

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 131**

51 Int. Cl.:

**C09B 69/00** (2006.01)

**C09B 44/16** (2006.01)

**C09B 26/04** (2006.01)

**C09B 23/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2006 E 06764333 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 1928958**

54 Título: **Colorantes que contiene un grupo tiol**

30 Prioridad:

**30.08.2005 EP 05107926**

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

**09.12.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ELIU, VICTOR PAUL;  
FRÖHLING, BEATE y  
KAUFFMANN, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 433 131 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 que contiene un grupo tiol

## Campo de la invención

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

10 Se sabe, por ejemplo, por el documento WO 95101772 que los colorantes catiónicos pueden usarse para la tinción de material orgánico, por ejemplo queratina, seda, celulosa o derivados de celulosa, y también de fibras sintéticas, por ejemplo poliamidas. Los colorantes catiónicos presentan tonos muy brillantes. Una desventaja es su insatisfactoria resistencia al lavado.

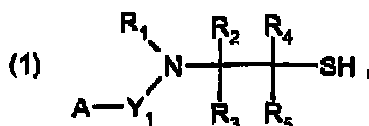
El documento US 4.751.286 da a conocer una molécula de puente que porta un fármaco, o un marcador tal como un fluoróforo, que se añade a través de enlaces disulfuro de moléculas, particularmente proteínas.

15 Lal M *et al.* da a conocer en "Silica Nanobubbles Containing an Organic Dye in a Multilayered Organic/Inorganic Heterostructure with Enhanced Luminescence" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, Estados Unidos, vol. 12(9), 19 de agosto de 2000, páginas 2632-2639 un colorante de estirilo que se usa en nanopartículas compuestas dopadas con colorante.

Las características de la presente invención ni se conocen del documento DE, ni se convierten en obvias por la técnica anterior relevante.

20 El problema técnico es proporcionar colorantes que se distingan por una tinción intensa que tenga buenas propiedades de resistencia con respecto al lavado, a la luz, a la aplicación de champú y a la fricción.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula



en la que

25  $R_1$  y  $R_5$  son metilo; y

$R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son hidrógeno:

A es un resto de un colorante orgánico; e

$Y_1$  es el enlace directo; alquileo  $C_1-C_{10}$ ; cicloalquileo  $C_5-C_{10}$ ; arileno  $C_6-C_{12}$ ; o arilen  $C_5-C_{12}$ -(alquileo  $C_1-C_{10}$ ).

30 Alquilo  $C_1-C_{14}$  es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2'-dimetilpropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-hexilo, n-octilo, 1,1',3,3'-tetrametilbutilo o 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tredecilo o tetradecilo.

Alquileo  $C_1-C_{10}$  es, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, terc-butileno, n-pentileno, 2-pentileno, 3-pentileno o 2,2'-dimetilpropileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilbutileno, 2-etilhexileno, nonileno o decileno.

35 Alquileo puede ser de cadena lineal, ramificado, o, desde alquilo  $C_6$  hacia arriba, monocíclico o policíclico, y puede estar interrumpido por heteroátomos, tales como O, S, -CO-, N, NH,  $NR_{54}$ , -OCO-, -CO(OR<sub>4</sub>)-, -CONR<sub>4</sub>-, -(R<sub>5</sub>)NC(O)-; por ejemplo alquileo  $C_1-C_{10}$  puede ser un resto tal como: -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CO-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCH<sub>3</sub>CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CONCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

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

Arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> es, por ejemplo, fenileno o naftileno.

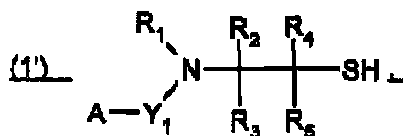
Aril-alquileo es, por ejemplo, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

5 Alquil-arileno es, por ejemplo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>.

El resto de colorante orgánico A se selecciona preferiblemente del grupo de colorante de antraquinona, de acridina, azoico, de azometina, de hidrazometina, de benzodifuranona, de cumarina, de dicetopirrolpirrol, de dioxazina, de difenilmetano, de formazano, indigoides, de indofenol, de naftalimida, de naftaquinona, de nitroarilo, de merocianina, de metina, de oxazina, de perinona, de perileno, de pirenoquinona, de ftalocianina, de fenazina, de quinonimina, de quinacridona, de quinoftalona, de estililo, de trifenilmetano, de xanteno, de tiazina y de tioxanteno; preferiblemente A se selecciona de colorantes de antraquinona, azoicos, de azometina, de estililo y de trifenilmetano.

Más preferiblemente A se selecciona del grupo de colorantes catiónicos.

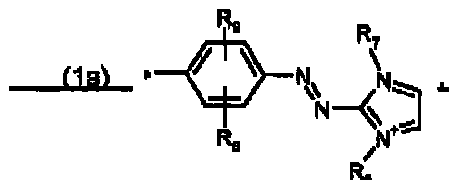
Compuestos muy preferidos son de fórmula



15 en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; o alquil C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido;

A se selecciona del grupo de fórmula



20

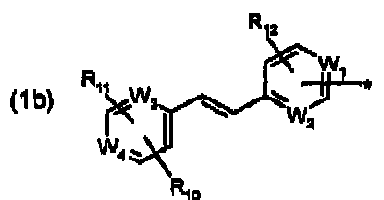
en la que

R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; y

R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; e

Y<sub>1</sub> es el enlace directo; alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cicloalquileo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; arileno C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>; o arileno C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-(alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>).

25 Lo más preferiblemente A se selecciona del grupo de fórmula



en la que

5  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo  $C_1-C_{20}$  o alcoxilo  $C_1-C_{20}$ , que pueden estar sustituidos con uno o más de alcoxilo  $C_1-C_6$ , halógeno,  $-NH_2$ , mono-alquilamino  $C_1-C_5$ , di-alquilamino  $C_1-C_6$ ,  $-NO_2$  o hidroxilo; cicloalquilo  $C_3-C_6$ ;  $-C(O)H$ ;  $-C(O)$ -alquilo  $C_1-C_6$ ; halógeno;  $NO_2$ ;  $OH$ ; fenilo, que puede estar sustituido con uno o más de alquilo  $C_1-C_5$ , alcoxilo  $C_1-C_6$ , halógeno,  $-NH_2$ , mono-alquilamino  $C_1-C_5$ , di-alquilamino  $C_1-C_5$ ,  $-NO_2$  o hidroxilo; o un radical de fórmula  $-NR_{13}R_{14}$ , en el que

$R_{13}$  y  $R_{14}$  son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo  $C_1-C_{12}$ , que puede estar sustituido con uno o más de alquilo  $C_1-C_5$ , alcoxilo  $C_1-C_5$ , hidroxilo o  $-(CO)-H$ ;  $-(CO)$ -alquilo  $C_1-C_5$ ; fenilo o fenil-alquilo  $C_1-C_4$ , en los que el radical fenilo puede estar sustituido con uno o más de alquilo  $C_1-C_5$ , alcoxilo  $C_1-C_5$ , halógeno,  $-NH_2$ , mono-alquilamino  $C_1-C_5$ , di-alquilamino  $C_1-C_5$ ,  $-NO_2$ , carboxilo o hidroxilo; y

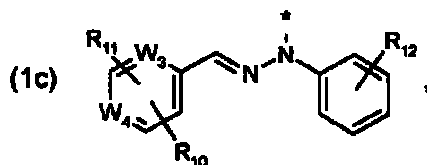
10  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  y  $W_4$  son independientemente entre sí  $-CH-$  o  $-N^+$ ; siendo sólo uno de  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$ ,  $W_4$   $-N^+$ ;

y  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  e  $Y_1$  se definen como en la fórmula (1).

En la fórmula (1b)  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  son preferiblemente hidrógeno.

Lo más preferiblemente

A se selecciona del grupo de fórmula



en la que

$R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $W_3$  y  $W_4$  se definen como en la fórmula (1b).

Se prefieren compuestos de fórmula (1), en la que

$Y_1$  es el enlace directo; o etileno.

20 Preferiblemente en los compuestos de fórmula (1')

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son independientemente entre sí hidrógeno; o metilo; y más preferiblemente  $R_1$  y  $R_5$  son metilo; y

$R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son hidrógeno.

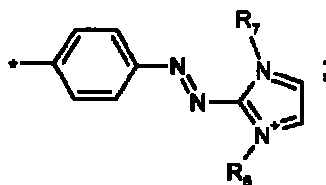
Los que más se prefieren son compuestos de fórmula (1), en la que

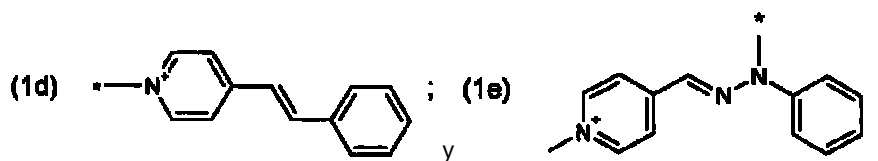
$R_1$  y  $R_5$  son metilo;

25  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son hidrógeno;

$Y_1$  es el enlace directo; o etileno; y

A se selecciona de un resto de colorante de fórmula (1c)

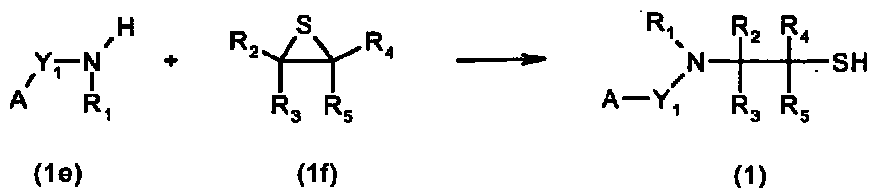




en las que

R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son hidrógeno; o metilo.

5 Una realización adicional de la presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de los colorantes de fórmula (1).



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, A e Y<sub>1</sub> se definen como en la fórmula (1).

10 La reacción se inicia generalmente poniendo en contacto, por ejemplo mezclando unos con otros los compuestos de partida (1e) y (1f) o mediante la adición gota a gota de un compuesto de partida al otro.

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

15 El tiempo de reacción depende generalmente de la reactividad de los compuestos de partida, de la temperatura de reacción seleccionada y de la conversión deseada. El tiempo de reacción está normalmente en el intervalo de desde 1 hasta 3 días.

La presión de reacción seleccionada está generalmente en el intervalo de desde 50 kPa hasta 3 MPa, especialmente desde 100 kPa hasta 1 MPa, y es más especialmente presión atmosférica.

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

20 La razón molar del compuesto de fórmula (1b) con respecto al catalizador se selecciona generalmente en el intervalo de desde 10:1 hasta 1: 5, especialmente en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:1.

Se prefieren catalizadores ácidos, HA y ácidos de Lewis como Ag<sup>+</sup>.

Además, la reacción puede llevarse a cabo con o sin un disolvente, pero se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente, preferiblemente mezclas de disolventes o disolventes orgánicos.

25 Los disolventes preferidos son alcoholes como metanol, etanol, propanol, 2-propanol o butanol; nitrilos como acetonitrilo o propionitrilo; amidas como dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona; hidrocarburos halogenados como cloroformo, cloruro de metileno, tricloro-etileno o clorobenceno; u otros disolventes como dimetilsulfóxido o agua o mezclas de los disolventes mencionados.

El producto preparado según el procedimiento de la presente invención puede tratarse finalmente y aislarse ventajosamente, y si se desea purificarse.

30 Habitualmente, el tratamiento final se inicia disminuyendo la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de desde 350 hasta 273 K, especialmente en el intervalo de desde 320 hasta 273 K.

Puede ser ventajoso disminuir la temperatura lentamente a lo largo de un periodo de varias horas.

En general, el producto de reacción se separa por filtración y entonces se lava con agua o una solución salina y posteriormente se seca.

Normalmente la filtración se lleva a cabo en un equipo de filtración convencional, por ejemplo embudos Büchner, filtros prensa, filtros de succión a presión, preferiblemente a vacío.

La temperatura para el secado depende de la presión aplicada. Normalmente el secado se lleva a cabo a vacío a 50-200 mbar.

- 5 Normalmente el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde 313 hasta 363 K, especialmente desde 323 hasta 353 K, y más especialmente en el intervalo de desde 328 hasta 348 K.

Ventajosamente el producto se purifica mediante recristalización tras aislamiento.

- 10 Los colorantes de fórmula (1) y (1') según la invención son adecuados para teñir materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nailon, y preferiblemente cabello humano. Las tinciones obtenidas se distinguen por su intensidad de tono y sus buenas propiedades de resistencia al lavado, tales como, por ejemplo, resistencia a la luz, a la aplicación de champú y a la fricción. La estabilidad, en particular la estabilidad en almacenamiento de los colorantes según la invención son excelentes.

Generalmente, los agentes de tinción de cabello de base sintética pueden clasificarse en tres grupos:

- agentes de tinción temporales
- 15 - agentes de tinción semipermanentes, y
- agentes de tinción permanentes.

La multiplicidad de tonos de los colorantes puede aumentarse mediante la combinación con otros colorantes.

- 20 Por tanto, los colorantes de fórmula (1) y (1') de la presente invención pueden combinarse con colorantes de la misma u otras clases de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes de oxidación; combinaciones de precursor de colorante de un compuesto de acoplamiento así como un compuesto diazotado, o un compuesto diazotado con extremos bloqueados; y/o colorantes reactivos catiónicos.

Los colorantes directos son de origen natural o pueden prepararse sintéticamente. Son sin carga, catiónicos o aniónicos, tal como los colorantes ácidos.

- 25 Los colorantes de fórmula (1) y (1') pueden usarse en combinación con al menos un solo colorante directo diferente de los colorantes de fórmula (1) y (1').

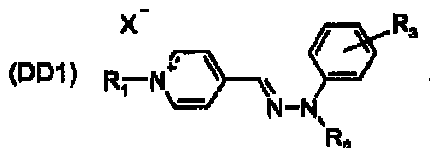
Los colorantes directos no requieren ninguna adición de un agente oxidante para desarrollar su efecto de tinción. Por consiguiente, los resultados de tinción son menos permanentes que los obtenidos con composiciones de tinción permanentes. Por tanto, los colorantes directos se usan preferiblemente para tinciones semipermanentes de cabello.

- 30 Ejemplos de colorantes directos se describen en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basle, 1986, vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, págs. 248-250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por la Comisión Europea, que puede obtenerse en forma de disquete de la Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

- 35 Colorantes directos más preferidos que son útiles para la combinación con al menos un solo colorante de fórmula (1) o (1'), especialmente para tinción semipermanente, son: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidroxietilamino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxietilen-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxietil-picrámico, 2,6-diamino-3-((piridin-3-il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilnilina, 3-metilamino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamino-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetrahydroquinoxalina, clorhidrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxietilamino-2-nitrobenceno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxietil-aminofenol, 4-1-
- 40 metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxietil-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxipropilamino-3-nitrofenol, metosulfato de hidroxiantrilaminopropilmetilmorfolino, 4-nitrofenil-aminoetilurea, 6-nitro-p-toluidina, Azul Ácido 62, Azul Ácido 9, Rojo Ácido 35, Rojo Ácido 67 (eosina), Violeta Ácido 43, Amarillo Ácido 1, Azul Básico 3, Azul Básico 6, Azul Básico 7, Azul Básico 9, Azul Básico 12, Azul Básico 26, Azul Básico 99, Marrón Básico 16, Marrón Básico 17, Rojo Básico 2, Rojo Básico 22, Rojo Básico 76, Violeta Básico 14, Amarillo
- 45 Básico 57, Amarillo Básico 9, Azul Disperso 3, Naranja Disperso 3, Rojo Disperso 17, Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, Negro Disperso 9, Verde Rápido FCF, Azul HC 2, Azul HC 7, Azul HC 8, Azul HC 12, Naranja HC 1, Naranja HC 2, Rojo HC 1, Rojo HC 10-11, Rojo HC 13, Rojo HC 16, Rojo HC 3, Rojo HC BN, Rojo HC 7, Violeta HC 1, Violeta HC 2, Amarillo HC 2, Amarillo HC 5, Amarillo HC 5, Amarillo HC 6, Amarillo HC 7, Amarillo HC 9, Amarillo

HC 12, Rojo HC 8, hidroxietil-2-nitro-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-2-nitro-p-fenilendiamina, Violeta HC BS, ácido picrámico, Verde Solvente 7.

Además, los colorantes de fórmula (1) y (1') pueden combinarse con al menos un colorante azoico catiónico, por ejemplo los compuestos dados a conocer en el documento GB-A-2 319 776 así como los colorantes de oxazina descritos en el documento DE-A-299 12 327 y las mezclas de los mismos con los otros colorantes directos mencionados en los mismos, y de manera aún más preferida con colorantes catiónicos tales como Amarillo Básico 87, Naranja Básico 31 o Rojo Básico 51, o con colorantes catiónicos tal como se describen en el documento WO 01/66646, especialmente el ejemplo 4, o con colorantes catiónicos tal como se describen en el documento WO 02/31056, especialmente el ejemplo 6 (compuesto de fórmula 106); o el colorante catiónico de fórmula (3) tal como se describe en el documento EP-A-714.954, o con un colorante catiónico amarillo de fórmula



en la que

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

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

X<sup>-</sup> es un anión; y preferiblemente un compuesto de fórmula (DD1), en la que

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

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

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

Además, los colorantes catiónicos de nitroanilina y antraquinona son útiles para una combinación con un colorante de fórmula (1) y (1'), por ejemplo los colorantes descritos en las siguientes memorias descriptivas de patente: US-5 298 029, especialmente en col. 2, l. 333 a col. 5, l. 38; US-5 360 930, especialmente en col. 2, l. 38 a col. 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente en col. 2, l. 30 a col. 5, l. 38; US-5 256 823, especialmente en col. 4, l. 23 a col. 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente en col. 4, l. 24 a col. 5, l. 16; EP-A-818 193, especialmente en pág. 2, l. 40 a pág. 3, l. 26; US-5 486 629, especialmente en col. 2, l. 34 a col. 5, l. 29; y EP-A-758 547, especialmente en pág. 7, l. 48 a pág. 8, l. 19.

Los colorantes de fórmula (1) y (1') también pueden combinarse con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes que son conocidos a partir de los nombres internacionales (índice de color) o nombres comerciales.

Los colorantes ácidos preferidos que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1) y (1') se describen en la patente estadounidense 6.248.314. Incluyen Color Rojo n.º 120, Color Amarillo n.º 4, Color Amarillo n.º 5, Color Rojo n.º 201, Color Rojo n.º 227, Color Naranja n.º 205, Color Marrón n.º 201, Color Rojo n.º 502, Color Rojo n.º 503, Color Rojo n.º 504, Color Rojo n.º 506, Color Naranja n.º 402, Color Amarillo n.º 402, Color Amarillo n.º 406, Color Amarillo n.º 407, Color Rojo n.º 213, Color Rojo n.º 214, Color Rojo n.º 3, Color Rojo n.º 104, Color Rojo n.º 105(1), Color Rojo n.º 106, Color Verde n.º 2, Color Verde n.º 3, Color Naranja n.º 207, Color Amarillo n.º 202(1), Color Amarillo n.º 202(2), Color Azul n.º 202, Color Azul n.º 203, Color Azul n.º 205, Color Azul n.º 2, Color Amarillo n.º 203, Color Azul n.º 201, Color Verde n.º 201, Color Azul n.º 1, Color Rojo n.º 230(1), Color Rojo n.º 231, Color Rojo n.º 232, Color Verde n.º 204, Color Verde n.º 206, Color Rojo n.º 401, Color Amarillo n.º 403(1), Color Verde n.º 401, Color Verde n.º 402, Color Negro n.º 401 y Color Púrpura n.º 401, especialmente Color Negro n.º 401, Color Púrpura 401, Color Naranja n.º 205.

Estos colorantes ácidos pueden usarse o bien como componente único o bien en cualquier combinación de los mismos.

Se conocen composiciones de tinte para el cabello que comprenden un colorante ácido. Por ejemplo se describen en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basle, 1986, vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7. pág. 248-250, especialmente en págs. 253 y 254.

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

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

5 - colorantes ácidos y un carbonato de alquileo, tal como se describe en la patente estadounidense 6.248.314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;

10 - composiciones ácidas de tinte para el cabello que comprenden diversas clases de disolventes orgánicos representados por alcohol bencílico como un disolvente penetrante que tiene buena penetrabilidad en el cabello, tal como se describe en las solicitudes de patente japonesa abiertas a consulta por el público n.<sup>os</sup> 210023/1988 y 101841/1995;

- composiciones ácidas de tinte para el cabello con un polímero soluble en agua o similar para evitar la caída de la composición de tinte para el cabello, tal como se describe por ejemplo en las solicitudes de patente japonesa abiertas a consulta por el público n.<sup>os</sup> 87450/1998, 255540/1997 y 245340/1996:

15 - composiciones ácidas de tinte para el cabello con un polímero de alcoholes aromáticos soluble en agua, carbonatos de alquileo inferior, o similar, tal como se describe en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.<sup>o</sup> 63970/1998 y en la patente de invención japonesa n.<sup>o</sup> 23911/1973.

Los colorantes de fórmula (1) y (1') también pueden combinarse con colorantes sin carga, por ejemplo seleccionados del grupo de nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenazinas, fenotiazinas, bispirazolonas, azaderivados de bispirazol y metinas.

20 Además, los colorantes de fórmula (1) y (1') también pueden usarse en combinación con sistemas de colorantes de oxidación.

Los colorantes de oxidación, que, en el estado inicial, no son colorantes sino precursores de colorante, se clasifican según sus propiedades químicas en compuestos reveladores y de acoplamiento.

Se describen colorantes de oxidación adecuados por ejemplo en

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

- "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basle, 1986, vol. 7, Ch. ZviaK The Science of Hair Care, capítulo 8, en las págs. 264 267 (colorantes de oxidación).

30 Compuestos reveladores preferidos son, por ejemplo, aminas aromáticas primarias, que están sustituidas en la posición para- u orto- con un resto 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 tal como se describe en DE 19 717 224, especialmente en pág. 2, l. 50 a l. 66 y en pág. 3 l. 8 a l. 12, o compuestos reveladores catiónicos tal como se describe en el documento WO 00/43367, especialmente en pág. 2 l. 27 a pág. 8, l. 24, en particular en pág. 9, l. 22 a pág. 11, l. 6.

35 Además, los compuestos reveladores pueden usarse en su forma de sal de adición de ácido fisiológica compatible, tal como clorhidrato o sulfato. Los compuestos reveladores que tienen radicales OH aromáticos también son adecuados en su forma de sal junto con una base, tal como fenolatos de metales alcalinos.

Compuestos reveladores preferidos se dan a conocer en el documento DE 19959479, pág. 2, l. 8 - 29.

40 Compuestos reveladores más preferidos son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m- o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-p-fenilendiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxi-etilaminoanisol, hidroxietil-3,4-metilendioxianilina, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,6-diamino-piridina, clorhidrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxi-etil-p-fenilendiamina), sulfato de hidroxietil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metilfenol, sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxi-etil)-1H-pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-B-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina o sulfato de 4-hidroxi-2,5,8-triaminopirimidina.

45 Compuestos de acoplamiento preferidos son derivados de m-fenilendiamina, naftoles, resorcina y derivados de resorcina, pirazolona y derivados de m-aminofenol, y lo más preferiblemente los compuestos de acoplamiento dados a conocer en el documento DE 19959479, pág. 1, l. 33 a pág. 3, l. 11.



Los colorantes de fórmula (1) y (1') también pueden usarse junto con aldehídos insaturados tal como se da a conocer en el documento DE 19 717 224 (pág. 2, l. 50 a l. 66 y en pág. 3 l. 8 a l. 12) que pueden usarse como colorantes directos o, alternativamente junto con precursores de colorante de oxidación.

5 Se prefieren adicionalmente para una combinación con un colorante de fórmula (1) y (1') los siguientes precursores de colorante de oxidación:

- la combinación de compuesto revelador/compuesto de acoplamiento 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para la evaluación de tonos rojos;

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

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

10 - p-toluendiamina y 2,4-diamino-fenoxietanol para la evaluación de tonos azules;

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

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

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

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

15 Además, pueden usarse compuestos autooxidables en combinación con los colorantes de fórmula (1) y (1').

Los compuestos autooxidables son compuestos aromáticos con más de dos sustituyentes en el anillo aromático, que tienen un potencial redox muy bajo y por tanto se oxidarán cuando se expongan al aire. Las tinciones obtenidas con estos compuestos son muy estables y resistentes al champú.

20 Son compuestos autooxidables, por ejemplo, benceno, indol o indolina, especialmente derivados de 5,6-dihidroxiindol o 5,6-dihidroxiindolina tal como se describe en el documento WO 99/20234, especialmente en pág. 26, l. 10 a pág. 28, l. 15, o en el documento WO 00/28957 en pág. 2, tercer párrafo.

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

25 Derivados de indol autooxidables preferidos son 5,8-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-dihidroxiindol, 5,6-diacetoxiindol, ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico, y las sales de estos compuestos, que son accesibles con ácido.

30 Los colorantes de fórmula (1) y (1') también pueden usarse en combinación con colorantes que se producen de manera natural, tal como henna roja, henna neutra, henna negra, flor de la manzanilla, sándalo, té negro, corteza de *Rhamnus frangula*, salvia, madera de campeche, raíz de rubia, cachú, sedum y raíz de orcaneta. Tales tinciones se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-404 868, especialmente en pág. 3, l. 55 a pág. 4, l. 9.

Además, los colorantes de fórmula (1) y (1') también pueden usarse en combinación con compuestos diazotados con extremos bloqueados.

35 Compuestos diazotados adecuados son, por ejemplo, los compuestos de fórmulas (1) - (4) en el documento WO 2004/019897 (páginas puente 1 y 2) y los correspondientes componentes de acoplamiento solubles en agua (I) -(IV) dados a conocer en la misma referencia.

Colorantes o combinaciones de colorantes preferidos adicionales que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1) y (1') según la presente invención se describen en

40 (DC-01): documento WO 95101772, en el que se dan a conocer mezclas de al menos dos colorantes catiónicos, especialmente en pág. 2, l. 7 a pág. 4, l. 1, preferiblemente pág. 4, l. 35 a pág. 8, l. 21; formulaciones pág. 11, último párrafo - pág. 28, l. 19;

- (DC-02): documento US 6.843.256, en el que se dan a conocer colorantes catiónicos, especialmente los compuestos de fórmulas (1), (2), (3) y (4) (col. 1, l. 27 col. 3, l. 20, y preferiblemente los compuestos tal como se preparan en los ejemplos 1 a 4 (col. 10, l. 42 a col. 13, l. 37; formulaciones de col. 13, l. 38 a col. 15, l. 8;
- 5 (DC-03): documento EP 970 685, en el que se describen colorantes directos, especialmente pág. 2, l. 44 a pág. 9, l. 56 y preferiblemente pág. 9, l. 58 a pág. 48, l. 12; procedimientos para teñir fibras que contienen queratina especialmente pág. 50, l. 15 a 43; formulaciones pág. 50, l. 46 a pág. 51, l. 40;
- (DC-04): documento DE-A-19 713 698, en el que se describen colorantes directos, especialmente pág. 2, l. 61 a pág. 3, l. 43; formulaciones pág. 5, l. 26 a 60;
- 10 (DC-05): documento US 6.366.360, en el que se dan a conocer colorantes directos (col. 4, l. 1 a col. 6, l. 31) y agentes oxidantes (col. 6, l. 37 - 39); formulaciones col. 7, l. 47 a col. 9, l. 4;
- (DC-06): documento EP 1 156 752, en el que se dan a conocer colorantes catiónicos (pág. 3, l. 22 - pág. 4, l. 15) y absorbentes UV aniónicos (pág. 4, l. 27 - 30); formulaciones pág. 7, l. 50 - pág. 9, l. 56;
- 15 (DC-07): documento EP 998.908, en el que se dan a conocer tinciones de oxidación que comprenden un colorante directo catiónico y pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas (pág. 2, l. 48-pág. 4, l. 1); formulaciones de tinción pág. 47, l. 25 a pág. 50, l. 29;
- (DC-08): documento FR-2788432, en el que se dan a conocer combinaciones de colorantes catiónicos con arianos, especialmente pág. 53, l. 1 a pág. 63, l. 23, más especialmente págs. 51 a 52, más especialmente Marrón Básico 17, Marrón Básico 16, Rojo Básico 76 y Rojo Básico 118, y/o al menos un Amarillo Básico 57, y/o al menos un Azul Básico 99; o combinaciones de arianos y/o colorantes oxidativos, especialmente pág. 2, l. 16 a pág. 3, l. 16; formulaciones de tinción pág. 53, l. 1 a pág. 63, l. 23;
- 20 (DC-09): documento DE-A-19 713 698, en el que se dan a conocer las combinaciones de colorantes directos y fijación de onda permanente que comprenden un agente de oxidación, un colorante de oxidación y un colorante directo; especialmente pág. 4, l. 65 a pág. 5, l. 59;
- (DC-10): documento EP 850 638, en el que se dan a conocer compuestos reveladores y agentes oxidantes; especialmente pág. 2, l. 27 a pág. 7, l. 46 y preferiblemente pág. 7, l. 20 a pág. 9, l. 26; formulaciones de tinción pág. 2, l. 3-12 y l. 30 a pág. 14, y pág. 28, l. 35 - pág. 30, l. 20; preferiblemente pág. 30, l. 25 - pág. 32, l. 30;
- 25 (DC-11): documento US 6.190.421 en el que se dan a conocer mezclas extemporáneas de una composición (A) que contiene uno o más precursores de colorante de oxidación y opcionalmente uno o más compuestos de acoplamiento, de una composición (B), en forma de polvo, que contiene uno o más colorantes directos (col. 5, l. 40 - col. 7, l. 14), opcionalmente se dispersos en un excipiente pulverulento orgánico y/o un excipiente pulverulento mineral, y una composición (C) que contiene uno o más agentes oxidantes; formulaciones col. 8, l. 60 - col. 9, l. 56;
- 30 (DC-12): documento US 6.228.129, en el que se da a conocer una composición lista para usar que comprende al menos una base de oxidación, al menos un colorante directo catiónico y al menos una enzima de tipo oxidorreductasa de 2 electrones en presencia de al menos un donador para dicha enzima; especialmente col. 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulaciones de tinción en col. 2, l. 16 a col. 25, l. 55, se describe un dispositivo de tinción de múltiples compartimentos en col. 26, l. 13 - 24;
- 35 DC-13: documento WO 99/20235, en el que se describen composiciones de al menos un colorante catiónico y al menos un colorante de benceno nitrado con colorantes directos catiónicos y colorantes directos de nitrobenzono; en pág. 2, l. 1 a pág. 7, l. 9, y pág. 39, l. 1 a pág. 40 l. 11, preferiblemente pág. 8, l. 12 a pág. 25 l. 6, pág. 26, l. 7 a pág. 30, l. 15; pág. 1, l. 25 a pág. 8, l. 5, pág. 30, l. 17 a pág. 34 l. 25, pág. 8, l. 12 a pág. 25 l. 6, pág. 35, l. 21 a 27, especialmente en pág. 36, l. 1 a pág. 37;
- 40 (DC-14): documento WO 99/20234, en el que se describen composiciones que comprenden al menos un colorante directo catiónico y al menos un colorante autooxidable, especialmente derivados de benceno, indol e indolina, preferiblemente colorantes directos en pág. 2, l. 19 a pág. 26, l. 4, y colorantes autooxidables tal como se dan a conocer especialmente en pág. 26, l. 10 a pág. 28, l. 15; formulaciones de tinción especialmente en pág. 34, l. 5 a pág. 35, l. 18;
- 45 (DC-15): documento EP 850 636, en el que se dan a conocer composiciones de tinción por oxidación que comprenden al menos un colorante directo y al menos un derivado meta-aminofenol como componente de acoplamiento y al menos un compuesto revelador y un agente oxidante, especialmente pág. 5, l. 41 a pág. 7, l. 52, formulaciones de tinción pág. 19, l. 50 pág. 22, l. 12;
- 50

- (DC-16): documento EP-A-860 637, en el que se dan a conocer composiciones de tinción por oxidación que comprenden al menos una base de oxidación seleccionada de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de las mismas, al menos un compuesto de acoplamiento seleccionado de meta-difenoles, y las sales de adición de ácido de los mismos, al menos un colorante directo catiónico, y al menos un agente oxidante, especialmente pág. 6, l. 50 a pág. 8, l. 4 se dan a conocer; formulaciones de tinción pág. 21, l. 30 - pág. 22, l. 57;
- (DC-17): documento WO 99/48856, en el que se dan a conocer composiciones de tinción por oxidación que comprenden compuestos de acoplamiento catiónicos, especialmente pág. 9, l. 16 - pág. 13, l. 8, y pág. 11, l. 20 - pág. 12, l. 13; formulaciones de tinción pág. 36, l. 7 - pág. 39, l. 24;
- (DC-18): documento DE 197 172 24, en el que se dan a conocer agentes de tinción que comprenden aldehídos insaturados y compuestos de acoplamiento y compuestos de grupo amino primario y secundario, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, aminoácidos, oligopéptidos, hidroxicompuestos aromáticos y/o al menos un compuesto activo para CH pág. 3, l. 42 - pág. 5 l. 25; formulaciones de tinción pág. 8, l. 25 - pág. 9, l. 61.
- En las combinaciones de colorante dadas a conocer en las referencias (DC-01 - DC-18) anteriores, los colorantes de fórmula (1) y (1') según la presente invención pueden añadirse a las combinaciones de colorante o formulaciones de tinción o pueden sustituirse por al menos un colorante de fórmula (1) o (1').
- La presente invención también se refiere a formulaciones, que se usan para la tinción de materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y lo más preferiblemente cabello humano, que comprenden al menos un colorante de fórmula (1) y (1').
- Preferiblemente los colorantes de fórmula (1) y (1') se incorporan a la composición para tratar material orgánico, preferiblemente para teñir, en cantidades del 0,001 - 5% en peso (a continuación en el presente documento indicado simplemente mediante %"), particularmente del 0,005 - 4%, más particularmente del 0,2 - 3%, basado en el peso total de la composición.
- Las formulaciones pueden aplicarse en la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello humano en formas técnicas diferentes.
- Las formas técnicas de formulaciones son, por ejemplo, una disolución, especialmente una disolución alcohólica acuosa o acuosa espesada, una crema, espuma, champú, polvo, gel o emulsión.
- Habitualmente las composiciones de tinción se aplican a la fibra que contiene queratina en una cantidad de 60 a 100 g.
- Las formas de formulaciones preferidas son composiciones listas para usar o dispositivos de tinción de múltiples compartimentos o 'kits' o cualquiera de los sistemas de envasado de múltiples compartimentos con compartimentos tal como se describen por ejemplo en el documento US 6.190.421, col. 2, l. 16 a 31.
- El valor de pH de las composiciones de tinción listas para usar es normalmente de desde 2 hasta 11, preferiblemente desde 5 hasta 10.
- Preferiblemente las composiciones de tinción, que no son estables a la reducción, se preparan con composiciones libres de agente oxidante justo antes del proceso de tinción.
- Una realización preferida de la presente invención se refiere a la formulación de colorantes, en la que los colorantes de fórmula (1) y (1') están en forma de polvo.
- Preferiblemente se usan formulaciones en polvo si existen problemas de estabilidad y/o solubilidad tal como los descritos, por ejemplo, en el documento DE 197 13 698, pág. 2, l. 26 a 54 y pág. 3, l. 51 a pág. 4, l. 25, y pág. 4, l. 41 a pág. 5 l. 59.
- Formulaciones cosméticas para el cuidado del cabello adecuadas son preparaciones para el tratamiento de cabello, por ejemplo preparaciones para el lavado del cabello en forma de champú y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones para pretratamiento o productos sin enjuagado tales como atomizadores, cremas, geles, lociones, espumas y aceites, tónicos para el cabello, cremas para peinar, geles para peinar, pomadas, enjuagues para el cabello, envases de tratamiento, tratamientos para el cabello intensivos, preparaciones de estructuración del cabello, por ejemplo preparaciones para ondulación del cabello para ondas permanentes (ondulado en caliente, ondulado a temperatura media, ondulado en frío), preparaciones para alisar el cabello, preparaciones líquidas para fijar el cabello, espumas para el cabello, atomizadores para el cabello, preparaciones decolorantes, por ejemplo disoluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclaradores, cremas

decolorantes, polvos decolorantes, pastas o aceites decolorantes, tintes temporales, semipermanentes o permanentes para el cabello, preparaciones que contienen colorantes autooxidantes, o tintes naturales para el cabello, tal como henna o camomila.

5 Para su uso en cabello humano, las composiciones de tinción de la presente invención normalmente pueden incorporarse en un vehículo cosmético acuoso. Los 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 disoluciones espumantes que contienen tensioactivo, por ejemplo champús u otras preparaciones, que son adecuadas para su uso en fibras que contienen queratina. Tales formas de uso se describen en detalle en Research Disclosure 42448 (agosto de 1999). Si es necesario, también es posible incorporar las composiciones de tinción en vehículos anhidros, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US-3 369 970, especialmente col. 1, l. 70 a col. 3, l. 55. Las composiciones de tinción según la invención también son adecuadas de manera excelente para el método de tinción descrito en el documento DE-A-3 829 870 que usa un peine para tinción o un pincel para tinción.

15 Los constituyentes del vehículo acuoso están presentes en las composiciones de tinción de la presente invención en las cantidades habituales, por ejemplo los emulsionantes pueden estar presentes en las composiciones de tinción en concentraciones de desde el 0,5 hasta el 30% en peso y los espesantes en concentraciones de desde el 0,1 hasta el 25% en peso de la composición de tinción total.

20 Vehículos adicionales para composiciones de tinción se describen por ejemplo en el "Dermatology", editado por Ch. Cuinan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basle, 1986, vol. 7, Ch. zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, págs. 248-250, especialmente en pág. 243, l. 1 a pág. 244, l. 12.

Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

el 0,01 al 5% en peso de un colorante de fórmula (1) o (1');

el 8% en peso de sulfosuccinato de laurilcitrato de PEG-5 disódico, laureth-sulfato de sodio;

el 20% en peso de cocoanfoacetato de sodio;

25 el 0,5% en peso de metoxi-PEG/PPG-7/3-aminopropildimeticona;

el 0,3% en peso de cloruro de hidroxipropilguarhidroxipropitrimonio;

el 2,5% en peso de palmato de glicerilo hidrogenado de PEG-200; cocoato de glicerilo de PEG-7;

el 0,5% en peso de diestearato de PEG-150;

el 2,2% en peso de ácido cítrico:

30 perfume, conservantes; y

agua csp 100%.

Los colorantes de fórmula (1) y (1') pueden almacenarse en una preparación de tipo líquida a pastosa (acuosa o no acuosa) o en forma de un polvo seco.

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

Las composiciones de tinción según la invención pueden comprender cualquier principio activo, aditivo o adyuvante conocido para tales preparaciones, tales como tensioactivos, disolventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizadores frente a la luz.

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

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

- 5 - polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, tal como el disponible comercialmente bajo el nombre Merquat® 280 y el uso de los mismos en la tinción de cabello tal como se describe por ejemplo, en el documento DE-A-4 421 031, especialmente en la pág. 2. l. 20 a 49, o el documento EP-A-963 334;
- copolímeros de acrilamida/cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilpirrolidona cuaternizados con sulfato de dietilo, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolinio;
- poli(alcoholes vinílicos) cuaternizados:
- 10 - polímeros zwitteriónicos y anfóteros, tales como copolímeros de cloruro de acrilamido-propiltrimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de terc-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo;
- 15 - polímeros aniónicos, tales como, por ejemplo, poli(ácidos acrílicos), poli(ácidos acrílicos) reticulados, 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/anhidrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butilacrilamida;
- 20 - espesantes, tales como agar, goma guar, alginatos, goma de xantano, goma arábica, goma karaya, harina de semilla de algarroba, gomas de linaza, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones y derivados de almidón, tal como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas, por ejemplo, bentonita o hidrocoloides completamente sintéticos tales como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico);
- agentes de estructuración, tales como glucosa y ácido maleico;
- 25 - compuestos acondicionadores para el cabello, tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo, cefalinas, aceites de silicona, y compuestos acondicionadores, tales como los descritos en el documento DE-A-19 729 080, especialmente pág. 2, l. 20 a 49, en el documento EP-A-834 303, especialmente pág. 2, l. 18 - pág. 3, l. 2, o en el documento EP-A-312 343, especialmente pág. 2, l. 59 - pág. 3, l. 11;
- hidrolizados de proteína, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína de leche, proteína de soja e hidrolizados de proteína de trigo, productos de condensación de los mismos con ácidos grasos y también hidrolizados de proteína cuaternizados;
- 30 - aceites de perfume, dimetilisorbitol y ciclodextrinas,
- solubilizantes, tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y dietilenglicol,
- principios activos anticaspa, tales como piroctonas, olaminas y omadina de zinc,
- sustancias para ajustar el valor de pH
- 35 - pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidoncarboxílicos y sales de los mismos, extractos vegetales y vitaminas;
- colesterol;
- estabilizadores frente a la luz y absorbedores de UV tal como se enumeran en la tabla a continuación:

<u>Tabla 1: absorbedores de UV que pueden usarse en las composiciones de tinción de la presente invención</u>		
<u>n.º</u>	<u>Nombre químico</u>	<u>n.º CAS</u>
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-metoxibenzofenona;	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	ciclohexil-2-hidroxilbenzoato de 3,3,5-trimetilo	118-56-9
11	p-metoxicinamato de isopentilo	71617-10-2
12	o-aminobenzoato de mentilo	134-09-8
13	salicilato de mentilo	89-46-3
14	2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo	6197-30-4
15	4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo	21245-02-3
16	4-metoxicinamato de 2-etilhexilo	5466-77-3
17	salicilato de 2-etilhexilo	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-, éster etílico, polímero con oxirano	113010-52-9
20	2-propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2.2.1]hept-2-iliden)metil]fenil]metil]-, homopolímero	147897-12-9
21	salicilato de trietanolamina	2174-16-5
22	2,2'-metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
23	2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)	187393-00-6

(continuación)

Tabla 1: absorbedores de UV que pueden usarse en las composiciones de tinción de la presente invención		
n.º	Nombre químico	n.º CAS
24	ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[[1,1-dimetiletíl]amino]carbonil]fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-diil]diimino]bis-, éster bis(2-etilhexílico)	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	benzalmalonato de dimeticodietilo	207574-74-1
27	ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, éster hexílico	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-etilhexilo)oxi]fenil]-	208114-14-1
30	ácido 2-propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	ácido benzoico, 2-hidroxi-, éster [4-(1-metiletíl)fenil]metílico	94134-93-7
32	1,2,3-propanotriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	ácido bencenoacético, 3,4-dimetoxi-a-oxo-	4732-70-1
34	ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, éster etílico	5232-99-5
35	ácido antranílico, éster p-ment-3-ílico	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-metoxibenzofenona-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-iliden)metil]anilinio	52793-97-2
40	ácido 4-aminobenzoico	150-13-0
41	ácido 2-fenil-1H-bencimidazol-5-sulfónico	27503-81-7
42	3,3'-(1,4-fenilendimetil)bis[ácido 7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]-heptano-1-metanosulfónico]	90457-82-2
43	ácido 1H-bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenil)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-, sal con ácido 4-metilbencenosulfónico (1:1)	156679-41-3

(continuación)

<u>Tabla 1: absorbedores de UV que pueden usarse en las composiciones de tinción de la presente invención</u>		
<u>n.º</u>	<u>Nombre químico</u>	<u>n.º CAS</u>
46	1-propanaminio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)-amino]-, cloruro	177190-98-6
47	ácido H-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-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, sulfato de metilo (sal)	340964-15-0
49	sal monosódica del ácido 2,2'-bis(1,4-fenilen)-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico o tetrasulfonato de fenildibencimidazol disódico o Neoheliopan AP	349580-12-7,

5 El uso de absorbedores de UV puede proteger de manera eficaz el cabello natural y teñido del efecto perjudicial de los rayos del sol y aumentar la resistencia al lavado del cabello teñido.

Además, los siguientes absorbedores de UV o combinaciones pueden usarse en las composiciones de tinción según la invención:

- absorbentes de UV de benzotriazol catiónicos tales como se describen, por ejemplo, en el documento WO 01/36396 especialmente en pág. 1, l. 20 a pág. 2, l. 24, y preferiblemente en págs. 3 a 5, y en págs. 26 a 37;

10 - absorbedores de UV de benzotriazol catiónicos en combinación con antioxidantes tal como se describen en el documento WO 01/36396, especialmente en pág. 11, l. 14 a pág. 18;

- absorbedores de UV en combinación con antioxidantes tal como se describen en la patente estadounidense 5 922 310, especialmente en col. 2, l. 1 a 3;

15 - absorbedores de UV en combinación con antioxidantes tal como se describen en la patente estadounidense 4 786 493, especialmente en col. 1, 42 a col. 2, l. 7, y preferiblemente en col. 3, 43 a col. 5, l. 20;

- combinación de absorbedores de UV tal como se describen en la patente estadounidense 5 830 441, especialmente en col. 4, l. 53 a 56;

- combinación de absorbedores de UV tal como se describen en el documento WO 01/36396, especialmente en la pág. 11, l. 9 a 13; o

20 - derivados de triazina tal como se describen en el documento WO 98/22447, especialmente en la pág. 1, l. 23 a pág. 2, l. 4, y preferiblemente en pág. 2, l. 11 a pág. 3, l. 15 y lo más preferiblemente en págs. 6 a 7, y 12 a 16.

Las preparaciones cosméticas adecuadas pueden contener normalmente del 0,05 al 40% en peso, preferiblemente desde el 0,1 al 20% en peso, basado en el peso total de la composición de uno o más absorbedores de UV:

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

25 - grasas y ceras, tales como blanco de ballena, cera de abeja, cera montana, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos;

- alcanolamidas grasas;

- polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de desde 150 hasta 50 000, por ejemplo tales como los descritos en el documento EP-A-801 942, especialmente pág. 3, l. 44 a 55,

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



- sustancias de hinchamiento y penetración, tales como polioles y éteres de polioliol, tal como se enumeran de manera extensa, por ejemplo, en el documento EP-A-962 219, especialmente pág. 27, l. 18 a 38, por ejemplo glicerol, propilenglicol, monoetil éter de propilenglicol, butilglicol, alcohol bencílico, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol;

5 - opacificantes, tal como látex;

- agentes de perlización, tal como mono- y di-estearato de etilenglicol;

- propelentes, tal como mezclas de propano-butano, N<sub>2</sub>O, dimetil éter, CO<sub>2</sub> y aire;

- antioxidantes; preferiblemente los antioxidantes fenólicos y compuestos de nitroxilo impedidos dados a conocer en ip.com (IPCOM n.º 000033153D);

10 - polímeros que contienen azúcar, tal como se describen en el documento EP-A-970 687;

- sales de amonio cuaternario, tal como se describen en el documento WO 00/10517;

15 - agentes que inhiben bacterias, como conservantes que tienen una acción específica contra bacterias Gram positivas, tales como 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) o TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Un gran número de sustancias aromáticas y aceites etéreos también tienen propiedades antimicrobianas. Ejemplos típicos son los principios activos eugenol, mentol y timol en aceite de clavo, aceite de menta y aceite de tomillo. Un agente de desodorización natural de interés es el alcohol terpénico farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente en el aceite de flor de lima. También se ha demostrado que el monolaurato de glicerol es un agente bacteriostático. La cantidad de agentes que inhiben bacterias adicionales presentes es normalmente de desde el 0,1 hasta el 2% en peso, basado en el contenido en sólidos de las preparaciones.

Las composiciones de tinción según la presente invención comprenden generalmente al menos un tensioactivo.

Los tensioactivos adecuados son tensioactivos zwitteriónicos o anfólicos, o más preferiblemente aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.

25 Los tensioactivos aniónicos adecuados en las composiciones de tinción según la presente invención incluyen todas sustancias tensioactivas aniónicas que son adecuadas para su uso en el cuerpo humano. Tales sustancias se caracterizan por un grupo aniónico que confiere solubilidad en agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipófilo que tiene de aproximadamente 10 a 22 átomos de carbono. Además, pueden estar presentes en la molécula grupos éter de glicol o poliglicol, grupos éster, éter y amida y también grupos hidroxilo. Los siguientes son ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados, cada uno en la forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales de mono-, di- o tri-alcanolamonio que tiene 2 ó 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:

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

- ácidos etercarboxílicos de fórmula R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, en la que R es un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 22 átomos de carbono y x = 0 o desde 1 hasta 16,

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

- taururos 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 - mono- y di-alquilésteres sulfosuccínicos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y monoalquilpolioxiéteres sulfosuccínicos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y desde 1 hasta 6 grupos oxietilo,

- alcanosulfonatos 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 ácidos α-sulfograsos de ácidos grasos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,

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

- mezclas de hidroxisulfonatos tensioactivos según el documento DE-A-3 725 030;

5 - éteres de hidroxialquilpolietileno y/o hidroxialquilenpropilenglicol sulfatados según el documento DE-A-3 723 354, especialmente pág. 4, l. 42 a 62,

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

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

- tensioactivos aniónicos, tal como se describen en el documento WO 00/10518, especialmente pág. 45, l. 11 a pág. 48, l. 3.

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

20 Los compuestos tensioactivos que portan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo  $-COO^-$  o  $-SO_3^-$  en la molécula son tensioactivos zwitteriónicos terminados. Se da preferencia a las denominadas betaínas, tal como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolina que tiene desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también glicinato de cocoacilaminoethylhidroxietilcarboximetilo. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácidos grasos conocido por el nombre CTFA cocoamidopropilbetaína.

25 Los tensioactivos anfólicicos son compuestos tensioactivos que, además de un grupo acilo o alquilo  $C_8-C_{18}$ , contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo  $-COOH$  o  $-SO_3H$  en la molécula y puede formar sales internas. Los ejemplos de tensioactivos anfólicicos adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquilaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, teniendo cada uno aproximadamente desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfólicicos a los que se da especial preferencia son aminopropionato de N-cocoalquilo, aminopropionato de cocoacilaminoethyl y acilsarcosina  $C_{12}-C_{18}$ .

Se describen tensioactivos no iónicos adecuados en el documento WO 00/10519, especialmente pág. 45, l. 11 a pág. 50, l. 12. Los tensioactivos no iónicos contienen como grupo hidrófilo, por ejemplo, un grupo polioliol, un grupo éter de polialquilenglicol o una combinación de grupos polioliol y éter de poliglicol. Tales compuestos son, por ejemplo:

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

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

40 - alquil  $C_8-C_{22}$ -mono- y -oligo-glucósidos 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 de ácidos grasos de sorbitano,

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

45 Los tensioactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/o propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden o bien ser productos que tienen una distribución de homólogos "normal" o productos que tiene una distribución de homólogos limitada. Una distribución de homólogos "normal" son mezclas de homólogos obtenidos en la reacción de alcohol graso y óxido de alquilen usando metales alcalinos, hidróxidos de

metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Por otro lado, las distribuciones de homólogos limitadas se obtienen cuando, por ejemplo, se usan como catalizadores hidrotalcitas, sales de metales alcalinos de ácidos etercarboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos.

Puede preferirse el uso de productos que tienen una distribución de homólogos limitada.

- 5 Ejemplos de tensioactivos catiónicos que pueden usarse en las composiciones de tinción según la invención son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a haluros de amonio, tal como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio. Tensioactivos catiónicos  
10 adicionales que pueden usarse según la invención son hidrolizados de proteína cuaternizados.

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

También se prefieren como tensioactivos en las presentes composiciones de tinción las alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácidos grasos, tal como la estearilamidopropil-dimetilamina que puede obtenerse bajo el nombre Tego Amid® 18. Se distinguen no sólo por una buena acción de acondicionamiento sino también  
20 especialmente por su buena biodegradabilidad.

Los compuestos de éster cuaternario, denominados "ésterquats", tal como los metosulfatos de metilhidroxialquil-dialcoiloxialquilamonio comercializados bajo la marca comercial Stepantex®, también son muy fácilmente biodegradables.

Un ejemplo de un derivado de azúcar cuaternario que puede usarse como tensioactivo catiónico es el producto comercial Glucquat® 100, según la nomenclatura CTFA un "cloruro de laurilmetilgluceth-10 hidroxipropildimonio".  
25

Los compuestos que contienen grupo alquilo usados como tensioactivos pueden ser sustancias individuales, pero generalmente se prefiere el uso de materiales de partida naturales de origen vegetal o animal en la preparación de tales sustancias, con el resultado de que las mezclas de sustancias obtenida tienen diferentes longitudes de cadena de alquilo según el material de partida particular usado.

30 Los colorantes de fórmula (1) y (1') son adecuados para la tinción de material orgánico, preferiblemente fibras que contienen queratina.

Una realización preferida adicional de la presente invención se refiere a un método para tratar fibras que contienen queratina con un colorante de tior de fórmula (1) o (1').

El procedimiento comprende

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

El procedimiento de tinción se describe, por ejemplo, en el documento WO 01/66646 en la página 15, línea 32 a la página 16, línea 2.

40 Un método preferido adicional comprende tratar el cabello en presencia de un agente de reducción.

Agentes de reducción preferidos son por ejemplo ácido tioglicólico o sales del mismo, monotio-glicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio o hidroquinona.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento, que comprende tratar el cabello con

45 (a) opcionalmente un agente de reducción,

(b) al menos un solo colorante de tiol de fórmula (1) tal como se definió anteriormente, y

(c) con un agente oxidante.

La secuencia de las etapas de reacción generalmente no es importante, el agente de reducción puede aplicarse en primer lugar o en una etapa final.

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

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

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

Los colorantes de fórmula (1) y (1') son adecuados para la tinción completa del cabello, es decir cuando se tiñe el cabello en una primera ocasión, y también para volver a teñir posteriormente, o teñir mechones o partes del cabello

10 En general, los colorantes de fórmula (1) y (1') se dejan sobre la fibra durante de 5 a 45 minutos, en particular durante de 10 a 25 minutos a de 15 a 50°C.

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

15 Una realización preferida del procedimiento es lavar el cabello tras la tinción con un champú y/o un ácido débil, tal como ácido cítrico o ácido tartárico.

Se prefiere adicionalmente un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de fórmula (1) o (1'), una base y un agente oxidante.

20 El procedimiento de tinción por oxidación implica normalmente aclaramiento, es decir que implica aplicar a las fibras que contienen queratina, a pH básico, una mezcla de bases y disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, dejar reposar la mezcla aplicada sobre el cabello y entonces enjuagar el cabello. Esto permite, particularmente en el caso de cabello teñido, aclarar la melanina y teñir el cabello.

El aclaramiento de la melanina tiene el efecto ventajoso de crear una tinción unificada en el caso de cabello gris, y, en el caso de cabello pigmentado de manera natural, de hacer resaltar el color, es decir de hacerlo más visible.

25 En general, la composición que contiene agente oxidante se deja sobre la fibra durante de 0 a 15 minutos, en particular durante de 0 a 5 minutos a de 15 a 46°C, normalmente en cantidades de 30 a 200 g.

Los agentes oxidantes son, por ejemplo, persulfato o disoluciones de peróxido de hidrógeno diluidas, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metales alcalinotérreos, peróxidos orgánicos, tal como peróxidos de urea, peróxidos de melamina, o también pueden aplicarse fijadores de bromato de metales alcalinos si se usa un polvo de tonalidad basándose en tintes para el cabello directos semipermanentes.

30 Agentes oxidantes preferidos adicionalmente son

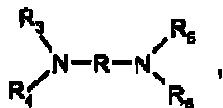
- agentes oxidantes para conseguir una tinción aclarada, tal como se describen en el documento WO 97/20545, especialmente pág. 9, l. 5 a 9,

35 - agentes oxidantes en forma de disolución de fijación de onda permanente, tal como se describen en el documento DE-A-19 713 698, especialmente pág. 4, l. 52 a 55, y l. 60 y 61 o en el documento EP-A-1062940, especialmente pág. 6, l. 41 a 47 (y en el documento WO 99/40895 equivalente).

El agente oxidante más preferido es peróxido de hidrógeno, preferiblemente usado en una concentración de desde aproximadamente el 2 hasta el 30%, más preferiblemente de aproximadamente el 3 al 20% en peso, y lo más preferiblemente de desde el 6 hasta el 12% en peso de la correspondiente composición.

40 Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones de tinción según la invención preferiblemente en una cantidad de desde el 0,01% hasta el 6%, especialmente de desde el 0,01% hasta el 1%, basado en la composición de tinción total.

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



5 en la que

R es un resto propileno que puede estar sustituido con OH o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son de manera independiente o dependiente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxi-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

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

Un método preferido para aplicar formulaciones que comprenden los colorantes de fórmula (1) o (1') sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello, es usando un dispositivo de tinción de múltiples compartimentos o "kit" o cualquier otro sistema de envasado de múltiples compartimentos, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 97/20545 en pág. 4, l. 19 a l. 27.

15 El primer compartimento contiene por ejemplo al menos un colorante de fórmula (1) o (1') y opcionalmente colorantes directos adicionales y un agente basificante, y el segundo compartimento contiene un agente oxidante; o el primer compartimento contiene al menos un colorante de fórmula (1) o (1') y opcionalmente colorantes directos adicionales, el segundo compartimento un agente basificante y el tercer compartimento un agente oxidante.

20 Una realización preferida adicional de la presente invención se refiere a un método para teñir cabello con colorantes oxidativos, que comprende

(a) mezclar al menos un colorante de fórmula (1) o (1') y opcionalmente al menos un compuesto de acoplamiento y al menos un compuesto revelador y un agente oxidante, que opcionalmente contiene al menos un colorante adicional, y

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

25 El valor de pH de la composición libre de agente oxidante normalmente es de desde 3 hasta 11, y en particular de desde 5 hasta 10, y de manera más particular de aproximadamente 9 a 10,

30 Preferiblemente, se prepara una composición lista para usar según una primera realización preferida mediante un procedimiento que comprende una etapa preliminar que implica almacenar por separado, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para teñir, al menos un compuesto revelador seleccionado especialmente de para-fenilendiaminas y bis(fenil)-alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de las mismas, al menos un compuesto de acoplamiento, seleccionado especialmente de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de las mismas, y al menos un colorante de fórmula (1) o (1'), por otro lado, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para teñir, al menos un agente oxidante y mezclar (A) y (B) juntos inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

35 Según una segunda realización preferida para la preparación de la composición de colorante lista para usar, el procedimiento incluye una etapa preliminar que implica almacenar por separado, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para teñir, al menos un compuesto revelador seleccionado especialmente de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de las mismas, al menos un compuesto de acoplamiento, seleccionado especialmente de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de las mismas; por otro lado, una composición (A') que comprende, en un medio que es adecuado para teñir, al menos un colorante de fórmula (1) o (1'), y, finalmente, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para teñir, al menos un agente oxidante tal como se definió anteriormente, y mezclarlas juntas en el momento del uso inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

45 La composición (A') usada según esta segunda realización puede estar opcionalmente en forma de polvo, constituyendo el(los) colorante(s) de fórmula (1) y (1') (por sí mismos), en este caso, toda la composición (A') o estando dispersado(s) opcionalmente en un excipiente pulverulento orgánico y/o inorgánico.

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

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

Un excipiente muy adecuado en las composiciones de tinción según la invención es serrín.

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

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de tinción de fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1) o (1'), compuestos autooxidables y opcionalmente colorantes adicionales.

- 15 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1) o (1') y compuestos diazotados con extremos bloqueados, que comprende,

(a) tratar las fibras que contienen queratina en condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotado con extremos bloqueados y un compuesto de acoplamiento, y opcionalmente un compuesto revelador y opcionalmente un agente oxidante, y opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y opcionalmente con al menos un colorante de fórmula (1) o (1'); y

- 20 (b) ajustar el pH en el intervalo de 6 a 2 mediante tratamiento con un ácido, opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1) o (1'),

con la condición de que al menos en una etapa (a) o (b) esté presente al menos un colorante de fórmula (1) o (1').

El compuesto diazotado con extremos bloqueados y el compuesto de acoplamiento y opcionalmente el agente oxidante y el compuesto revelador pueden aplicarse sucesivamente en cualquier orden deseado o simultáneamente.

- 25 Preferiblemente, el compuesto diazotado con extremos bloqueados y el compuesto de acoplamiento se aplican simultáneamente, en una única composición.

“Condiciones alcalinas” indica un pH en el intervalo de desde 8 hasta 10, preferiblemente 9-10, especialmente 9,5-10, que se logra mediante la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, amoniaco o hidróxido de sodio.

- 30 Las bases pueden añadirse al cabello, a los precursores de colorante, al compuesto diazotado con extremos bloqueados y/o al componente de acoplamiento soluble en agua o a las composiciones de tinción que comprenden los precursores de colorante.

Los ácidos son, por ejemplo, ácido tartárico o ácido cítrico, un gel de ácido cítrico, una disolución tampón adecuada opcionalmente con un colorante ácido.

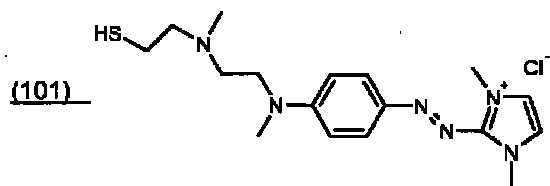
- 35 La razón de la cantidad de composición de tinción alcalina aplicada en la primera fase con respecto a la composición de tinción ácida aplicada en la segunda fase preferiblemente es de aproximadamente desde 1:3 hasta 3:1, de manera especial aproximadamente 1:1.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1) o (1') y al menos un colorante ácido.

- 40 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar los procedimientos para teñir sin limitar los procedimientos a los mismos. A menos que se especifique lo contrario, las partes y los porcentajes se refieren al peso. Las cantidades de colorante especificadas son con respecto al material al que está aplicándose color.

T, s, d, q y J, siendo t un triplete, s singlete, d doblete, q cuartete y J una constante de acoplamiento, definen los valores de los espectros de RMN.

#### A. Ejemplos de preparación

**Ejemplo 1: Preparación del compuesto de fórmula**(a) Monoazo

5 Se añaden 22,4 g de 4-fluoroanilina a una disolución con agitación de 50 ml de agua y 50 ml de ácido clorhídrico al 32% a 295 K.

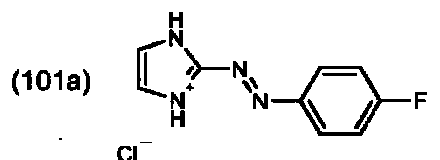
10 Se enfría la mezcla de reacción hasta 273 K y se añaden por goteo 30 ml de disolución de nitrito de sodio al 36% a una velocidad tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el intervalo de 273 a 276 K. Tras la adición de la disolución de nitrito de sodio se agita la mezcla durante una hora. Si no se detecta exceso de nitrito durante una hora (detección usando un papel de yoduro de potasio) se añaden cantidades adicionales de disolución de nitrito de sodio.

Entonces se reduce el exceso de nitrito restante con ácido sulfámico. Se añade por goteo la disolución diazoica obtenida a una disolución fría a 273 K de 14 g de imidazol en 300ml de agua, manteniéndose el pH de la disolución en el intervalo de pH de 10 a 11 añadiendo disolución de hidróxido de sodio al 36%.

Tras completar la diazoación se calentó la suspensión obtenida hasta 295 K.

15 Se ajustó el pH hasta 10,5 con disolución de hidróxido de sodio al 36%.

Tras una hora de agitación a este pH y esta temperatura se separa por filtración la suspensión y entonces se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 105 g del producto húmedo de fórmula

(b) Metilación

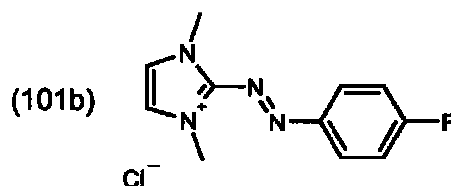
20 Se introduce la torta de filtro obtenida en la etapa (a) en un recipiente de reacción que contiene 500 ml de agua y se suspende mediante agitación. Se añaden simultáneamente sulfato de dimetilo e hidróxido de sodio manteniendo el pH a 10-10,3 y la temperatura a 25-30°C.

Se añaden 3 equivalentes de sulfato de dimetilo (DMS) en el plazo de aproximadamente 5 h.

25 Se mantienen estas condiciones de reacción durante otra hora con el fin de terminar la hidrólisis del exceso de DMS. Se controla la desaparición de DMS.

Se añaden 100 g de cloruro de sodio y 50 g de cloruro de potasio y se enfría hasta 0°C. Tras 16 h se separa el producto mediante filtración y se lava con una disolución fría de cloruro de sodio/potasio y se seca.

Se obtienen aproximadamente 45 g por mol de producto de fórmula



30 (c) Sustitución

## ES 2 433 131 T3

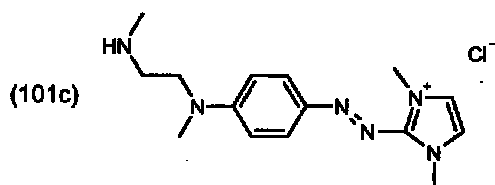
Se añaden con agitación 29,9 g de N,N'-dimetil-etilendiamina a 220 g de acetonitrilo y al compuesto (101a) obtenido en la etapa (b) a 293 K bajo atmósfera de nitrógeno.

Se eleva la temperatura hasta 313 K, mediante lo cual disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción. Se agita la mezcla de reacción a esta temperatura durante 25 h.

5 Se agita la masa de reacción durante 4 h mientras se reduce la temperatura hasta 295 K.

Se separa por filtración la masa de reacción y se lava el resto de filtro con 45 ml de acetonitrilo.

Se seca a vacío el material para obtener 48 g del producto de fórmula



Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 exploraciones)/360 MHz

7,980	d	7,3	2,00	fenileno
7,541	s		1,97	imidazol
7,024	d	7,8	2,08	fenileno
4,0538	s		6,06	dimetilo
3,747	t	6,5	2,02	metileno
3,267	s		3,08	me
2,862	t	6,4	2,00	metileno
2,451	s		2,96	me

### 10 (d) Tioetilación

Se disuelve en cloroformo el compuesto monoazoico de fórmula (101c) obtenido en la etapa (c). Se añade la cantidad equivalente de sulfuro de etileno.

Se eleva la temperatura hasta 60°C y se mantiene durante las siguientes 20 h.

Se separan por filtración los cristales separados en la suspensión.

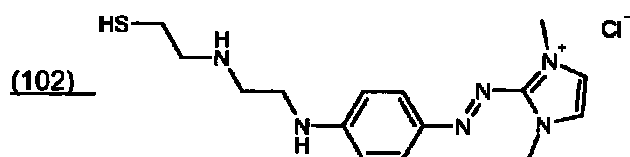
15 Se lava el producto con 50 ml de cloroformo y se seca a vacío para obtener 53,0 g de un producto sólido oscuro de fórmula (101).

Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	7,944	d	7,3	2,00	fenileno
	7,527	s		1,84	imidazol
	7,003	d	7,8	3,96	fenileno
	4,052	s		5,96	dimetilo



(continuación)

Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	3,7375	t	6,5	1,982	Metileno
	3,53	s		3,05	me
	2,725	t	m	6,00	metileno
	2,36	s		3,0	me

**Ejemplo 2: Preparación del compuesto de fórmula**

5

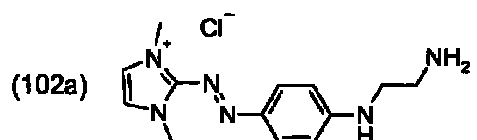
Se llevan a cabo las etapas (a) (= monoazo) y (b) (= metilación) tal como se describe en el ejemplo 1.

(c) Sustitución

Se añaden con agitación 24 g de etilendiamina a 200 g de acetonitrilo y el compuesto de fórmula (101b) a 293 K bajo atmósfera de nitrógeno.

- 10 Se eleva la temperatura hasta 333 K mediante lo cual disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción. Se agita la mezcla de reacción a esta temperatura durante 25 h.

Entonces se agita la masa de reacción durante 4 h mientras disminuye la temperatura hasta 295 K. Se separa por filtración la masa de reacción y se lava el resto de filtro con 45 ml de acetonitrilo. Se seca el material a vacío para obtener 42 g del producto intermedio de fórmula



15

Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	7,928	d	7,3	2,00	fenileno
	7,525	S		1,94	imidazol
	6,855	d	7,8	2,06	fenileno
	4,037	s		6,05	dimetilo
	3,435	t	6,5	1,88	metileno
	2,933	t	6,4	1,67	metileno

(d) Tioetilación

Se disuelve el compuesto monoazoico de fórmula (102a) obtenido en la etapa (c) en cloroformo mediante agitación. Se añade la cantidad equivalente de sulfuro de etileno.

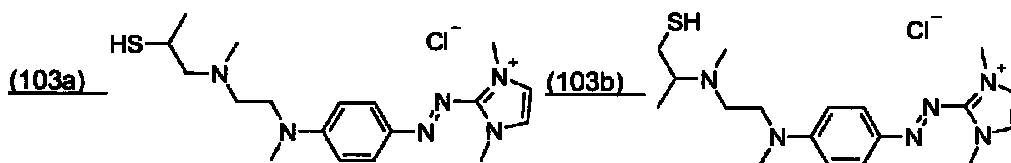
Se eleva la temperatura hasta 333 K y se mantiene durante las siguientes 20 h.

Se separan por filtración los cristales separados en la suspensión.

- 5 Se lava el producto con 50 ml de cloroformo y se seca a vacío para obtener 50 g de un producto sólido oscuro.

Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	7,924	d	7,3	2,00	fenileno
	7,511	S		1,96	imidazol
	6,87	d	7,8	2,07	fenileno
	4,031	s		6,01	dimetilo
	3,45	t		1,92	metileno
	2,85	m		6,2	metileno

**Ejemplo 3: Preparación del compuesto de fórmula**



- 10 Se llevan a cabo las etapas (a) (= monoazo), (b) (= metilación) y (c) (= sustitución) tal como se describe en el ejemplo 1.

(d) Tioetilación

Se disuelve el compuesto monoazoico de fórmula (101c) en cloroformo mediante agitación.

Se añade la cantidad equivalente de sulfuro de propileno.

Se eleva la temperatura hasta 333 K y se mantiene durante las siguientes 20 h.

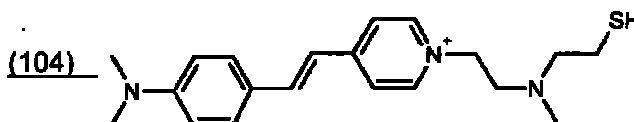
- 15 Se separan por filtración los cristales separados en la suspensión.

Se lava el producto con 50 ml de cloroformo y se seca a vacío para obtener 52 g de un producto sólido oscuro que contiene una mezcla de tiol primario y secundario que corresponden a las fórmulas (103a) y (103b).

Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	7,973	d	7,3	2,08	fenileno
	7,518	S		1,99	imidazol
	6,99	d	7,8	2,08	fenileno

(continuación)

Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	4,056	s		6,01	Dimetilo
	3,750	t	6,5	2,00	metileno
	3,270	s		3,08	me
	2,862	t	6,4	2,00	metileno
	2,9	ancho		1,91	metileno
	2,462	s		2,96	me
	2,7	ancho		1,1	metina
	1,35	ancho		3,04	me

**Ejemplo 4: Preparación del compuesto de fórmula**

5

(a) Agente alquilante

Se neutraliza una mezcla de 21,5 g de 2-hidroxietil-metilamina con ácido clorhídrico y se evapora hasta sequedad.

Se suspende la sal en cloroformo y se enfría con agitación hasta 0°C y entonces se añaden 41,0 g de cloruro de tionilo en cantidades pequeñas manteniendo la temperatura a 0°C mediante enfriamiento externo.

10 Tras la finalización de la adición se termina la reacción calentando hasta reflujo y desgasificando la mezcla.

Se evapora la disolución hasta sequedad; se usa la 2-cloroetil-metilamina como clorhidrato en la siguiente etapa.

(b) Alquilación

Se disuelve el agente de alquilación obtenido en la etapa (a) en 100 ml de n-butanol y se añaden 52 g de 4-metilpiridina.

15 Se eleva la temperatura hasta 120°C y se mantiene durante las siguientes 6 h.

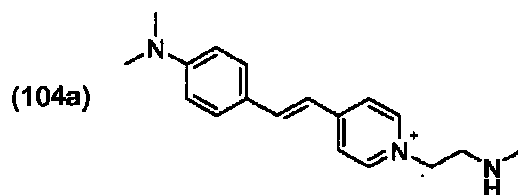
Entonces se disminuye la temperatura hasta 70°C.

(c) Condensación

Se añaden las cantidades equivalentes (30,0 g) de dimetilamino-benzaldehído y una cantidad catalítica (3,6 g) de piperidina a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (b).

20 Se agita la mezcla de reacción durante 24 h a 70°C.

Se precipita el producto de reacción mediante enfriamiento, se separa mediante filtración y se seca a vacío para obtener 50 g de un producto sólido de color naranja de fórmula



Datos de 1H-RMN del compuesto de fórmula (104a) en cloroformo deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	8,632	d	6,7	2,00	py
	8,010	d	6,7	2,02	py
	7,876	d	16,6	1,03	vinilo
	7,632	d	6,1	1,98	phe
	7,111	d	16,9	1,04	vinilo
	6,799	d	6,4	2,05	phe
	4,691	t	6	2,11	etileno
	3,390	t	6	2,05	etileno
	3,073	s		6,087	dimetil(amina)
	2,609	s		3,00	metil(amina)

(d) Tioetilación

5 Se disuelve la molécula de colorante del producto intermedio de fórmula (104a) en 100 ml de cloroformo (28,2 g) y se añade la cantidad equivalente de sulfuro de etileno.

Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 70°C durante las siguientes 12 h.

Se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiental con agitación y se separa mediante filtración.

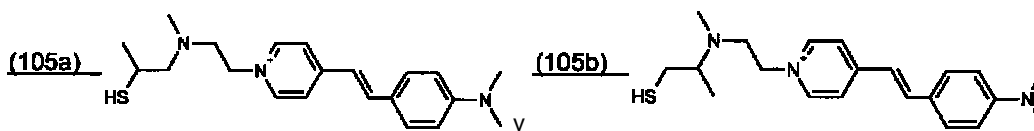
Se lava el sólido con cloroformo y se seca.

El producto se caracteriza por los siguientes datos:

Datos de 1H-RMN en cloroformo deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	8,640	d	6,7	1,98	py
	8,021	d	6,7	2,02	py
	7,97	d	16,6	1,03	vinilo
	7,623	d	6,5	2,025	phe
	7,090	d	16,9	1,02	vinilo
	6,790	d	6,4	2,11	phe

(continuación)

Datos de 1H-RMN en cloroformo deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	4,515	m	6	1,78	Etileno
	3,792	t	6	1,8	etileno
	3,51	t	6	4,05	etileno
	3,07	s		12,087	dimetil(amina)
	2,87	m	6	3,9	etileno
	2,35	s		3,04	metilamina
	1,12	m		3,01	

**Ejemplo 5: Preparación del compuesto de fórmula**

Se llevan a cabo la etapa (a) (= monoazo), (b) (= metilación) y (c) (= condensación) tal como se describe en el ejemplo 4.

**(d) Tioetilación**

10 Se disuelve un equivalente (31,8 g) de la molécula de colorante del producto intermedio de fórmula (104a) en 100 ml de cloroformo y se añade la cantidad equivalente de sulfuro de propileno.

Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 70°C durante las siguientes 16 h. Se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiental con agitación y se separa mediante filtración.

Se lava el sólido con cloroformo y se seca.

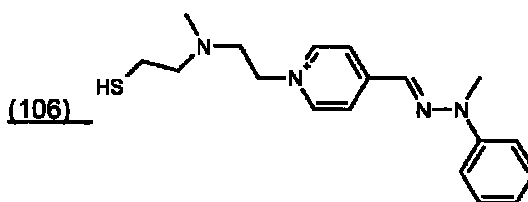
El producto se caracteriza por los siguientes datos:

Datos de 1H-RMN en cloroformo deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	8,669	m		1,98	py
	7,975	d	6,7	2,02	py
	7,895	d	16,6	1,03	vinilo
	7,640	d	6,1	2,04	phe
	7,109	d	16,9	2,02	vinilo
	6,798	d	6,4	2,05	phe
	4,505	t	6	2,00	etileno

15

(continuación)

Datos de 1H-RMN en cloroformo deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	3,59	m	6	2,05	Etileno
	3,07	s		6,087	dimetil(amina)
	2,1-2,9	m		4,9	
	2,783	s		3,	metilamina

**Ejemplo 6: Preparación del compuesto de fórmula**

5

(a) Formación de la hidrazona

Se añaden 14 g de ácido sulfúrico a 42 g de agua y se enfría hasta 20°C.

Entonces se añaden 17 g de N-metil-fenilhidrazina (100%) con agitación.

Se añaden por goteo 16,5 g de 4-piridinaldehído durante 15 minutos.

10 Se continúa agitando durante 1 h.

Se eleva el pH hasta 2,2 añadiendo una disolución de hidróxido de sodio al 36% en agua.

Se añaden 2,7 g de cloruro de sodio a una temperatura de 60°C y se agita durante otra hora a esta temperatura.

Se separa la suspensión mediante filtración, se seca la torta de filtro a 70°C a vacío para proporcionar 33 g de un polvo de color naranja.

15 (b) Agente alquilante

Se neutraliza una mezcla de 21,5 g de 2-hidroxietil-metilamina con ácido clorhídrico y se evapora hasta sequedad.

Se suspende la sal en cloroformo y se enfría con agitación hasta 0°C y entonces se añaden 41,0 g de cloruro de tionilo en cantidades pequeñas manteniendo la temperatura a 0°C mediante enfriamiento externo. Tras la finalización de la adición se termina la reacción calentando hasta reflujo y desgasificando la mezcla.

20 Se evapora la disolución hasta sequedad.

Se usa la 2-cloroetil-metilamina como clorhidrato en la siguiente etapa (c).

(c) Alquilación

Se disuelve el agente de alquilación obtenido en la etapa (b) en 50 ml de n-butanol y se añaden 42 g de la hidrazona.

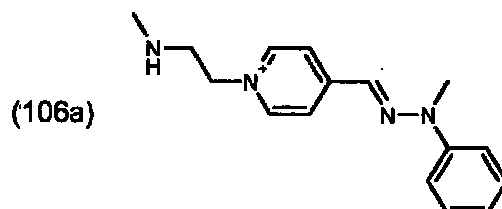
25 Se eleva la temperatura hasta 120°C y se mantiene durante las siguientes 12 h.

Entonces se disminuye la temperatura hasta 70°C.

(d) Neutralización

Se añade la cantidad equivalente de hidróxido de sodio a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (c) y se agita durante 1 h a 70°C.

- 5 Se precipita el producto de reacción mediante enfriamiento, entonces se separa mediante filtración y se seca a vacío para obtener 50 g de un producto sólido de color naranja de fórmula



Se confirma la estructura mediante datos de 1H-RMN en cloroformo deuterado (128 exploraciones)/360 MHz.

Datos de 1H-RMN en cloroformo deuterado (128 exploraciones)/360 MHz					
	8,662	d	6,7	2,00	py
	8,118	d	6,7	2,02	py
	7,707	s		1,02	metina
	7,554	d	6,1	1,98	phe
	7,415	t	6,9	2,04	phe
	7,142	t	6,4	0,96	phe
	4,557	t	6	2,01	etileno
	3,673	s		3,03	me
	3,115	t	6	2,03	etileno
	2,42	s		3,07	metilamina

(e) Tioetilación

- 10 Se disuelve la molécula de colorante del producto intermedio de fórmula (106a) en 100 ml de cloroformo (50,2 g) y se añade la cantidad equivalente de sulfuro de etileno.

Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 310 K durante las siguientes 36 h.

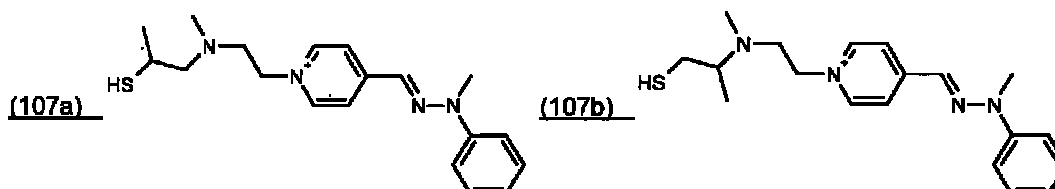
Se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiental con agitación y se separa mediante filtración.

Se lava el sólido con cloroformo y se seca.

- 15 El producto se caracteriza por los siguientes datos:

Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (32 exploraciones)/360 MHz					
	8,648	d	6,7	2,00	py
	8,206	d	6,7	1,98	py
	7,708	s		1,02	metina
	7,567	d	6,1	1,98	phe
	7,417	t	6,9	2,04	phe
	7,149	t	6,4	0,96	phe
	4,535	t	6	2,01	etileno
	3,647	s		3,03	me
	3,118	t	6	2,03	etileno
	2,5-3,0	m		3,20	
	2,428	s		3,07	metil(amina)

**Ejemplo 7: Preparación del compuesto de fórmula**



- 5 Se llevan a cabo la etapa (a) (= monoazo), (b) (=agente alquilante), (c) (=alquilación) y (d) (=neutralización) tal como se describe en el ejemplo 6.

(e) Tioetilación

Se disuelve la molécula de colorante del producto intermedio de fórmula (106a) en 100 ml de cloroformo (50,2 g) y se añade la cantidad equivalente de sulfuro de propileno.

- 10 Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 330 K durante las siguientes 24 h. Se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiental con agitación y se separa mediante filtración.

Se lava el sólido con cloroformo y se seca.

El producto se caracteriza por los siguientes datos:

Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (32 exploraciones)/360 MHz					
	8,736	d	6,7	2,00	py
	8,164	d	6,7	1,98	py



(continuación)

Datos de 1H-RMN en metanol deuterado (32 exploraciones)/360 MHz					
	7,70	s		1,02	Metina
	7,550	d	6,1	1,98	phe
	7,425	t	6,9	2,04	phe
	7,164	t	6,4	0,96	phe
	4,564	t	6	2,01	etileno
	3,655	s		3,03	me
	3,118	t	6	2,03	etileno
	2,2-3,2	m		3,0	
	2,723 2,359	s		3,07	metilamina
	1,0-1,5	m		3,0	

**B. Ejemplos de aplicación**

- 5 Se analiza la resistencia al lavado del cabello teñido mediante la escala de grises según los pigmentos orgánicos industriales mediante Herbst&Hunger, 2ª ed. ingl. pág. 61) n.º 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

En los siguientes ejemplos de aplicación se usan composiciones dentro de las definiciones dadas a continuación:

Disolución 1 (loción permanente, pH 8,2):

- 10 Agua, tioglicolato de amonio, bicarbonato de amonio, etoxidiglicol, hexilenglicol, ácido tioglicólico; ácido tioláctico, aceite de ricino hidrogenado de PEG-60, glicina, ácido etidróico, Isoceteth-20, polisilicona-9, copolímero de estireno/PVP, Trideceth-12, amodimeticona, cloruro de cetrimonio, hidróxido de amonio, Poliquaternium-6, alcohol isopropílico, alcohol desnat., simeticona, perfume.

Disolución 2 (fijador permanente, pH 3,9):

- 15 Basada en:

Agua, peróxido de hidrógeno, propilenglicol, proteína de trigo hidrolizada-hidroxipropil-laurildimonio, cocamida de PEG-5, cocoanfoacetato de sodio, Poliquaternium-35, coco-betaína, acetaminofeno, ácido fosfórico, cloruro de sodio, perfume.

Disolución 3 (disolución de tinción):

- 20 Se disuelve el 0,1% del colorante en una disolución al 10% de un tensioactivo no iónico (Plantacare 200UP, Henkel) y se ajusta a pH 9,5 usando ácido cítrico o monoetanolamina.

**Ejemplo B1:**

- 25 Se aplica el 0,1% en peso de disolución 3 de material colorante que comprende el compuesto de fórmula (101) sobre el cabello seco (dos hebras de cabello rubias y dos dañadas) y se deja reposar durante 20 min. a temperatura ambiente.

Entonces, se enjuagan las hebras, y se tratan las hebras secadas con toalla con la disolución 2 (fijador permanente) y se dejan reposar durante 10 min.

Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan durante 12 h a temperatura ambiente.

5 Resistencia al lavado: 10 x lavado con champú.

Resultados:		
<u>hebra</u>	<u>resultado de color</u>	<u>resistencia al lavado</u>
rubia	rojo/bueno	4
dañada	rojo/bueno	3-4

**Ejemplo B2:**

Se disuelven 50 mg de compuesto de fórmula (101) en 10 g de metanol y entonces se añaden 40 g de agua:

10 Se aplica esta disolución de tinción de color rojo sobre el cabello seco (dos hebras de cabello rubias, dos rubias oscuras, dos castañas y dos dañadas) y se deja reposar durante 20 min. a temperatura ambiente.

Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan durante 12 h.

Resistencia al lavado: 10x lavado con champú.

Resultados:		
<u>hebra</u>	<u>resultado de color</u>	<u>resistencia al lavado</u>
rubia	rojo/bueno	3
rubia oscura	rojo/bueno	2
castaña	rojo/bueno	4-5
dañada	rojo/bueno	3

15 **Ejemplo B3:**

Se aplica una disolución 1 (loción permanente) sobre cabello lavado con champú (dos hebras de cabello rubias, dos rubias oscuras, dos castañas y dos dañadas) a temperatura ambiente y se deja reposar durante 10 min.

20 Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.), y se tratan las hebras secadas con toalla con el 0,1%, en peso de disolución de material colorante del ejemplo B2 a temperatura ambiente y se dejan reposar durante 20 min. y entonces se enjuagan.

Entonces se tratan las hebras secadas con toalla con la disolución 2 (fijador permanente) a temperatura ambiente y se dejan reposar durante 10 min. Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 h a temperatura ambiente.

Resistencia al lavado: 10x lavado con champú.

Resultados:		
<u>hebra</u>	<u>color</u>	<u>resistencia al lavado</u>
rubia	rojo/muy bueno	4-5
rubia oscura	rojo/muy bueno	5
castaña	rojo/muy bueno	5
dañada	rojo/muy bueno	5

#### Ejemplo B4:

Se disuelven 50 mg del compuesto de fórmula (102) en 20 g de metanol y entonces se añaden 30 g de agua:

- 5 Se aplica esta disolución de tinción de color rojo sobre el cabello seco (dos hebras de cabello rubias, dos rubias oscuras y dos dañadas) y se deja reposar durante 20 min. a temperatura ambiente.

Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan 12 h.

Resistencia al lavado: 10x lavado con champú.

Resultados:		
<u>hebra</u>	<u>resultado de color</u>	<u>resistencia al lavado</u>
rubia	rojo/bueno	2-3
rubia oscura	rojo/bueno	1-2
dañada	rojo/bueno	3-4

10

#### Ejemplo B5:

Se disuelven 50 mg del compuesto de fórmula (102) en 20 g de metanol y entonces se añaden 30 g de agua: Se aplica esta disolución de tinción de color rojo sobre el cabello seco (dos hebras de cabello rubias, dos rubias oscuras y dos dañadas) y se deja reposar durante 20 min. a temperatura ambiente. Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.), y se tratan las hebras secadas con toalla con la disolución 2 (fijador permanente) y se dejan reposar durante 10 min.

15

Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo y se secan 12 h a temperatura ambiente.

Resistencia al lavado: 10 x lavado con champú.

<u>Resultados:</u>		
<u>hebra</u>	<u>resultado de color</u>	<u>resistencia al lavado</u>
rubia	rojo/bueno	2-3
rubia oscura	rojo/bueno	1-2
dañada	rojo/bueno	4

**Ejemplo B6:**

5 Se aplica la disolución 1 (loción permanente) sobre cabello lavado con champú (dos hebras de cabello rubias, dos rubias oscuras y dos dañadas) a temperatura ambiente y se deja reposar durante 10 min.

Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.), y se tratan las hebras secadas con toalla con la disolución de tinción del ejemplo B5 a temperatura ambiente y se dejan reposar durante 20 min. y entonces se enjuagan con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.).

10 Entonces se tratan las hebras secadas con toalla con la disolución 2 (fijador permanente) a temperatura ambiente y se dejan reposar durante 10 min. Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan durante 12 h a temperatura ambiente.

Resistencia al lavado: 10x lavado con champú.

<u>Resultados:</u>		
<u>hebra</u>	<u>color</u>	<u>resistencia al lavado</u>
rubia	rojo/muy bueno	5
rubia oscura	rojo/muy bueno	5
dañada	rojo/muy bueno	5

15 **Ejemplo B7:**

Se aplica el 0,1% en peso de disolución 3 de material colorante que comprende el compuesto de fórmula (104) sobre el cabello seco (dos hebras de cabello rubias, dos rubias oscuras y dos dañadas) y se deja reposar durante 20 min. a temperatura ambiente.

20 Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/-1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan durante 12 h.

Resistencia al lavado: 10x lavado con champú.

<u>Resultados:</u>		
<u>hebra</u>	<u>resultado de color</u>	<u>resistencia al lavado</u>
rubia	rojo/bueno	4
rubia oscura	rojo/bueno	2
dañada	rojo/bueno	2

**Ejemplo B8:**

5 Se aplica la disolución de tinción de color rojo del ejemplo B7 sobre el cabello seco (dos hebras de cabello rubias, dos rubias oscuras y dos dañadas) y se deja reposar durante 20 min. a temperatura ambiente. Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/-1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se tratan las hebras secadas con toalla con la disolución 2 (fijador permanente) y se dejan reposar durante 10 min. a temperatura ambiente.

10 Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/-1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.) y se secan durante 12 h a temperatura ambiente.

Resistencia al lavado: 10 x lavado con champú.

<u>Resultados:</u>		
<u>hebra</u>	<u>resultado de color</u>	<u>resistencia al lavado</u>
rubia	rojo/bueno	3-4
rubia oscura	rojo/bueno	2
dañada	rojo/bueno	2

**Ejemplo B9:**

15 Se aplica la disolución 1 (loción permanente) sobre cabello lavado con champú (dos hebras de cabello rubias, dos rubias oscuras y dos dañadas) y se deja reposar durante 10 min. a temperatura ambiente. Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.), se tratan las hebras secadas con toalla con la disolución de tinción del ejemplo B7 y se dejan reposar durante 20 min. a temperatura ambiente y entonces se enjuagan con agua del grifo (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; tasa de flujo del agua: 5-6 l/min.). Entonces se tratan las hebras secadas con toalla con la disolución 2 (fijador permanente) a temperatura ambiente y se dejan reposar durante 10 min.

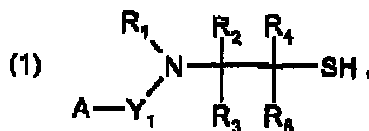
Entonces se enjuagan las hebras con agua del grifo y se secan durante 12 h a temperatura ambiente.

Resistencia al lavado: 10 x lavado con champú.

<u>Resultados:</u>		
<u>hebra</u>	<u>resultado de color</u>	<u>resistencia al lavado</u>
rubia	rojo/muy bueno	4
rubia oscura	rojo/muy bueno	3
dañada	rojo/muy bueno	2-3

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula



en la que

5 R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> son metilo; y

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son hidrógeno;

A es un resto de un colorante orgánico; e

Y<sub>1</sub> es el enlace directo; alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cicloalquileo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; arileno C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>; o arilen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-(alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>).

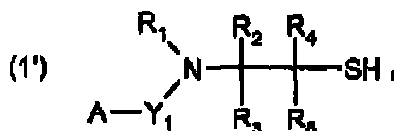
10 2. Compuesto según la reivindicación 1, en el que A se selecciona del grupo de colorantes de antraquinona, de acridina, azoicos, de azometina, de hidrazometina, de benzodifuranona, de cumarina, de dicetopirrolpirrol, de dioxazina, de difenilmetano, de formazano, indigoides, de indofenol, de naftalimida, de naftaquinona, de nitroarilo, de merocianina, de metina, de oxazina, de perinona, de perileno, de pirenoquinona, de ftalocianina, de fenazina, de quinonimina, de quinacridona, de quinoftalona, de estililo, de trifenilmetano, de xanteno, de tiazina y de tioxanteno.

15 3. Compuesto según la reivindicación 1 ó 2, en el que A se selecciona de colorantes de antraquinona, azoicos, de azometina, de estililo y de trifenilmetano.

4. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

A se selecciona del grupo de colorantes catiónicos,

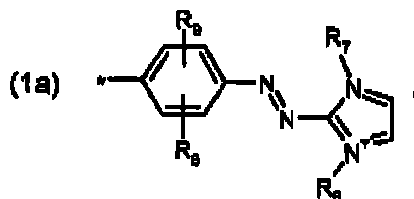
5. Compuesto de fórmula



20 en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>6</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>; arilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>; aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; o alquil C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido;

A se selecciona del grupo de fórmula



25

en la que

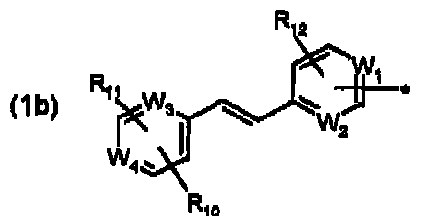
R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; y

R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; e

Y<sub>1</sub> es el enlace directo; alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cicloalquileo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>; arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; o arilen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-(alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>).

6. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la fórmula (1)

A se selecciona del grupo de fórmula



5 en la que

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, que pueden estar sustituidos con uno o más de alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, di-alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub> o hidroxilo; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, -C(O)H; -C(O)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; halógeno; NO<sub>2</sub>; OH; fenilo, que puede estar sustituido con uno o más de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, di-alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub> o hidroxilo; o un radical de fórmula -NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>, en el que

R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, que puede estar sustituido con uno o más de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxilo o -(CO)-H; -(CO)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; fenilo o fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en los que el radical fenilo puede estar sustituido con uno o más de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, halógeno, -NH<sub>2</sub>, mono-alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, di-alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub>, carboxilo o hidroxilo;

15 W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub> y W<sub>4</sub> son independientemente entre sí -pH- o -N<sup>+</sup>-; siendo sólo uno de W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> -N<sup>+</sup>; y

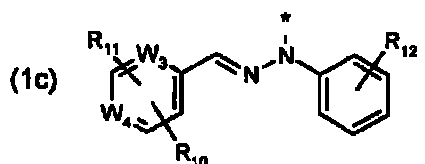
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> e Y<sub>1</sub> se definen como en la reivindicación 1.

7. Compuesto según la reivindicación 6, en el que

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son hidrógeno.

8. Compuesto según la reivindicación 4, en el que en la fórmula (1)

20 A se selecciona del grupo de fórmula



en la que

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, W<sub>3</sub> y W<sub>4</sub> se definen como en la reivindicación 6 y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> e Y<sub>1</sub> se definen como en la reivindicación 1.

25 9. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que

Y<sub>1</sub> es el enlace directo; o etileno.

10. Compuesto según la reivindicación 5, en el que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; o metilo; y

R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se definen como en la reivindicación 5.



11. Compuesto según la reivindicación 10, en el que

R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> son metilo; y

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son hidrógeno.

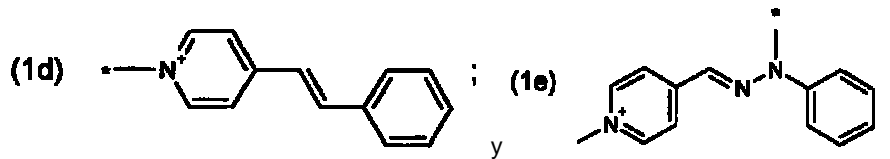
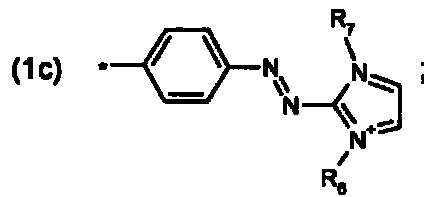
12. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la fórmula 1

5 R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> son metilo;

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son hidrógeno;

Y<sub>1</sub> es el enlace directo; o etileno; y

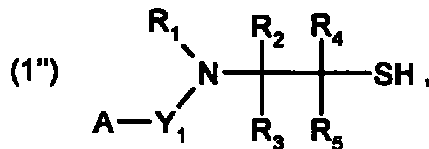
A se selecciona de un resto de colorante de fórmula



10

en las que R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son hidrógeno; o metilo.

13. Procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula

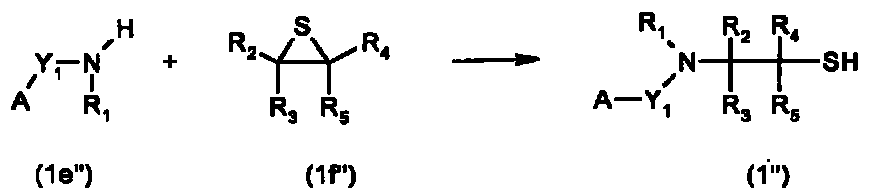


15 en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; o alquil C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido;

A es un resto de un colorante orgánico; e

Y<sub>1</sub> es el enlace directo; alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cicloalquilenos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>; arilenos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>; o arilen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-(alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>);

20 que comprende alquilar un compuesto de tiirano de fórmula (1'') con el compuesto amino de fórmula (1e'') para dar el compuesto de fórmula (1) según el siguiente esquema de reacción:



14. Método de tinción de fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra con al menos un colorante de fórmula (1) según la reivindicación (1) o al menos un colorante de fórmula (1') según la reivindicación 5.
15. Método según la reivindicación 14, en el que la tinción se lleva a cabo en ausencia de un agente reductor.
16. Método según la reivindicación 14, en el que la tinción se lleva a cabo en presencia de un agente reductor.
- 5 17. Método según la reivindicación 16, en el que el agente reductor se selecciona de ácido tioglicólico o sales del mismo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfato de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio e hidroquinona.
18. Método según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, que comprende tratar la fibra que contiene queratina
- (a) opcionalmente con un agente de reducción, y
- 10 (b) con al menos un solo colorante de fórmula (1) tal como se define en la reivindicación 1 o al menos un solo colorante de fórmula (1') tal como se define en la reivindicación 5, y
- (c) opcionalmente con un agente oxidante.
19. Composición que comprende al menos un colorante de fórmula (1) tal como se define en la reivindicación 1 o al menos un colorante de fórmula (1') tal como se define en la reivindicación 5.
- 15 20. Composición según la reivindicación 19, en forma de un champú, acondicionador, gel o emulsión.
21. Composición según la reivindicación 19 ó 20, que comprende al menos un solo colorante de fórmula (1) tal como se define en la reivindicación 1 o al menos un solo colorante de fórmula (1') tal como se define en la reivindicación 5, y un colorante directo y/o un colorante reactivo.