adecuados ácidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo se describe en el documento DE 199 59 479, columna 3, línea 46 a línea 53.

- 15 Además, la presente invención se relaciona con un proceso para la coloración de las fibras que contienen queratina de los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) con compuestos autooxidables y opcionalmente colorantes adicionales.

El proceso comprende

- 20 a. mezclar al menos un compuesto autooxidable y al menos un compuesto desarrollador y al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10) y opcionalmente colorantes adicionales, y

b. tratar la fibra que contiene queratina con la mezcla preparada en la etapa a.

Además, la presente invención se relaciona con un proceso para la coloración de fibras que contienen queratina con los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) y compuestos diazotizados protegidos, que comprende

- 25 a. tratar las fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotizado protegido y un compuesto acoplador, y opcionalmente un compuesto desarrollador y opcionalmente un agente oxidante, y opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y opcionalmente con al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10); y

- 30 b. ajusta el pH en el rango de 6 a 2 por medio de tratamiento con un ácido, opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y opcionalmente al menos un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10), con la condición de que al menos en la etapa a. o b., al menos esté presente un colorante de las fórmulas (8), (9) o (10).

El compuesto diazotizado protegido y el compuesto acoplador y opcionalmente el agente oxidante y el compuesto desarrollador se pueden aplicar en cualquier orden deseado ya sea sucesivamente o simultáneamente.

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

- 35 "Condiciones alcalinas" significa un pH en el rango de 8 a 10, preferiblemente 9 - 10, especialmente 9,5 - 10, que se logran por medio de la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, amoníaco o hidróxido de sodio.

Se pueden añadir las bases al cabello, a los precursores colorantes, al compuesto diazotizado protegido y/o al componente acoplador soluble en agua, o a las composiciones colorantes que contienen los precursores colorantes.

- 40 Ácidos son por ejemplo ácido tartárico o ácido cítrico, un gel de ácido cítrico, una solución amortiguadora adecuada opcionalmente con un colorante ácido.

La proporción de la cantidad de composición colorante alcalina aplicada en la primera etapa con respecto a aquella de la composición colorante ácida aplicada en la segunda etapa es preferiblemente aproximadamente de 1:3 a 3:1, especialmente aproximadamente 1:1.

Las composiciones colorantes alcalinas de la etapa a. y las composiciones colorantes ácidas de la etapa b. se dejan sobre la fibra durante 5 a 60 minutos a una temperatura de 15 a 45°C, en particular durante 5 a 45 minutos a una temperatura de 20 a 30°C.

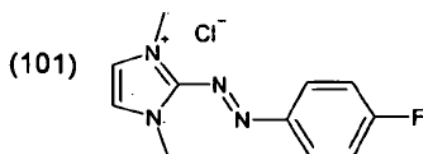
- 5 Además, la presente invención se relaciona con un proceso para teñir fibras que contienen queratina con los colorantes de las fórmulas (8), (9) o (10) y al menos un colorante ácido.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar los procesos para teñir sin limitarse a los procesos mismos. A menos que se especifique otra cosa, las partes y los porcentajes se expresan en peso. Las cantidades de colorante especificadas son con relación al material que está siendo teñido.

Ejemplos de preparación

10 Ejemplo A1:

Etapla 1: se añaden 86 g de 3,3'-bis(dimetilamino)-dipropilamina a una suspensión de 23 g del compuesto de las fórmulas



en 500 ml de acetonitrilo con agitación.

- 15 Se calienta la masa de reacción a reflujo durante 4 h (se controla la reacción por medio de TLC).

Se evapora el acetonitrilo a presión reducida y se agita el residuo resultante (triturado) bajo atmósfera de nitrógeno con éter dietílico frío (500 ml) durante 0,5 h.

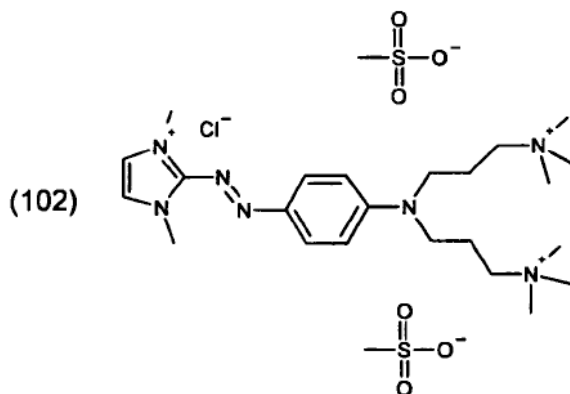
Se lleva a cabo una filtración cuidadosa bajo una atmósfera inerte con lavados adicionales de éter dietílico frío (1000 ml).

- 20 Se transfiere inmediatamente el sólido obtenido a un matraz R. B. Y se seca al vacío para obtener 33 g de un sólido de color rojo oscuro.

- 25 Etapa 2: se añaden lentamente 20 g de este material a 133 g de sulfato de dimetilo con agitación. Durante la adición, se mantiene a temperatura ambiente la masa de la reacción por medio de enfriamiento externo. Se agita adicionalmente la mezcla de la reacción a temperatura ambiente durante 16 h. Se añade éter dietílico frío (200 ml) a la masa de la reacción y se agita durante 2 h. Se decanta el éter y se repite la etapa anterior con éter dietílico frío (2 x 200 ml).

Se permite reposar a la masa de la reacción manteniéndola durante la noche en un refrigerador.

- 30 Se filtra bajo atmósfera de nitrógeno y se agita el sólido obtenido durante 2 h con cloroformo (200 ml). La filtración seguida por trituración con éter dietílico especialmente seco (2 x 200 ml) produce 30 g de un sólido de color rojo oscuro de la fórmula



RMN ^1H (CD_3OD , 400 MHz) δ 8.08 (d, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.11 (d, 2H), 4.04 (s, 6H), 3.71 (t, 4H), 3.67 (s, 6H), 3.53 (t, 4H), 3.18 (s, 12H), 2.21 (p, 4H). UV/VIS (agua): λ_{max} 506 nm.

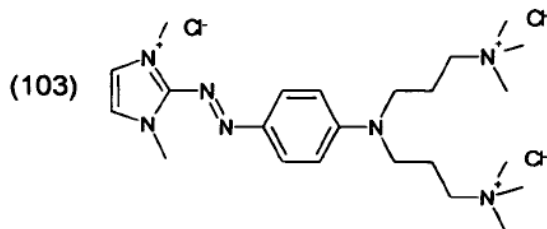
Ejemplo A2:

- 5 El compuesto de fórmula (102) (1,5 g, 2,2 mmol) se disuelve en agua desionizada (20 ml) seguido por la adición de NaCl (0,28 g, 4,8 mmol) y KCl (0,36 g, 4,8 mmol).

Se calienta la masa de la reacción a 45 - 50°C durante 2 h. Se evapora el agua a presión reducida.

Se trata el residuo con etanol absoluto y se filtra.

- 10 La evaporación del solvente seguido por trituración con éter (2 x 20 mL) produce 1,03 g de un sólido de color rojo oscuro de fórmula



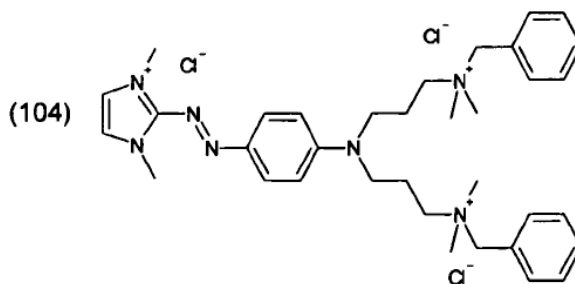
RMN ^1H (CD_3OD , 400 MHz) δ 8.03 (m, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.12 (m, 2H), 4.05 (s, 6H), 3.73 (t, 4H), 3.56 (m, 4H), 3.19 (s, 18H), 2.22 (m, 4H).

Ejemplo A3:

- 15 El compuesto obtenido en la etapa 1 del Ejemplo A1 (1,05 g, 2,5 mmol) se agita a temperatura ambiente con cloruro de bencilo (3,165 g, 25 mmol) durante 2 h.

Se agita vigorosamente la mezcla de la reacción con éter dietílico (4 x 25 ml) y se decanta la capa etérea.

El secado al vacío produjo 1,36 g de un colorante violeta rojizo de la fórmula



RMN ^1H (CD_3OD , 400 MHz) δ 8.06 (m, 2H), 7.56 (m, 10H), 7.34 (m, 2H), 7.11 (m, 2H), 4.60 (s, 4H), 4.06 (s, 6H), 3.74 (m, 4H), 3.49 (m, 4H), 3.09 (s, 12H), 2.30 (m, 4H).

Ejemplo A4:

- 5 Etapa 1: Se introduce una mezcla de H_2SO_4 concentrado (57 ml) y agua (47 ml) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml con enfriamiento externo.

Se añade lentamente 2-amino-6-metoxibenzotiazol (22,2 g) con agitación vigorosa a esta solución.

Se enfría la suspensión de color blanco a -7°C . Se añade luego la solución enfriada con hielo del ácido nitrosulfúrico durante un período de 15 min manteniendo la temperatura en el rango de -7 a -5°C .

- 10 Se agita adicionalmente la mezcla de reacción durante 4 horas a -5°C .

Se añade urea (1,8 g) a la mezcla de reacción con agitación para descomponer las trazas del ácido nitroso en exceso.

- 15 Se vierte luego la solución diazo fría sobre hielo molido (72 g) durante un período de 5 - 10 minutos con agitación mecánica. Se añade hielo molido (123 g) a la solución y se mantiene la temperatura a -5°C . Se añade N-fenil dietanolamina (22,38 g) en porciones durante un período de 15 min bajo agitación a la solución anterior. Se mantiene la temperatura a -5°C por medio de la adición de hielo (123 g) y se continua la agitación durante 15 min.

- 20 Se detiene la agitación y se mantiene la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante la noche (16 h). Se añade una solución de hidróxido de sodio (36%, aproximadamente 200 ml) a la mezcla de reacción (que se enfría externamente) hasta que el pH alcanza un valor en el rango de 3 - 4. Se neutraliza luego la mezcla de reacción (pH 6 a 7) por medio de la adición de una solución saturada de NaHCO_3 .

La filtración del sólido seguida por lavados con agua (100 ml x 4) produce un sólido coloreado marrón-rojo, que puede ser cristalizado del metanol.

- 25 Etapa 2: Se enfría una suspensión del compuesto obtenido en la etapa anterior (5,58 g) en diclorometano (100 mL) a 0°C . Se añade TEA (6,81 g) a la suspensión anterior con agitación. Se añade luego gota a gota una solución de cloruro de tosilo (10,68 g) en diclorometano (50 ml) a la suspensión anterior durante un período de 30 min, manteniendo la temperatura a 0°C . Se agita la mezcla de reacción durante la noche (16 h) a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente a presión reducida y se agita el residuo con agua fría (150 ml).

Se filtra el sólido obtenido y se lava con agua (2 x 100 mL).

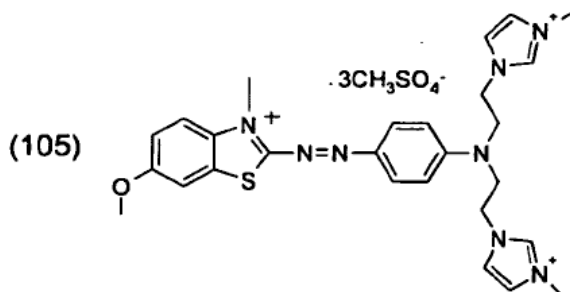
- 30 La cristalización a partir de una mezcla de cloroformo/metanol (50 ml) [90:10 (v/v)] produce 7 g de un sólido de color rojo pardusco oscuro.

Etapa 3: Se enfría una suspensión de hidruro de sodio (50%) (0,345 g) en DMF seco (20 ml) hasta 0°C . Se añade luego imidazol (0,489 g) y se agita la masa de la reacción durante 10 min. Se añade el compuesto obtenido en la etapa anterior (2,04 g, 3 mmol) a la suspensión anterior a 0°C y se agita la masa completa a 0°C durante 15 min.

- 35 Se calienta la masa de la reacción hasta temperatura ambiente y se continua la agitación durante 3 h (se controla el proceso de la reacción por medio de TLC). Se vierte lentamente la masa de la reacción sobre agua fría (50 ml). Se retira el sólido por filtración y se lo somete a cromatografía sobre gel de sílice (eluyente, 95:5 (v/v) diclorometano: metanol).

Se obtiene el producto como un compuesto de color rojo oscuro (650 mg).

Etapa 4: Se agita el compuesto obtenido en la etapa anterior (0,4 g) con sulfato de dimetilo (2,11 g) durante 16 h. Se agita vigorosamente la mezcla de la reacción (y decanta) con éter dietílico (4 x 25 ml). Se lava el sólido con cloroformo:metanol (98:2) [100 ml] para producir 0,53 g de un sólido de color azul oscuro de la fórmula



5

RMN ^1H (CD_3OD , 400 MHz) δ = 3.68 (s, 9H), 3.86 (s, 6H), 3.92 (s, 3H), 4.22 (t, 4H), 4.42 (s, 3H), 4.59 (t, 4H), 7.2 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.4 (dd, J = 2.4 Hz, 1 H), 7.57 (s, 2H), 7.7 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.74 (s, 2H), 8.03 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 8.11 (s, 2H), 9 (s, 2H). UV/VIS (agua): λ_{max} 592 nm.

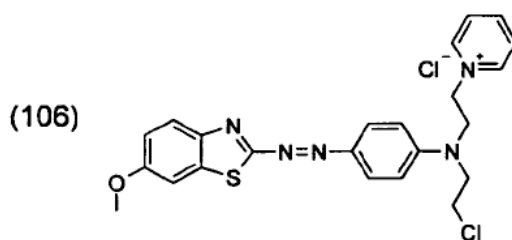
Ejemplo A5:

- 10 Etapa 1: Se calienta el compuesto obtenido en la etapa 1 del Ejemplo 4 (3,72 g) con cloruro de tionilo (14,8ml) a 55 – 60°C durante 30 min. Se remueve el exceso de cloruro de tionilo a presión reducida y se basifica el residuo con una solución saturada de NaHCO_3 (50ml). Se retira el sólido por filtración y se lava con agua (2 x 50ml).

Se purifica el sólido por medio de cromatografía en columna (eluyente, 75:25 de cloroformo:hexano) para producir un sólido de color rojo oscuro (2,45 g). EIMS m/z 409 $[\text{M}]^+$,

- 15 Etapa 2: Se calienta una mezcla del compuesto obtenido en la etapa anterior (0,818 g) y piridina (5 ml) a 100°C durante 3 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se agita vigorosamente la mezcla de reacción (y decanta) con éter dietílico (2 x 15 ml).

Finalmente se retira el sólido por filtración y se lava con diclorometano (50 ml) para producir 0,692 g de un sólido de color rojo oscuro de la fórmula



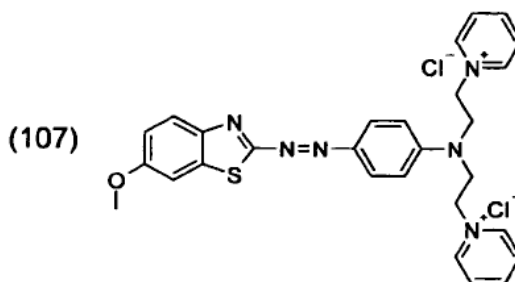
20

que puede ser usado tal cual para la coloración del cabello.

Etapa 3: Se somete una mezcla del compuesto de la fórmula (106) (0,5 g), piridina (2 ml.) y N-metil-2-pirrolidona (5 ml) a calentamiento a 120°C durante 16 h.

- 25 Después de enfriar a temperatura ambiente se agita vigorosamente la mezcla de reacción (y decanta) con éter dietílico (2 x 15 ml).

Finalmente se retira el sólido por filtración y se lava con diclorometano (50 ml) para producir 0,498 g de un sólido de color rojo oscuro de la fórmula

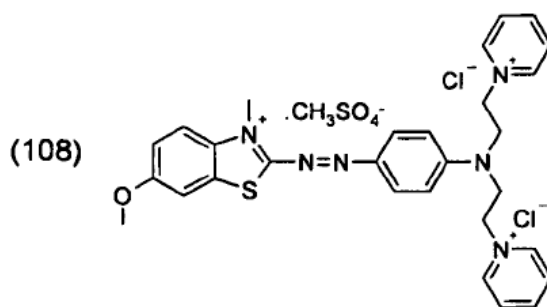


que puede ser usado tal cual para la coloración del cabello.

RMN ^1H (CD_3OD , 400 MHz) δ = 3.85 (t, 3H), 4.25 (t, 4H), 4.9 (t, 4H), 6.93 (d, 2H), 7.15 (dd, J = 2.4 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 9.6 Hz, 2H), 7.9 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.06 (m, 4H), 8.55 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 9.05 (d, J = 5.6 Hz, 4H).

Etapla 4: Se agita el compuesto de la fórmula (107) (0,19 g) con sulfato de dimetilo (1,28 g) durante 16 h.

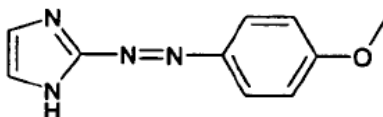
Se agita vigorosamente la mezcla de reacción (y decanta) con éter dietílico (4 x 25 ml). Se lava el sólido con cloroformo:metanol (98:2) [100 ml] para producir 0,2 g de un sólido de color azul oscuro de la fórmula



RMN ^1H (CD_3OD , 400 MHz) δ = 3.67 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 4.44 (m, 7H), 4.99 (t, 4H), 7.17 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.43 (dd, 1H), 7.73 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 8.07 (m, 3H), 8.12 (m, 4H), 8.6 (t, 2H), 9.1 (d, J = 5.6 Hz, 4H). UV/VIS (agua): λ_{max} 582 nm.

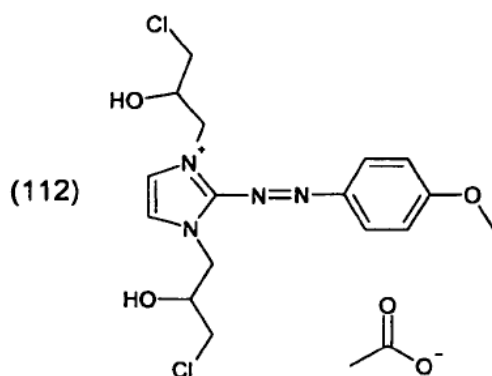
Ejemplo A7:

Etapla 1: Se disuelven 3 g del compuesto azo de la fórmula



y

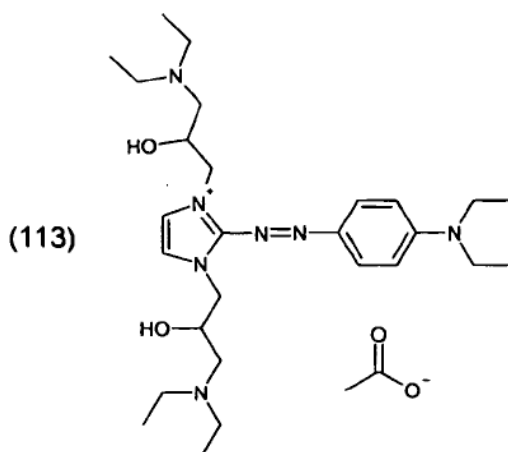
3.5 ml de epiclorohidrina en 10 ml ácido acético. Se agita la mezcla durante 3 d a 50°C. Después de ese tiempo se evapora el ácido acético al vacío y se purifica el aceite resultante por medio de cromatografía en columna (alúmina, acetato de etilo/metanol en proporción 10:2). Después de lavar con acetona se obtienen 0,94 g de un polvo de color amarillo de la fórmula (112). Datos analíticos: MS (EI+): m/z 387 (M^+). UVNIS(MeOH): λ_{max} 408 nm.



Etapa 2: Se someten a reflujo 100 mg del producto de la etapa 1 en una mezcla de 2 ml de metanol y 0,73 ml de dietilamina durante 2 días.

5 Después de la evaporación del solvente se obtienen 110 mg de un polvo de color rojo de la fórmula (113). Se puede usar este compuesto tal cual para la coloración del cabello.

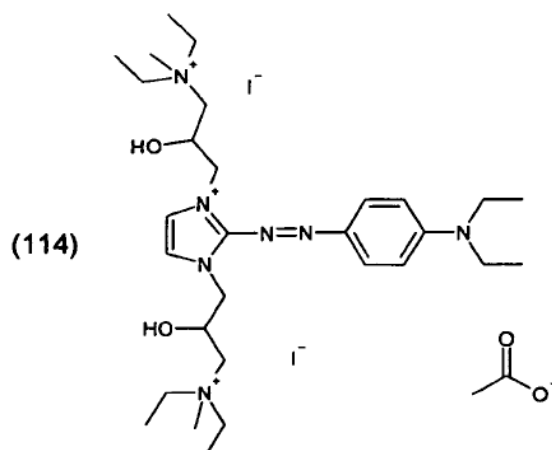
Datos analíticos: MS (EI+): m/z 502 (M+). UVNIS(MeOH): $\lambda_{\max}$ 559 nm.



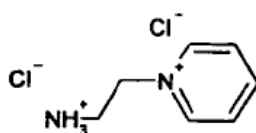
Etapa 3: Se agitan 100 mg del producto obtenido en la etapa 1 con 50 μ l de yoduro de metilo en 10 ml de cloroformo durante 12 h a temperatura ambiente.

10 Se recolecta el precipitado por filtración y se seca para obtener 130 mg de un colorante de color rojo de la fórmula (114).

MS (EI+): m/z 530 [M-2H]⁺. UVNIS(MeOH): $\lambda_{\max}$ = 560nm.

**Ejemplo A8:**

Etapla 1: Se enfría una solución de 5 g de amina de la fórmula



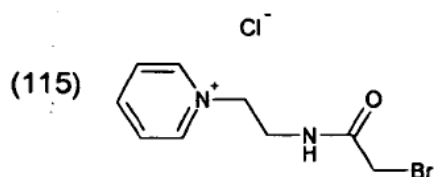
5 y 9.84 ml de

trietilamina en 120 ml etanol a 0°C.

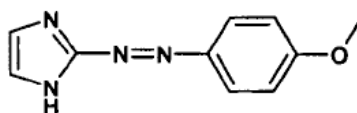
Luego se añaden 4,26 ml de cloruro de bromoacetilo gota a gota a 0°C.

Después de eso se calienta la mezcla lentamente a temperatura ambiente y se filtra.

10 Se evapora el filtrado hasta sequedad para obtener 15,34 g de un polvo incoloro de la fórmula (115). Datos analíticos: RMN ¹H (MeOH-d₃): δ [ppm] 9.04 (d, 2H), 8.66 (t, 1H), 8.16 (t, 2H), 4.82 (t, 2H), 4.04 (s, 2H), 3.87 (t, 2H)



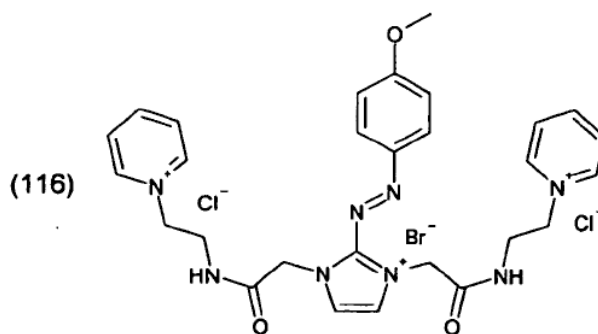
Etapla 2: Se agita una suspensión de 100 mg del compuesto azo de la fórmula



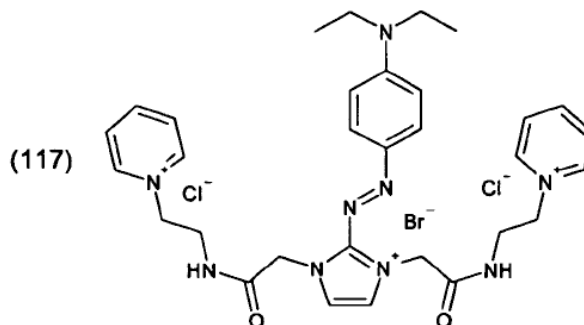
y 745 mg del producto obtenido en la etapa 1 en 2 ml de cloroformo durante 2 días a 60°C.

15 Se evapora el disolvente al vacío y se extrae el residuo con una pequeña cantidad de etanol.

Se evapora el extracto hasta sequedad para obtener 43 mg de un polvo de color amarillo de la fórmula (116). MS(EI⁺): m/z 529 (M⁺). UVNIS (MEOH): λ_{max} = 393 nm.



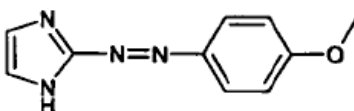
Etapa 3: Se agita el compuesto obtenido en la etapa 2 con 0,5 ml de dietilamina en 4 ml de etanol a 70°C durante 4 h. Luego se evapora la mezcla de reacción hasta sequedad para obtener 350 mg de un polvo de color rojo de la fórmula (117). MS(EI+): m/z 570 (M+). UV/VIS (MEOH): $\lambda_{\max}$ 546 nm.



5

Ejemplo A9:

Etapa 1: Se disuelven 2 g del compuesto azo de la fórmula

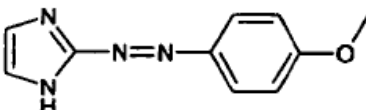


en 50 ml de acetona a 50°C.

10 A esta solución se le añaden gota a gota 1,22 ml de ácido hidrobromhídrico (48%) a 50°C.

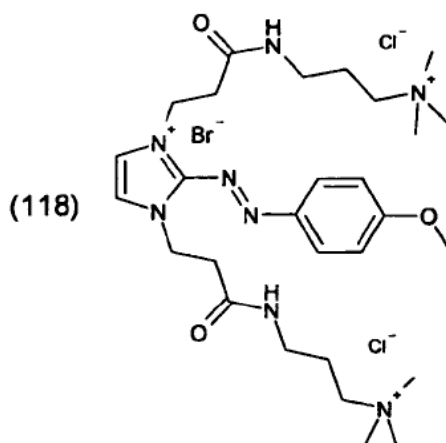
Luego se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se recolecta el precipitado por filtración y se seca al vacío para obtener 2,56 g de un polvo de color marrón.

Etapa 2: Se agita una suspensión de 140 mg del producto de la etapa 1, 5 mg del compuesto azo de la fórmula



15 y 859 mg de cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio en 4 ml de ácido acético a 80°C durante 2 días.

Luego se añaden 10 ml de hexano. Se separa el aceite resultante, se lava con acetona y se seca para obtener 962 mg de un aceite de color amarillo de la fórmula (118). MS(EI+): m/z 543 [M-2H]⁺. UV/VIS (MEOH): $\lambda_{\max}$ = 393 nm.

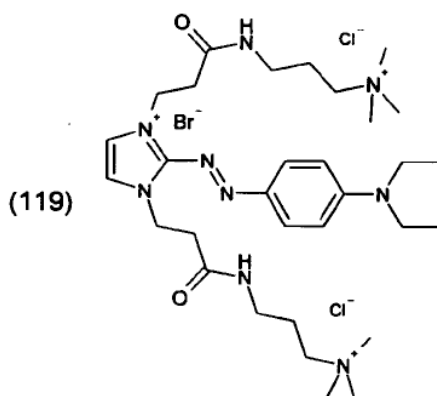


Etapa 3: Se disuelve el producto crudo obtenido en la etapa 2 en 4 ml de etanol y se agita con 1,0 ml de dietilamina refujo durante 10 h.

5 Se evapora la mezcla de reacción hasta sequedad y se purifica el residuo por medio de cromatografía en columna (alúmina, EE/MeOH en proporción 4:1).

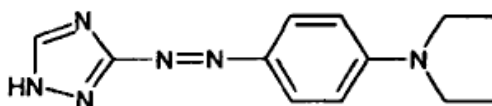
Se recoge una zona roja y se evapora hasta sequedad para obtener 30 mg de un compuesto de color rojo de la fórmula (119).

MS(EI+): m/z 584 [M-2H]+. UVNIS (MEOH): $\lambda_{\max}$ = 544 nm.



10 Ejemplo A10:

Etapa 1: Se agita una solución de 483 mg del compuesto azo de la fórmula

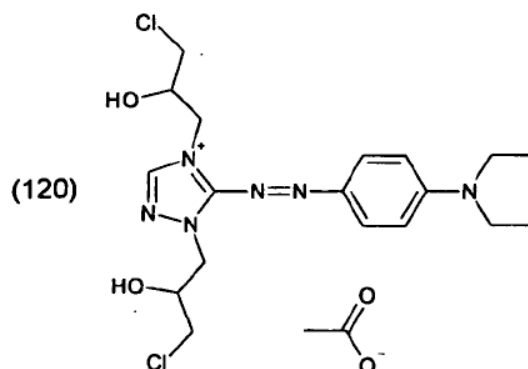


y

15 340 ml de epíclorohidrina en 2 ml de ácido acético durante 2 días a 80°C. Se evapora el disolvente al vacío y se disuelve el aceite restante en acetona.

Se añade éter a la solución hasta que se separa el producto como un aceite.

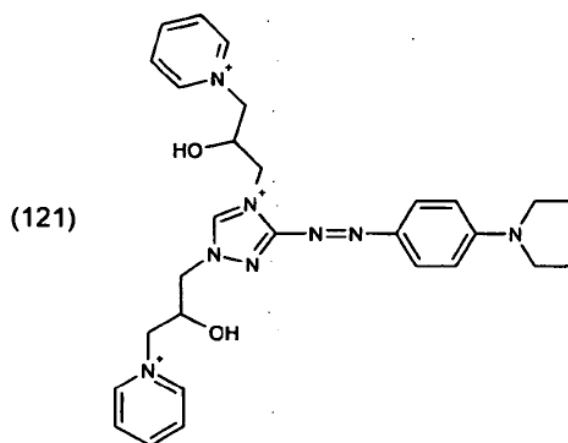
Se seca el aceite al vacío para obtener 850 mg de un polvo de color rojo de la fórmula (120). MS(EI+): m/z 429, 431, 433 (M+). UV/VIS (MEOH): $\lambda_{\max}$ = 543 nm.



Etapa 2: Se agita el compuesto obtenido en la etapa 1 durante 2 días a 100°C en 3 ml de piridina. Luego se evapora el disolvente y se disuelve el residuo en metanol y se evapora hasta sequedad nuevamente.

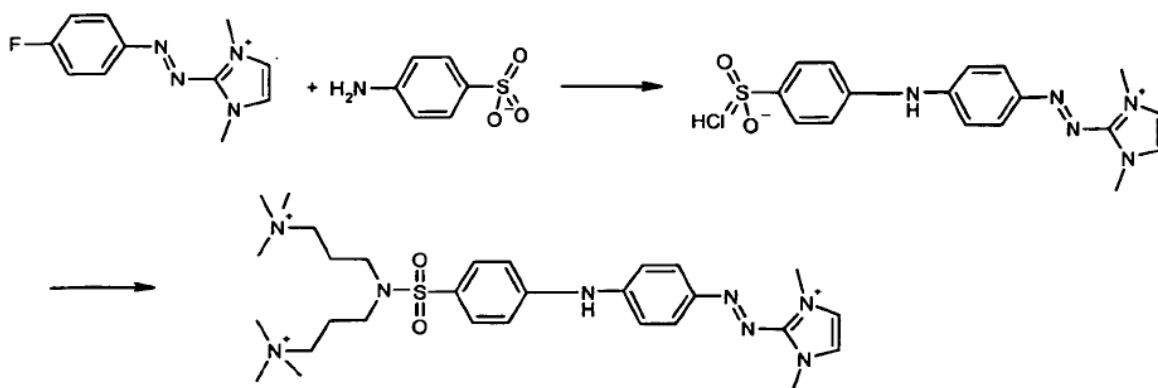
Se lava el producto crudo con acetona y se seca para obtener 319 mg de un polvo de color rojo de la fórmula (121).

5 MS(EI+): m/z 515 [M-2H]⁺. UVNIS (MEOH): λ_{max} = 515 nm.



Ejemplo A13:

Esquema de la reacción:



10 Se introducen 124 g de educto (1) (= fluoro derivado) en 400 g de dimetilacetato de amida y 86,6 g de un derivado de ácido sulfónico. Se calienta hasta 80°C la masa de reacción y se añaden 88 g de DABCO (1,4-diazabicyclo [2,2,2]octano) a través de un embudo de goteo.

Manteniendo esta temperatura se completa la reacción después de 3 h, se enfría la masa de la reacción a

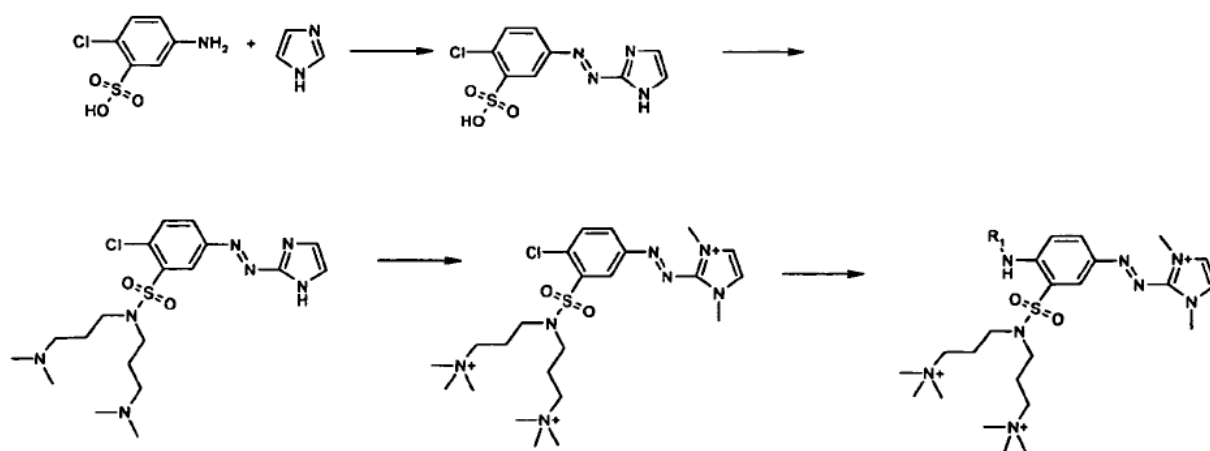
temperatura ambiente y se separa a través de filtración, se lava con acetonitrilo y se seca al vacío para obtener 247 g del material sólido.

Se suspende este material en 1000 ml de dimetilformamida, se enfría a 0°C y luego se introducen 225 g de cloruro de tionilo manteniendo la temperatura con enfriamiento externo.

- 5 Se agita la masa de la reacción y se calienta hasta temperatura ambiente y se mantiene durante 2 horas más. Se retiran los gases al vacío y se hacen gotear 130 g de bis(dimetilaminopropil)amina, la temperatura se eleva hasta 35°C.

- 10 Después de 2 h a temperatura ambiente se cuaterniza la masa de reacción con dimetil sulfato y luego se separa por medio de filtración, se lava con acetonitrilo y se seca para obtener 350 g de un material de color rojo oscuro con la estructura deseada.

Ejemplo A14:



Se añaden 212 g de ácido 4-cloroanilina sulfónico a 500 ml de agua, se calienta hasta 50°C y se añaden 57 g de carbonato de sodio.

- 15 Luego, se enfría la mezcla bien agitada a 0°C y se añaden 257 g de ácido clorhídrico en forma rápida, la temperatura se eleva hasta 10°C.

Durante 40 minutos se añaden 150 ml de nitrato de sodio (37%) a 0 - 5°C y se termina la reacción en un lapso de una hora.

- 20 Se vierte la solución en un lapso de 75 min en una solución bien mezclada y enfriada de 71 g de imidazol en 100 ml de agua.

Se mantiene el pH a 9,0 con 95 ml de una solución de hidróxido de sodio al 36%.

Después de 2 h se aísla el producto con 300 g de cloruro de sodio a 0°C.

Se retira la suspensión por filtración, se lava con una solución salina y se seca para obtener 265 g del producto.

- 25 Se suspende este material en 1000 ml de dimetil formamida, se enfría a 0°C y luego se introducen 225 g de cloruro de tionilo, manteniendo la temperatura a través de enfriamiento externo.

Se agita la masa de la reacción y se calienta hasta temperatura ambiente, se mantiene durante 2 h más, luego se retiran los gases a través de vacío y se añaden gota a gota 130 g de bis(dimetilaminopropil)amina, la temperatura se eleva a 35°C.

- 30 Después de 2 h a temperatura ambiente se cuaterniza la masa de la reacción con dimetil sulfato y luego se separa por medio de filtración, se lava con acetonitrilo y se seca para obtener 350 g de un material de color rojo oscuro con la estructura deseada.

La última etapa es la sustitución con una amina primaria o secundaria del cloro aromático que se realiza en dimetilformamida como disolvente, con un exceso de amina a 50 - 80°C. Después de un prolongado tiempo de reacción de 10 a 24 horas, se separa el producto por filtración, se lava con acetonitrilo y se seca.

B. Ejemplos de aplicación:

5 Para los ejemplos de aplicación se utilizaron los siguientes tipos de cabellos:

- 1 mechón rubio de cabello (VIRGIN White Hair),
- 1 mechón de cabello rubio medio (cabello natural europeo-UNA, Color rubio medio),
- 1 mechón de cabello decolorado (cabello natural europeo-UNA, Color blanco decolorado).

10 La firmeza a la luz y al lavado del cabello tinturado se evalúa por medio de la Escala de Grises de acuerdo con: Industrial Organic Pigments by Herbst&Hunger, 2nd ed., p. 61, Nr 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Änderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

Solución colorante pH 9,5:

15 Se disuelven 0.1% p/p de uno de los colorantes (102), (103), (104), (105), (108), (119) y (121) en una solución de Plantaren (10% p/p Plantacare 200UP (ID: 185971.5) en agua; pH ajustado a 9,5 con una solución de ácido cítrico al 50% o una solución de monoetanolamina).

Solución colorante pH 5,5:

Se disuelve 0.1% p/p de uno de los colorantes (102) en una solución de Plantaren (10% p/p Plantacare 200UP (ID: 185971.5) en agua; pH ajustado a 5,5 con una solución de ácido cítrico al 50% o una solución de monoetanolamina).

Solución colorante pH 3,0:

20 Se disuelve 0.1% p/p de uno de los colorantes (102) en una solución de Plantaren (10% p/p Plantacare 200UP (ID: 185971.5) en agua; pH ajustado a 3,0 con una solución de ácido cítrico al 50% o una solución de monoetanolamina).

Crema colorante:

	% p/p
Cetearil Alcohol	11,0
Oleth-5	5,0
Ácido oléico	2,5
Estearamida MEA	2,5
Cocamida MEA	2,5
Propilén Glicol	1,0
Cloruro de amonio	0,5
EDTA tetrasódico	0,2
Sílice	0,1
Agua	Añadir hasta 100
Colorante	1,0

Directamente antes de la coloración se mezcla la crema de color con peróxido de hidrógeno al 6% en una proporción 1:1. Luego se aplica esta mezcla a los mechones de cabello.

Se tinturan los mechones de cabello de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 5 Se aplica directamente la solución colorante con un pH 9,5, 5,5 o 3,0 de la crema de color (mezcla 1:1 con solución de peróxido de hidrógeno al 6%) al cabello teñido, se incuba durante 20 min a temperatura ambiente, y luego se enjuaga con agua corriente (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; caudal del agua: 5 - 6 l/min.). Luego se comprime con una toalla de papel y se seca durante la noche a temperatura ambiente sobre una placa de vidrio.

- 10 Para determinar la firmeza al lavado se tinturan dos juegos de mechones de cabello bajo las mismas condiciones. Un grupo de los mechones tinturados se lava con un champú comercial (GOLDWELL definition Color & Highlights, champú acondicionador de color) usando aproximadamente 0,5 g de champú para cada uno de los mechones bajo agua corriente (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; caudal 5 - 6 l/min).

Finalmente se enjuagan los mechones con agua corriente, se comprimen con una toalla de papel, se peinan y se secan con un secador de pelo o a temperatura ambiente.

- 15 Se repite este procedimiento 10 veces. Luego se evalúa la pérdida de color del grupo de los mechones lavados con respecto al grupo de los mechones no lavados utilizando la Escala de Grises.

Para la determinación de la firmeza a la luz se fija un mechón de cabello coloreado por medio de uno de los procedimientos descritos anteriormente sobre una caja de cartón y se cubre parcialmente con una caja de cartón. Luego se expone el mechón a la luz utilizando un ATLAS Suntest XLS+ durante 8 horas.

- 20 Se evalúa la pérdida de color de la parte no cubierta con respecto a la parte cubierta del mechón utilizando la Escala de Grises.

Las condiciones específicas de los ejemplos de aplicación y los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Ejemplos de Aplicación								
Ejemplo No.	Fórmula No.	Solución/ Crema colorante	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	Firmeza al lavado	Firmeza a la luz
B1	(102)	pH 3.0	rubio	rojo	mala	malo	1	5
			rubio medio	rojo	buena	bueno	1-2	5
			decolorado	rojo	buena	bueno	2-3	5
B2	(102)	pH 5,5	rubio	rojo	buena	bueno	2-3	5
			rubio medio	rojo	buena	bueno	2-3	5
			decolorado	rojo	buena	bueno	2-3	5
B3	(102)	pH 9.5	rubio	rojo	buena	bueno	3-4	5
			rubio medio	rojo	buena	bueno	4	5
			decolorado	rojo	buena	bueno	3	5
B4	(103)	pH 9.5	rubio	rojo	buena	bueno	4	-
			rubio medio	rojo	buena	bueno	4	-
			decolorado	rojo	buena	bueno	2-3	-

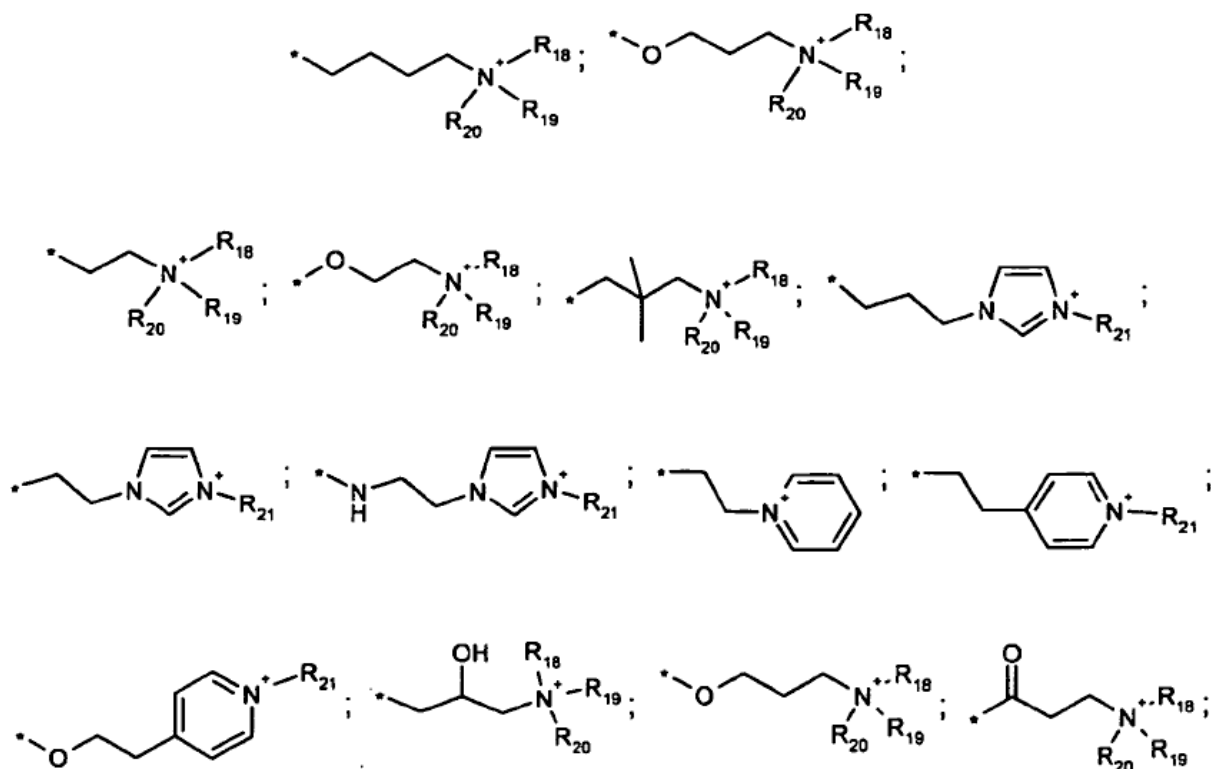
(continuación)

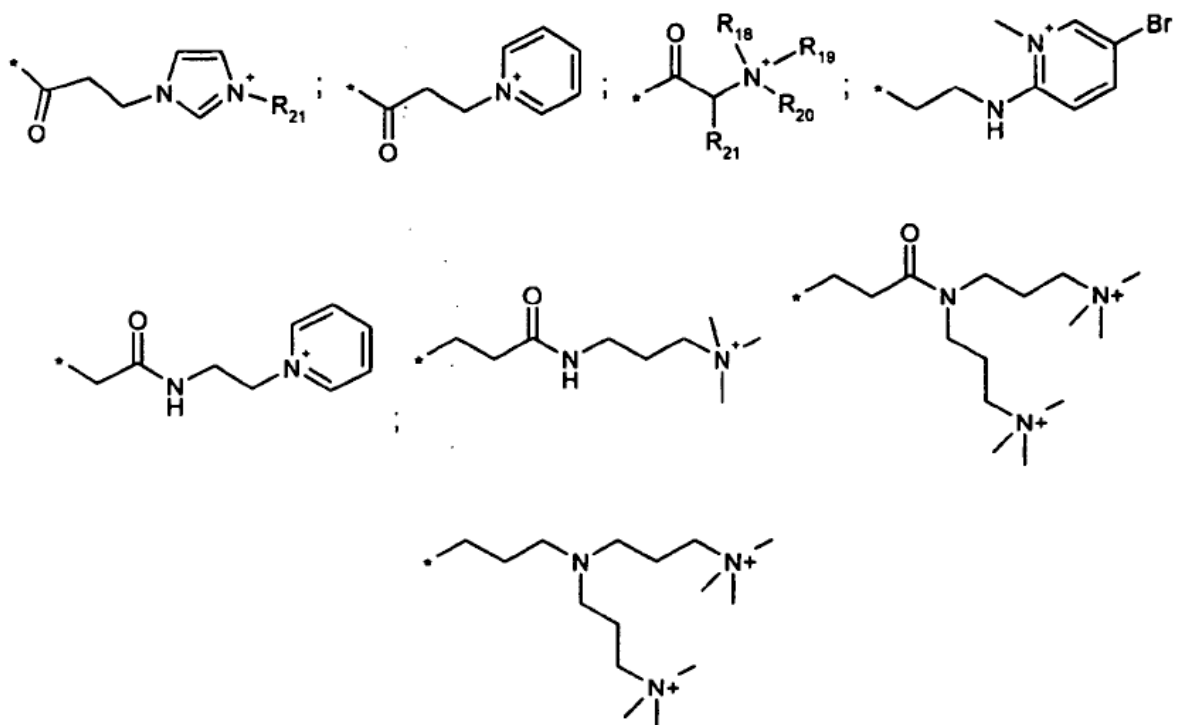
Tabla 1: Ejemplos de Aplicación								
Ejemplo No.	Fórmula No.	Solución/ Crema colorante	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	Firmeza al lavado	Firmeza a la luz
B5	(104)	pH 9.5	rubio	rojo	buena	bueno	4	-
			rubio medio	rojo	buena	bueno	4	-
			decolorado	rojo	buena	bueno	3	
B6	(105)	pH 9.5	rubio	verde	buena	bueno	3	
			rubio medio	verde	buena	bueno	2-3	
			decolorado	verde	buena	bueno	2-3	
B7	(108)	pH 9.5	rubio	verde	buena	bueno	3	3-4
			rubio medio	verde	buena	bueno	2-3	4
			decolorado	verde	buena	bueno	3 (verde)	4-5
B9	(102)	Crema de color	rubio	rojo	buena	bueno	4-5	-
			rubio medio	rojo	buena	bueno	4	-
			decolorado	rojo	buena	bueno	2-3	-
B10	(121)	pH 9.5	rubio	rojo	buena	bueno	4	-
			rubio medio	rojo	buena	bueno	3	-
			decolorado	rojo	buena	bueno	2-3	-
B11	(119)	pH 9.5	rubio	rojo	buena	bueno	3-4	-
			rubio medio	rojo	buena	bueno	1-2	-
			decolorado	rojo	buena	bueno	1-2	-

(8) $\left[\text{pyrazole-2,5-diyl-N}(\text{R}_{24})\text{N}(\text{R}_{25})\text{-N}(\text{R}_{27})\text{N}(\text{R}_{28})\text{-phenylene} \right]^{3+} \text{An}_1^- \text{An}_2^- \text{An}_3^-$ (9) $\left[\text{thiazole-2,5-diyl-N}(\text{R}_{24})\text{-N}(\text{R}_{27})\text{N}(\text{R}_{28})\text{-phenylene} \right]^{3+} \text{An}_1^- \text{An}_2^- \text{An}_3^-$

$$(10) \quad \left[\text{benzothiazol-2-ylidene-N}(\text{R}_{24})\text{-N}(\text{R}_{27})\text{R}_{28}\text{-4-yl} \right]^{3+} \begin{matrix} \text{An}_1^- \\ \text{An}_2^- \\ \text{An}_3^- \end{matrix}$$

10 Z se selecciona entre los radicales de fórmulas





en donde

R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} son hidrógeno; o alquilo de 1 a 14 átomos de carbono; y

- 5 An_1^- , An_2^- y An_3^- independientemente uno del otro son un anión;
con la condición de que 2 radicales representan Z con el propósito de obtener una carga total de 3^+ .
2. Una composición que comprende al menos un colorante de fórmula (8), (9) o (10) como se define en la reivindicación 1.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende además al menos un solo colorante directo adicional y/o un agente oxidante.
- 10 4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende además al menos un solo colorante oxidante y/o al menos un solo colorante oxidante y un agente oxidante.
5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 o 4 en la forma de un champú, un acondicionador, un gel o una emulsión.
- 15 6. Un método de teñir material orgánico, que comprende tratar el material orgánico con al menos un colorante de fórmula (8), (9) o (10) de acuerdo con la reivindicación 1, o una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende tratar el material orgánico con al menos un colorante de fórmula (8), (9) o (10) como se define en la reivindicación 1 y un agente oxidante y, opcionalmente, un colorante directo adicional.
- 20 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, que comprende tratar el material orgánico con al menos un compuesto de fórmula (8), (9) o (10) como se define en la reivindicación 1 y al menos un solo colorante oxidante, o tratar el material orgánico con un colorante de fórmula (8), (9) o (10) como se define en la reivindicación 1 y al menos un solo colorante oxidante y un agente oxidante.

9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 en donde el material orgánico se selecciona de las fibras que contienen queratina.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9 en donde la fibra que contiene queratina es cabello humano.