

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 469**

51 Int. Cl.:

**C09B 26/04** (2006.01)

**C09B 69/10** (2006.01)

**A61Q 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2010 E 10732373 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2454328**

54 Título: **Colorantes capilares poliméricos**

30 Prioridad:

**15.07.2009 EP 09165528**

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

**02.01.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CREMER, CHRISTIAN;  
BECHERER, OLIVER y  
FRÖHLING, BEATE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 436 469 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 capilares poliméricos

La presente invención se refiere a nuevos colorantes poliméricos y a composiciones que comprenden estos compuestos, a un procedimiento para su preparación y a su uso para la tinción de materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, cuero, seda, celulosa o poliamidas, fibras naturales y sintéticas como algodón o poliacrilonitrilo, papel o madera.

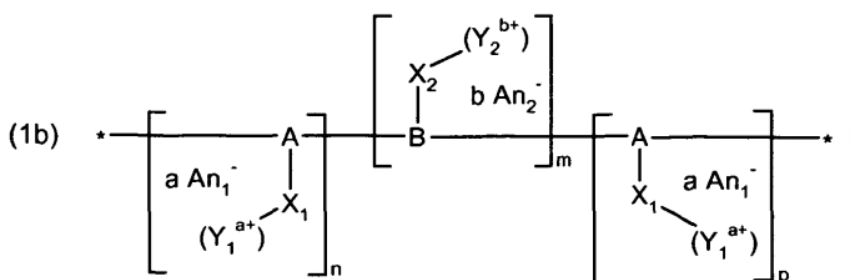
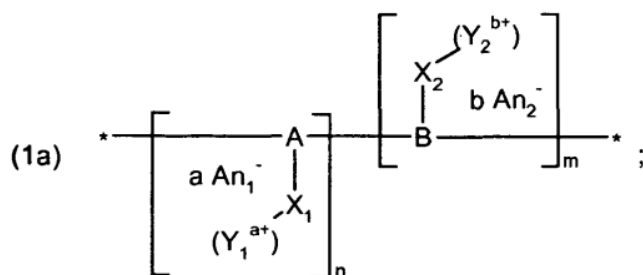
También se pueden usar en forma de tintas de impresión, colorantes de impresión o composiciones de revestimiento.

Se conoce bien que los compuestos catiónicos tienen una buena afinidad hacia el cabello cargado negativamente. Estas características se han usado para poner en contacto el cabello con moléculas pequeñas, pero también con polímeros.

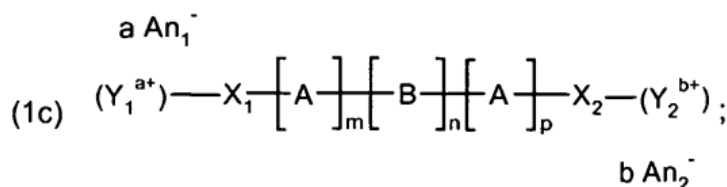
Se han desvelado numerosos colorantes poliméricos catiónicos para su uso como colorante para el cabello humano, por ejemplo en los documentos de Patente US 4.228.259, US 4.182.612 o FR 2 456 764. Estas referencias enseñan que el resto de polímero tiene la carga catiónica. Por el contrario a estos, los colorantes poliméricos relacionados estructuralmente que se desvelan en la referencia WO 2008/009579 tienen la carga catiónica sobre el cromóforo.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que se obtienen resultados de tinción muy buenos con colorantes capilares poliméricos en los que la carga catiónica se localiza en el resto de colorante.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a colorantes poliméricos de fórmula (1a)

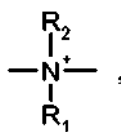


20 o



en las que

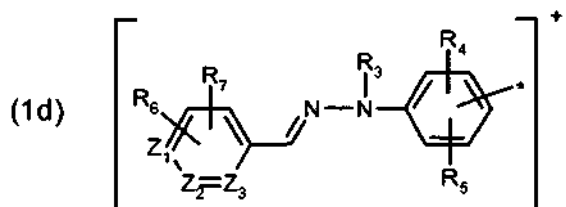
A y B, representan independientemente el uno del otro un esqueleto de polímero;  
 X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un grupo de unión seleccionado entre -S-, -S-S-, -N-, -N=, -N(R<sub>5</sub>)-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-5</sub>-, -C(O)-, -C(O)O-, -OCO-,



-CON(R<sub>1</sub>)-, -C(NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(R<sub>1</sub>)NC(O)-, -C(S)R<sub>1</sub>-; que puede estar interrumpido y/o terminado en uno o ambos extremos con uno o más de un -alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>- o -alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-; o un radical divalente (heterocíclico) aromático o no aromático, condensado o no condensado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo; un radical divalente aromático o no aromático, condensado o no condensado, saturado o insaturado que comprende al menos un heteroátomo, que está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (arileno C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), hidroxilo o halógeno;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> interrumpido o sin interrumpir, monocíclico o policíclico, de cadena lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; o alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>);

Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un residuo de un colorante orgánico seleccionado entre colorantes de hidrazona de fórmula



en la que

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub>, son independientemente los unos de los otros -CR<sub>8</sub>- o -NR<sub>9</sub><sup>+</sup>; y al menos uno de Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> o Z<sub>3</sub> es -NR<sub>9</sub><sup>+</sup>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son independientemente los unos de los otros hidrógeno; hidroxilo; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; hidroxilo-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; -NO<sub>2</sub>; -Cl; -Br; -COOH; -SO<sub>3</sub>H; -CN; NH<sub>2</sub>; o CH<sub>3</sub>-CO-NH-;

An<sub>1</sub>, An<sub>2</sub> y An<sub>3</sub>, son independientemente los unos de los otros un anión;

a y b son independientemente el uno del otro un número de 1 a 3;

m es un número de 0 a 5.000;

n es un número de 0 a 5.000; y

p es un número de 1 a 5.000;

en el que la suma de m + n + p ≥ 3.

Los colorantes se distinguen por su profundidad de tonalidad y sus buenas propiedades de solidez al lavado, tales como, por ejemplo, solidez a la luz, lavado con champú y frotamiento.

Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> 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.

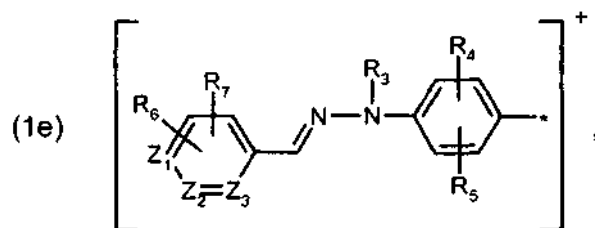
Alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> es por ejemplo alilo, metalilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metil-but-2-enilo, n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, iso-dodecenilo, n-dodec-2-enilo o n-octadec-4-enilo.

Arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> es por ejemplo fenilo o naftilo.

Alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> es por ejemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-tetrametileno, sec-tetrametileno, terc-tetrametileno, n-pentametileno, 2-pentametileno 3-pentametileno, 2,2'-dimetilpropileno, ciclopentametileno, ciclohexametileno, n-hexametileno, n-octametileno, 1,1',3,3'-tetrametiltetrametileno, 2-etilhexametileno, nonametileno, decametileno, tridecametileno, tetradecametileno, pentadecametileno, hexadecametileno, heptadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno o eicosametileno.

Son preferentes los colorantes de fórmula (1a), (1b) o (1c), en la que

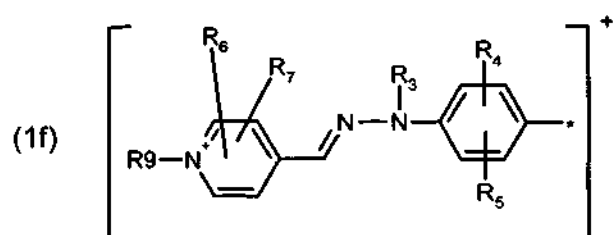
Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> corresponden a la fórmula



en la que

$Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$ , R,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ , y  $R_8$  se definen como en (1a), (1b) o (1c).

5 Son más preferentes los colorantes de fórmulas (1a), (1b) y (1c), en las que  $Y_1$  e  $Y_2$  corresponden a la fórmula



Más preferentemente  $Y_1$  e  $Y_2$  tienen el mismo significado.

Preferentemente,  $X_1$  y  $X_2$  son independientemente el uno del otro un grupo de unión seleccionado entre  $-SO_2-$  y  $-C(O)-$ .

10 Preferentemente, en las fórmulas (1a), (1b) y (1c)

A y B, están seleccionados independientemente el uno del otro entre polietilenimina, polipropilenimina, polivinilamina; polivinilimina; polisiloxano; poliestireno, polivinilimidazol, polivinilpiridina, copolímeros de vinilimidazol o vinilpiridina y vinilpirrolidona, copolímeros de DADMAC/DAA, polieteraminas, alcohol polivinílico, poliacrilato, polimetacrilato; poliguanidinas, poliuretanos derivados, por una parte, de poliéteres, poliésteres o polibutadienos terminados en hidroxilo y, por otra parte, de poliisocianatos alifáticos o aromáticos, así como precursores de los mismos; poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas; polisacárido, almidón, celulosa, lignina; y copolímeros y mezclas de los polímeros mencionados.

20 Son especialmente preferentes polietilenimina, polivinilamina, polieteraminas. Las polietileniminas se pueden preparar mediante procedimientos conocidos como se describe en Römpps Chemie Lexikon, 8, Aufl. 1992, S. 3532-3533 o en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4, Aufl. 1974, Bd. 8, S. 212 - 213. Tienen un peso molecular en el intervalo de 200 a 1.000.000 g/mol. Los nombres comerciales son por ejemplo Lupasol® de BASF SE o Epomin de Nippon Shokubai.

25 También son preferentes poliamidoaminas o polivinilaminas injertadas con etilenimina. Los homopolímeros y copolímeros mencionados anteriormente pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en los que son preferentes los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros en estereobloque.

30 Ejemplos de polímeros que contienen halógenos son policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado y bromado de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclorohidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógenos, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como copolímeros de los mismos tales como copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.

35 Ejemplos de polímeros derivados de ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados y derivados de los mismos son poliacrilatos y polimetacrilatos; metacrilatos de polimetilo, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, modificados de impacto con acrilato de butilo.

Ejemplos de copolímeros de los monómeros mencionados anteriormente entre sí o con otros monómeros insaturados son copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoxilalquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de

alquilo/butadieno.

Ejemplos de polímeros derivados de alcoholes y aminas insaturados o derivados de acilo o acetales de los mismos son, por ejemplo, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, maleato de polivinilo, polivinil butiral, ftalato de polialilo o polialil melamina; así como sus copolímeros con las olefinas que se han mencionado anteriormente.

5

Ejemplos de homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos son polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con bisglicidil éteres.

Ejemplos de poliacetales son polioximetileno y los polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonomero; poliacetales modificados con poliuretanos, acrilatos o MBS termoplásticos.

10 Ejemplos de poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas son poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas que parten de m-xilenodiamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametileno tereftalamida o poli-m-fenileno isoftalamida; y también copolímeros en bloque de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros enlazados o injertados químicamente; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamida RIM).

15

20

Ejemplos de polímeros naturales son celulosa, caucho, gelatina y derivados homólogos de los mismos modificados químicamente, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metil celulosa; así como colofonias y sus derivados.

Preferentemente tanto el esqueleto de polímero (A y B) como el residuo de colorante orgánico ( $Y_1$  e  $Y_2$ ) tienen un grupo funcional seleccionado entre un grupo electrófilo seleccionado entre haluro, tosilato, mesilato, metoxi, cloruro de ácido, cloruro de sulfonilo, epóxidos, anhídrido; o un grupo nucleófilo seleccionado entre amina, hidroxilo y tiol.

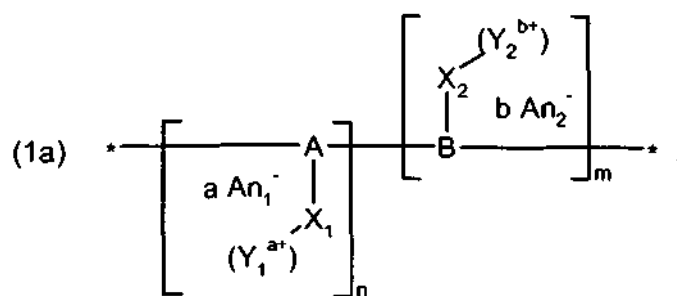
25

Preferentemente el peso molecular del colorante polimérico es de 400 a 50.000.

"Anión" representa, por ejemplo, un anión orgánico o inorgánico, tal como haluro, preferentemente cloruro y fluoruro, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, tetrafluoruro de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato o sulfato de alquilo  $C_1-C_8$ , especialmente sulfato de metilo o sulfato de etilo; anión también representa lactato, formiato, acetato, propionato o un anión complejo, tal como la sal doble de cloruro de cinc.

30

Los más preferentes son los colorantes de fórmula



en la que

- A y B, representan independientemente el uno del otro un esqueleto de polímero;
- $X_1$  y  $X_2$  son independientemente el uno del otro un grupo de unión seleccionado entre  $-SO_2-$  y  $-C(O)-$ ;
- $Y_1$  e  $Y_2$  son independientemente el uno del otro un radical de fórmula (1f);
- a y b son independientemente el uno del otro un número de 1 a 3;
- m es un número de 0 a 5.000;
- n es un número de 0 a 5.000; y

35

en la que la suma de  $m + n \geq 2$ .

40

Una realización más de la presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c).

Generalmente, el procedimiento comprende

a) la síntesis en primer lugar de un colorante de hidrazona de fórmula (1d) y a continuación la reacción con un polímero que comprende al menos una funcionalidad nucleófila

o

- 5 b) la reacción en primer lugar del componente de fenilo del colorante de hidrazona con un polímero que comprende al menos una funcionalidad nucleófila y a continuación la preparación del colorante de hidrazona sobre el resto de fenilo unido al polímero.

10 Para ambas rutas a) o b) el resto de fenilo de los cromóforos de hidrazona contiene al menos una funcionalidad electrófila, para reaccionar con un polímero que comprende al menos una funcionalidad nucleófila, que se puede seleccionar entre acetato, brosilato, mesilato, nosilato, tosilato, trifluoroacetato, trifluorosulfonato, cloro, bromo o yodo, ésteres de sulfato, vinilsulfonas, ácidos carboxílicos, sus ésteres o cloruros de ácido o halohidrin ésteres.

Los procedimientos sintéticos por la preparación del cromóforo de hidrazona se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, capítulo Methine Dyes and Pigments, 6.2.2.

Las reacciones se inician generalmente por puesta en contacto; por ejemplo mediante la mezcla en conjunto de los compuestos de partida o mediante la adición gota a gota de un compuesto de partida al otro.

- 15 Habitualmente, la temperatura está en intervalo de 273 a 423 K, preferentemente está en el intervalo de 290 a 300 K durante la mezcla de los compuestos de partida.

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. La duración de reacción seleccionada está habitualmente en el intervalo de una hora a tres días.

- 20 La temperatura de reacción para la reacción de los compuestos se selecciona convenientemente en el intervalo de 273 a 423 K, especialmente en el intervalo de 273 a 335 K.

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

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

- 25 La relación molar del compuesto de fórmula (1a) con respecto al catalizador se selecciona generalmente en el intervalo de 10:1 a 1:5, especialmente en el intervalo de 10:1 a 1:1.

30 Catalizadores adecuados son, por ejemplo, un alquilóxido C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de metal alcalino, tal como alquilóxido C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sódico, potásico o de litio, preferentemente metóxido sódico, metóxido potásico o metóxido de litio, o etóxido sódico, etóxido potásico o etóxido de litio; o aminas terciarias tales como, por ejemplo, quinuclidina, N-metilpiperidina, piridina, trimetilamina, trietilamina, trioctilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, quinuclidina, N-metilpiperidina; o acetato de un metal alcalino tal como, por ejemplo, acetato sódico, acetato potásico, o acetato de litio. Son preferentes acetato potásico, metóxido sódico, piridina y 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano.

Además, las reacciones se pueden realizar con o sin disolvente, pero se realizan preferentemente en presencia de un disolvente.

- 35 Los disolventes son disolventes orgánicos y agua, o una mezcla de disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos y agua.

40 Son disolventes orgánicos, por ejemplo, disolventes orgánicos polares próticos o apróticos, tales como alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol o glicoles, especialmente isopropanol, o nitrilos, tales como acetonitrilo o propionitrilo, o amidas, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpiridina, N-metilpirrolidona, o sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido, o las mezclas de los mismos.

De forma ventajosa, el producto preparado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención se puede procesar y aislar y, si se desea, se puede purificar.

Habitualmente, el procesamiento comienza con la disminución de la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 280 a 300 K, especialmente en el intervalo de 290 a 300 K.

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

Para el aislamiento también puede ser ventajoso añadir a la mezcla de reacción ácidos orgánicos o inorgánicos, como ácido clorhídrico, ácido metanosulfónico, ácido acético o ácido fórmico.

En general, habitualmente se filtra el producto de reacción y a continuación se lava con agua o una solución salina y posteriormente se seca.

- 50 La filtración se realiza normalmente en un equipo de filtración estándar, por ejemplo embudos Büchner, prensas de filtro, filtros presurizados con succión, preferentemente al vacío.

La temperatura de secado depende de la presión aplicada. El secado se realiza habitualmente al vacío a 50-200 mbar (5,0-20,0 kPa).

El secado se realiza habitualmente a una temperatura en el intervalo de 313 a 363 K, especialmente de 323 a 353 K, y más especialmente en el intervalo de 328 a 348 K.

5 El producto se purifica ventajosamente mediante recristalización después de aislamiento.

Para la recristalización son adecuados disolventes orgánicos y mezclas de disolventes, preferentemente alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 2-propanol o butanol, especialmente 2-propanol.

Los compuestos de hidrazona de fórmula (1a), (1b), (1c) se usan, en particular, como colorantes para la tinción e impresión de materiales textiles, papel y cuero y para la preparación de tintas.

10 Materiales textiles adecuados son materiales naturales y sintéticos que se pueden teñir mediante procedimientos catiónicos. Los nuevos compuestos de hidrazona se emplean preferentemente para la tinción e impresión de papel, cartón delgado y cartón en la pulpa y sobre la superficie, y también materiales textiles que consisten ventajosamente en, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros de acrilonitrilo o de poliamidas o poliésteres sintéticos modificados con grupos ácidos. Estos materiales textiles se tiñen preferentemente en un medio acuoso, neutro o ácido mediante el procedimiento de agotamiento, si fuera apropiado a presión, o mediante el procedimiento continuo. En este sentido, el material textil puede estar en una amplia variedad de formas diferentes, por ejemplo, en forma de fibras, filamentos, tejidos tejidos, tejidos de punto, mercancías en piezas y artículos confeccionados, tales como camisas o suéteres.

15 Los colorantes de acuerdo con la presente invención hacen posible producir tinciones o impresiones de nivel que se distinguen por muy buenas propiedades de solidez global, en particular un grado muy alto de agotamiento y buenas propiedades de solidez al agua.

20 Además, los nuevos compuestos de hidrazona de fórmula (1a), (1b), y (1c) también se pueden usar para la tinción y la impresión de materiales de celulosa naturales y regenerados, en particular algodón y viscosa, pudiéndose obtener también tinciones intensamente coloreadas.

25 En estos materiales textiles, los nuevos compuestos de hidrazona de fórmula (1a), (1b), y (1c) tienen básicamente un buen grado de agotamiento, y las tinciones obtenidas exhiben muy buenas propiedades de solidez, en particular solidez al procesamiento en húmedo.

30 Un uso preferente de los nuevos compuestos de hidrazona de fórmula (1a), (1b), y (1c) es su uso para la tinción de papel de todas las clases, en particular papel libre de lignina decolorado, encolado y no encolado, siendo posible usar pulpa decolorada o no decolorada como material de partida y usar pulpa de madera dura o pulpa de madera blanda, tal como pulpa de sulfito y/o sulfato de abedul y/o pino. Estos compuestos son muy adecuados en particular para la tinción de papel no encolado (por ejemplo, servilletas de mesa, manteles de mesa y papel higiénico) como resultado de su muy elevada afinidad por este sustrato.

35 Los nuevos compuestos de hidrazona de fórmula (1a), (1b), y (1c) se absorben muy fuertemente sobre estos sustratos, quedando los efluentes prácticamente incoloros. Se obtienen tinciones en tonos amarillo, verde-amarillo o naranja.

40 Las tinciones obtenidas se distinguen por buenas propiedades globales de solidez, tales como buena solidez a la luz, y al mismo tiempo tienen una alta claridad y profundidad de color y solidez al procesamiento en húmedo, es decir no exhiben ninguna tendencia al sangrado cuando el papel teñido se pone en contacto en condiciones húmedas con papel blanco húmedo. Además exhiben buena solidez al alumbre, ácidos y bases. La solidez al procesamiento en húmedo se relaciona no solamente con el agua, sino también con leche, zumos de fruta y agua mineral edulcorada; debido a su buena solidez al alcohol, los colorantes también son resistentes a bebidas alcohólicas. Esta propiedad es particularmente deseable, por ejemplo, para servilletas de mesa y manteles de mesa en el caso de que se pueda esperar que el papel teñido entre en contacto con un estado húmedo (por ejemplo se impregne con agua, alcohol, solución tensioactiva, etc.) con superficies exteriores, tales como textiles, papel y similares, que se deben proteger contra la sociedad.

45 La alta afinidad por el papel y la alta velocidad de agotamiento de los nuevos colorantes es una gran ventaja para la tinción continua de papel.

50 Las tinciones obtenidas sobre el cabello se distinguen por su profundidad de tonalidad y sus buenas propiedades de solidez al lavado, tales como, por ejemplo, solidez a la luz, al lavado con champú y al frotamiento.

Generalmente, los agentes de tinción capilar de base sintética se pueden clasificar en tres grupos:

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

La multiplicidad de tonalidades de los colorantes se puede aumentar por combinación con otros colorantes.

Por lo tanto, los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) de la presente invención se pueden combinar con colorantes de otras clases iguales o diferentes de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes de oxidación; combinaciones de precursor de colorante de un compuesto copulador así como un compuesto diazotado, o un compuesto diazotado protegido; y/o colorantes reactivos catiónicos.

Es especialmente preferente la combinación de los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) con otros colorantes poliméricos que se describen en los documentos de Patente GB 2440219, WO 09/090121, WO 09/090122, WO 09/090124 o WO 09/090125.

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

Los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) se pueden usar en combinación con al menos un colorante directo individual diferente de los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c).

Los colorantes capilares poliméricos de la presente invención no requieren la adición de ningún agente oxidante para desarrollar su efecto de tinción. Este hecho posiblemente podría reducir el daño al cabello. Además, numerosas desventajas consideradas o documentadas de los colorantes capilares oxidativos actuales tales como irritación de la piel, sensibilización de la piel y propiedades alergénicas se pueden prevenir mediante el uso de los colorantes capilares de la presente invención. Además, los colorantes capilares de la presente invención se aplican y se usan en las formulaciones con mayor facilidad que los colorantes capilares oxidativos dado que no se produce ninguna reacción química después de la aplicación en la cabeza. Es especialmente ventajoso el hecho de que el tiempo de tinción es significativamente más corto (aproximadamente 5-10 min) que la tinción usando colorantes oxidativos.

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, páginas 248-250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por The European Commission, obtenible en forma de disco en el Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

Colorantes directos más preferentes que son útiles para la combinación con al menos un colorante individual de fórmula (1a), (1b) y (1c), especialmente para tinción semipermanente, son: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidroxiethylamino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxiethyl-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxiethyl-picrámico, 2,6-diamino-3-((piridina-3il)-azo) piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanil., 3-metil-amino-4-nitrofenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilnamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahydroquinoxal., clorhidrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxiethylamino-2-nitrobenzeno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxiethyl)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxiethylaminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxiethylpropilamina-3-nitrofenol, morfolino metosulfato de hidroxiantrilaminopropilmetilo, 4-nitrofenil-aminoetilurea, 6-nitro-p-toluidina, Azul Ácido 62, Azul Ácido 9, Rojo Ácido 35, Rojo Ácido 87 (Eosina), Violeta Ácido 43, Amarillo Ácido 1, Azul Básico 3, Azul Básico 6, Azul Básico 7, Azul Básico 9, Azul Básico 12, Azul Básico 26, Azul Básico 99, Marrón Básico 16, Marrón Básico 17, Rojo Básico 2, Rojo Básico 22, Rojo Básico 76, Violeta Básico 14, Amarillo Básico 57, Amarillo Básico 9, Azul Disperso 3, Naranja Disperso 3, Rojo Disperso 17, Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, Negro Disperso 9, Verde Rápido FCF, Azul HC 2, Azul HC 7, Azul HC 8, Azul HC 12, Naranja HC 1, Naranja HC 2, Rojo HC 1, Rojo HC 10-11, Rojo HC 13, Rojo HC 16, Rojo HC 3, Rojo HC BN, Rojo HC 7, Violeta HC 1, Violeta HC 2, Amarillo HC 2, Amarillo HC 5, Amarillo HC 5, Amarillo HC 6, Amarillo HC 7, Amarillo HC 9, Amarillo HC 12, Rojo HC 8, hidroxietil-2-nitro-p-toluidina, N,N-Bis-(2-Hidroxiethyl)-2-nitro-p-fenilendiamina, Violeta HC BS, Ácido Picrámico, Verde Disolvente 7.

Además, los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) se pueden combinar con al menos un colorante azo catiónico, por ejemplo los compuestos que se desvelan en el documento de Patente GB-A-2 319 776 así como los colorantes de oxazina que se describen en el documento de Patente DE-A-299 12 327 y las mezclas de los mismos con los demás colorantes directos que se mencionan en el presente documento, e incluso más preferentemente con colorantes catiónicos tales como Amarillo Básico 87, Naranja Básico 31 o Rojo Básico 51, o con colorantes catiónicos como se describen en el documento de Patente WO 01/66646, especialmente en el ejemplo 4, o con colorantes catiónicos como se describen en el documento de Patente WO 02/31056, especialmente en el ejemplo 6, el compuesto de fórmula 106; el colorante catiónico de fórmula (3) que se describe en el documento de Patente EP-A-714, 954, o con un colorante catiónico amarillo de fórmula

Los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) también se pueden combinar con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes que se conocen con nombres internacionales (Índice de color), o nombres comerciales. Colorantes ácidos preferentes que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c) se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.248.314. Estos incluyen Color Rojo N° 120, Color Amarillo N° 4, Color Amarillo N° 5, Color Rojo N° 201, Color Rojo N° 227, Color Naranja N° 205, Color Marrón N° 201, Color Rojo N° 502, Color Rojo N° 503, Color Rojo N° 504, Color Rojo N° 506, Color Naranja N° 402, Color Amarillo N° 402, Color Amarillo N° 406, Color Amarillo N° 407, Color Rojo N° 213, Color Rojo N° 214, Color Rojo N° 3, Color Rojo N° 104, Color Rojo N° 105(1), Color Rojo N° 106, Color Verde N° 2, Color Verde N° 3, Color Naranja N° 207, Color Amarillo



Nº 202(1), Color Amarillo Nº 202(2), Color Azul Nº 202, Color Azul Nº 203, Color Azul Nº 205, Color Azul Nº 2, Color Amarillo Nº 203, Color Azul Nº 201, Color Verde Nº 201, Color Azul Nº 1, Color Rojo Nº 230(1), Color Rojo Nº 231, Color Rojo Nº 232, Color Verde Nº 204, Color Verde Nº 205, Color Rojo Nº 401, Color Amarillo Nº 403(1), Color Verde Nº 401, Color Verde Nº 402, Color Negro Nº 401 y Color Púrpura Nº 401, especialmente Color Negro Nº 401, Color Púrpura 401, Color Naranja Nº 205.

Estos colorantes ácidos se pueden usar como componente individual o en cualquier combinación de los mismos.

Los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) también se pueden combinar con colorantes sin carga.

Además, los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) también se pueden usar en combinación con sistemas colorantes de oxidación.

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

Colorantes de oxidación adecuados se describen, por ejemplo, en

- el documento de Patente DE 19 959 479, especialmente de la columna 2, línea 6 a la columna 3, línea 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 páginas 264 - 267 (colorantes de oxidación);

Compuestos reveladores preferentes son, por ejemplo, aminas primarias aromáticas, que están sustituidas en posición para u orto con un residuo hidroxilo o amino sustituido o sin sustituir, o derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, o aldehídos insaturados como se describen el documento de Patente DE 19 717 224, especialmente en la página 2, de la línea 50 a la línea 66 y en la página 3 de la línea 8 a la línea 12, o compuestos reveladores catiónicos como se describen en el documento de Patente WO 00/43367, especialmente de la página 2, línea 27 a la página 8, línea 24, en particular de la página 9, línea 22 a la página 11, línea 6.

Además, se pueden usar compuestos reveladores en su forma de sal de adición de ácido fisiológicamente compatible, tal como clorhidrato o sulfato. También son adecuados compuestos reveladores, que tienen radicales OH aromáticos en su forma de sal junto con una base, tales como fenolatos de metales alcalinos.

Compuestos reveladores preferentes se desvelan en el documento de Patente DE 19959479, página 2, línea 8 - 29.

Son compuestos reveladores más preferentes p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m-, o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol, hidroxietil-3, 4-metilendioxi-anil., 1-(2'-hidroxietil)-2, 5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, clorhidrato de hidroxil-propil-bis-(N-hidroxietil-p-fenilendiamina), sulfato de hidroxietil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metilfenol, sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H-pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxil-4,5,6-triaminopirimidina o sulfato de 4-hidroxil-2,5,6-triaminopirimidina.

Compuestos copuladores preferentes son derivados de m-fenilendiamina, naftol, resorcinol y derivados de resorcinol, pirazolona y derivados de m-aminofenol, y lo más preferentemente los compuestos copuladores que se desvelan en el documento de Patente DE 19959479, de la página 1, línea 33 a la página 3, línea 11.

Los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) también se pueden usar junto con aldehídos insaturados como se desvela en el documento de Patente DE 19 717 224 (página 2, de la línea 50 a la línea 66 y página 3 de la línea 8 a la línea 12) que se pueden usar como colorantes directos o alternativamente junto con precursores de colorantes de oxidación.

Además son preferentes para una combinación con un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c) los siguientes precursores de colorantes de oxidación:

- la combinación de revelador/copulador de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcinol para la evaluación de tonalidades rojas;
- p-toluenodiamina y 4-amino-2-hidroxitolueno para la evaluación de tonalidades azul-violeta;
- p-toluenodiamina y 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para la evaluación de tonalidades azules;
- p-toluenodiamina y 2,4-diamino-fenoxietinol para la evaluación de tonalidades azules;
- metil-4-aminofenol y 4-amino-2-hidroxitolueno para la evaluación de tonalidades naranjas;
- p-toluenodiamina y resorcinol para la evaluación de tonalidades marrón-verde;
- p-toluenodiamina y 1-naftol para la evaluación de tonalidades azul-violeta, o
- p-toluenodiamina y 2-metilresorcinol para la evaluación de tonalidades marrón-oro.

Además, se pueden usar compuestos autooxidables en combinación con los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c).

Los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) también se pueden usar en combinación con colorantes de origen natural.

Además, los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) también se pueden usar con compuestos diazotados protegidos.

5 Son compuestos diazotados adecuados, por ejemplo, los compuestos de fórmulas (1) - (4) en el documento de Patente WO 2004/019897 (muestras con puente 1 y 2) y los correspondientes componentes de copulación solubles en agua (I) - (IV) como se desvela en la misma referencia en las páginas 3 a 5.

Además, los colorantes de la presente invención también se pueden combinar con colorantes que se preparan por reacción de un compuesto carbonílico reactivo y un compuesto con un CH ácido como se describe en los documentos de Patente DE 10 2006 062 435 A1, WO 00038638, DE 10241076 y WO 05120445;

- 10 - con colorantes de tiadiazol como se describe en los documentos de Patente DE 10 2006 036898 y DE 10 2005 055496,
- con colorantes de azufre estilbénico fluorescente como se describe, por ejemplo, en los documentos de Patente WO 07110532, WO 07110542,
- con colorantes de tetraazapentametileno como se describe en los documentos de Patente WO 07071684 y WO 07071686,
- 15 - con colorantes catiónicos diméricos como se describe en los documentos de Patente FR 2879195, FR 2879127, FR 2879190, FR 2879196, FR 2879197, FR 2879198, FR 2879199, FR 2879200, FR 2879928, FR 2879929, WO 06063869,
- con colorantes azo y de estirilo como se describe en el documento de Patente EP 0850636,
- con colorantes aniónicos poliméricos como se describe en el documento de Patente FR 2882929,
- 20 - con colorantes de disulfuro como se describe en los documentos de Patente WO 0597051, EP 1647580, WO 06136617,
- con colorantes de tiol como se describe en los documentos de Patente WO 07025889, WO 07039527, y
- con polímeros conductores como se describe en los documentos de Patente US 20050050650, US 7217295.

25 La presente invención también se refiere a formulaciones, que se usan para la tinción de materiales orgánicos, preferentemente fibras que contienen queratina, y lo más preferentemente cabello humano, que comprenden al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c).

30 Preferentemente los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) se incorporan en la composición para el tratamiento del material orgánico, preferentemente para la tinción, en cantidades de un 0,001 - 5 % en peso (en lo sucesivo en el presente documento indicado simplemente como "%"), particularmente un 0,005 - 4 %, más particularmente un 0,1 - 3 %, basado en el peso total de la composición.

Las composiciones de tinción de la presente invención se aplican sobre el cabello en un intervalo de temperatura de 10 a 200, preferentemente de 18 a 80, y lo más preferentemente de 20 a 40 °C.

Las formulaciones se pueden aplicar sobre la fibra que contienen queratina, preferentemente el cabello humano, en diferentes formas técnicas.

35 Formas técnicas de formulaciones son, por ejemplo, una solución, especialmente una solución espesada acuosa o acuosa alcohólica, 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 50 a 100 g.

40 Formas de formulaciones preferentes son composiciones listas para uso o dispositivos de tinción con múltiples compartimentos o "kits" o cualquiera de los sistemas de envasado con múltiples compartimentos con compartimentos como se describen, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos 6.190.421, columna 2, líneas 16 a 31.

El valor de pH de las composiciones de tinción listas para uso es habitualmente de 2 a 11, preferentemente de 5 a 10.

45 Formulaciones cosméticas de cuidado capilar adecuadas son preparaciones de tratamiento capilar, por ejemplo, preparaciones de lavado capilar en la forma de champú y acondicionadores, preparaciones de cuidado capilar, por ejemplo preparaciones de pretratamiento o productos *leave-on* tales como pulverizaciones, cremas, geles, lociones, espumas y aceites, tónicos capilares, cremas de peinado, geles de peinado, pomadas, aclarados capilares, paquetes de tratamiento, tratamientos capilares intensivos, preparaciones de estructuración capilar, por ejemplo preparaciones de ondulado capilar para ondulado permanente (ondulado caliente, ondulado templado, ondulado frío), preparaciones de alisado capilar, preparaciones líquidas de fijación capilar, espumas capilares, fijadores, preparaciones decolorantes, por ejemplo soluciones de peróxido de hidrógeno, champús de aclaramiento, cremas de decoloración, polvos de decoloración, pastas o aceites de decoloración, colorantes capilares temporales, semipermanentes o permanentes, preparaciones que contienen colorantes autooxidantes, o colorantes capilares naturales, tales como alheña o camomila.

55

5 Para uso en el cabello humano, las composiciones de tinción de la presente invención pueden incorporar habitualmente un vehículo cosmético acuoso. Vehículos cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo, emulsiones agua/aceite, aceite/agua, aceite/agua/aceite, agua/aceite/agua o PIT y todas las clases de microemulsiones, cremas, pulverizaciones, emulsiones, geles, polvos y también soluciones que forman espuma que contienen tensioactivos, por ejemplo champús y otras preparaciones, que son adecuadas para su uso en fibras que contienen queratina. Tales formas de uso se describen con detalle en Research Disclosure 42448 (agosto de 1999). Si fuera necesario, también es posible incorporar las composiciones de tinción en vehículos anhidros, como se describe, por ejemplo, en el documento de Patente US-3 369 970, especialmente de la columna 1, línea 70 a la columna 3, línea 55. Las composiciones de tinción de acuerdo con la presente invención también son muy adecuadas para el procedimiento de tinción que se describe en el documento de Patente DE-A-3 829 870 usando un peine de tinción o un cepillo de tinción.

10 Los constituyentes del vehículo acuoso están presentes en las composiciones de tinción de la presente invención en las cantidades habituales; por ejemplo los emulgentes pueden estar presentes en las composiciones de tinción en concentraciones de un 0,5 a un 30 % en peso y los espesantes en concentraciones de un 0,1 a un 25 % en peso de la composición de tinción total.

15 Otros vehículos para las composiciones de tinción se describen, por ejemplo, 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, páginas 248-250, especialmente de la página 243, línea 1 a la página 244, línea 12.

20 Si los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) se usan junto con colorantes de oxidación y/o las sales de adición de los mismos con un ácido, se pueden almacenar por separado o juntos. Preferentemente los colorantes de oxidación y los colorantes directos que no son estables a la reducción o a las bases se almacenan por separado.

Los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) se puede almacenar en una preparación en líquida de tipo pasta (acuosa o no acuosa) o en forma de un polvo seco.

25 Cuando los colorantes se almacenan por separado, los componentes reactivos se mezclan íntimamente entre sí directamente antes de su uso. En el caso de almacenamiento en seco, se añade habitualmente una cantidad definida de agua caliente (de 50 a 80 °C) y se prepara una mezcla homogénea antes de su uso.

Las composiciones de tinción de acuerdo con la presente invención pueden comprender cualquier ingrediente activo, aditivo o adyuvante conocido para tales preparaciones, como tensioactivos, disolventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizadores de luz.

30 Los siguientes adyuvantes se usan preferentemente en las composiciones de tinción capilar de la presente invención: polímeros no iónicos, polímeros catiónicos, copolímeros de acrilamida/cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de dietil-sulfato-cuaternarizado metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolínio; alcohol polivinílico cuaternarizado, polímeros zwitteriónicos y anfotéricos, polímeros aniónicos, espesantes, agentes estructurantes, compuestos acondicionadores capilares, hidrolizados de proteínas, aceites de perfume, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas, solubilizantes, ingredientes activos anticasma, sustancias para el ajuste del valor de pH, pantenol, ácido pantoténico, alantoina, ácidos pirrolidona carboxílicos y las sales de los mismos, extractos de plantas y vitaminas, colesterol; estabilizantes de luz y absorbentes UV, reguladores de consistencia, grasas y ceras, alcanolamidas grasas, polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50.000, agentes complejantes, sustancias de hinchado y penetración, opacificantes, agentes de nacarado, propelentes, antioxidantes, polímeros que contienen azúcares, sales de amonio cuaternario y agentes inhibidores de bacterias.

35 Las composiciones de tinción de acuerdo con la presente invención comprenden generalmente al menos un tensioactivo. Son tensioactivos adecuados tensioactivos zwitteriónicos y anfotéricos o, más preferentemente, aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.

45 Otra realización de la presente invención se refiere a la tinción de fibras que contienen queratina.

El procedimiento comprende

- (a) tratar la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c) y
- (b) dejar que la fibra repose y a continuación aclarar la fibra.

50 Los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) son adecuados para todo tipo de tinción del cabello, es decir, cuando se tiñe el cabello en una primera ocasión, y también para reteñirlo posteriormente, o la tinción de bucles o partes del cabello.

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

En los procedimientos de tinción de acuerdo con la presente invención, el que la tinción se realice o no en presencia de un colorante adicional dependerá de la tonalidad de color que se va a obtener. Es además preferente un procedimiento de tinción de fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c), una base y un agente oxidante.

5 Una realización preferente para la tinción de fibras que contienen queratina, en particular cabello humano, con un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c) y un agente oxidante, comprende

a<sub>1</sub>) tratar la fibra que contiene queratina con el agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c),

10 b<sub>1</sub>) tratar la fibra que contiene queratina con una composición libre de agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c); o alternativamente

a<sub>2</sub>) tratar la fibra que contiene queratina con una composición libre de agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c);

b<sub>2</sub>) tratar la fibra que contiene queratina con un agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c),

15 con la condición de que al menos en una de las etapas de procedimiento a<sub>1</sub>), a<sub>2</sub>), b<sub>1</sub>) o b<sub>2</sub>) esté presente un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c).

En general, la composición que contiene el agente oxidante se deja sobre la fibra durante 0 a 45 minutos, en particular durante 15 a 30 minutos de 15 a 45 °C.

20 La composición libre de agente oxidante comprende habitualmente adyuvantes y aditivos habituales. Son preferentes los que se describen en el documento de Solicitud de Patente Alemana, en la columna 3, de la línea 17 a la línea 41.

En general, el colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c) y la composición libre de agente oxidante se dejan sobre la fibra durante 5 a 45 minutos, en particular durante 10 a 25 minutos de 15 a 50 °C.

25 Una realización preferente del procedimiento es lavar el cabello después de la tinción con un champú y/o un ácido débil, tal como ácido cítrico o ácido tartárico.

Los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) que son estables a la reducción se pueden almacenar junto con las composiciones libres de agente oxidante y se pueden aplicar en forma de una composición individual.

30 De forma ventajosa, las composiciones que comprenden un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c) que no son estables a la reducción se preparan con la composición libre de agente oxidante justo antes del procedimiento de tinción.

En una realización más, el colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c) y la composición libre de agente oxidante se pueden aplicar simultáneamente o en sucesión.

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

35 Son agentes oxidantes, por ejemplo, soluciones de persulfato o de peróxido de hidrógeno diluido, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metales alcalinotérreos, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melamina, o también son aplicables fijaciones de bromato de metal alcalino si se usa un polvo de matizado en la base de colorante capilar directo semipermanente.

Son agentes oxidantes preferentes adicionales

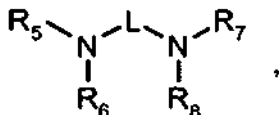
40 - agentes oxidantes para conseguir coloración aclarada, como se describe en el documento de Patente WO 97/20545, especialmente en la página 9, líneas 5 a 9,

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

El agente oxidante más preferente es peróxido de hidrógeno, usado preferentemente en una concentración de aproximadamente un 2 a un 30 %, más preferentemente de aproximadamente un 3 a un 20 % en peso, y lo más preferentemente de un 6 a un 12 % en peso de la composición correspondiente.

50 Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones de tinción de acuerdo con la presente invención preferentemente en una cantidad de aproximadamente un 0,01 % a un 6 %, especialmente de un 0,01 % a un 3 %, basado en la composición de tinción total.

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



- 5 en la que
- L es un residuo de propileno, que puede estar sustituido con OH o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son independientemente o dependientemente los unos de los otros 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 el agente oxidante es habitualmente de aproximadamente 2 a 7, y en particular aproximadamente de 2 a 5.
- Un procedimiento preferente de aplicación de las formulaciones que comprenden los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) en la fibra que contiene queratina, preferentemente cabello, es mediante el uso de un dispositivo de tinción con múltiples compartimentos o "kit" o cualquier otro sistema de envasado con múltiples compartimentos, como se describe, por ejemplo, en el documento de Patente WO 97/20545 en la página 4, de la línea 19 a la línea 27.
- 15 Generalmente el cabello se aclara después del tratamiento con la solución de tinción y/o la solución de ondulación permanente.
- Una realización preferente más de la presente invención se refiere a un procedimiento de tinción capilar con colorantes oxidativos, que comprende
- 20 a. mezclar al menos un tinte de fórmula (1a), (1b) y (1c) y opcionalmente al menos un compuesto copulador y al menos un compuesto revelador, y un agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un colorante adicional, y  
b. poner en contacto las fibras que contienen queratina con la mezcla que se ha preparado en la etapa a.
- Para el ajuste del valor de pH son adecuados ácidos orgánicos o inorgánicos, como se describe, por ejemplo, en el documento de Patente DE 199 59 479, columna 3, de la línea 46 a la línea 53.
- 25 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de tinción de fibras que contienen queratina de los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) con compuestos autooxidables y opcionalmente colorantes adicionales.
- El procedimiento comprende
- 30 a. mezclar al menos un compuesto autooxidable con al menos un compuesto revelador y al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c) y opcionalmente colorantes adicionales, y  
b. tratar la fibra que contiene queratina con la mezcla preparada en la etapa a.
- Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la tinción de fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) y compuestos diazotados protegidos, que comprende,
- 35 a. tratar las fibras que contienen queratina en condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotado protegido y un compuesto copulador, 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 (1a), (1b) y (1c), y  
b. ajustar el pH en el intervalo de 6 a 2 por tratamiento con un ácido, opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c), con la condición de que
- 40 al menos en una etapa a. o b. esté presente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c).
- El compuesto diazotado protegido y el compuesto copulador y opcionalmente el agente oxidante y el compuesto revelador se pueden aplicar en cualquier orden deseado sucesivamente o simultáneamente.
- Preferentemente, el compuesto diazotado protegido y el compuesto copulador se aplican simultáneamente, en una composición individual.
- 45 "Condiciones alcalinas" representan un pH en el intervalo de 8 a 10, preferentemente 9-10, especialmente 9,5-10, que se consigue mediante la adición de bases, por ejemplo, carbonato sódico, amoniaco o hidróxido sódico.

Las bases se pueden añadir al cabello, a los precursores de colorante, al compuesto diazotado protegido y/o al componente copulador soluble en agua, o a las composiciones de tinción que comprenden los precursores de colorante.

5 Son ácidos, por ejemplo, ácido tartárico o ácido cítrico, un gel de ácido cítrico, y una solución tampón adecuada opcionalmente con un colorante ácido.

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

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

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

15 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar los procedimientos de tinción 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 un colorante especificado son con respecto al material que se va a teñir.

### Ejemplos de preparación

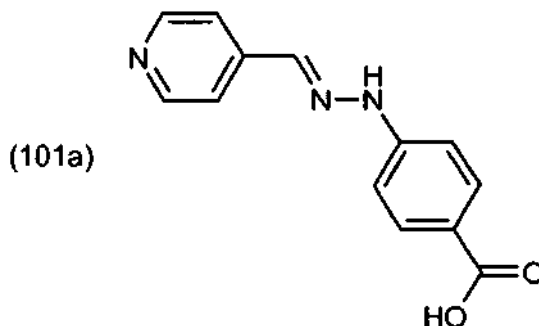
#### Ejemplo A1:

##### Etapas 1: Condensación

20 A una suspensión de 76 g de ácido 4-hidrazino-benzoico en 1 l de isopropanol se añadieron lentamente 54 g de 4-piridinaldehído.

La mezcla de reacción se agita durante 1/2 h a temperatura ambiente y 2 h a 60 °C.

Después de enfriar a temperatura ambiente el producto se aísla por filtración, se lava con isopropanol y agua y finalmente se seca al vacío a 60 °C, para obtener 119 g de un polvo de color amarillo que corresponde a la fórmula



25 LC-MS: m/z = 242,  $\lambda_{\max}$  = 413 nm, RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] 167,130, 148,946, 147,971, 143,478, 135,532, 131,143, 121,599, 120,202, 111,862.

##### Etapas 2: Alquilación

El producto obtenido en la etapa 1 se suspende en 70 ml de agua, se ajusta el pH a > 12 y la mezcla de reacción se enfría a 15-18 °C.

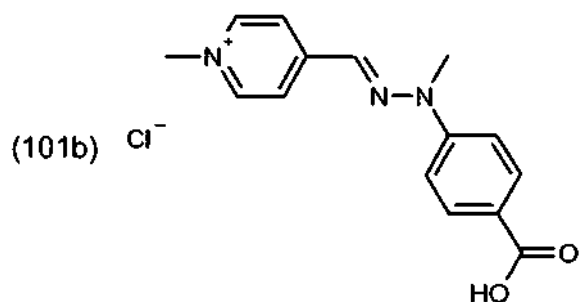
30 A continuación se añaden lentamente 153 g de sulfato de dimetilo, mientras que el pH se mantiene a 12 - 12,5. La masa de reacción se agita durante 18 h a temperatura ambiente. Durante este periodo el pH se mantiene a 12 - 12,5.

A continuación, la masa de reacción se agita a 45 °C.

35 Después de 2 h el producto se precipita mediante la adición de ácido clorhídrico, se filtra y se lava con una solución diluida de cloruro sódico.

Después de secar se obtuvieron 82 g de un polvo de color naranja de fórmula (102b).

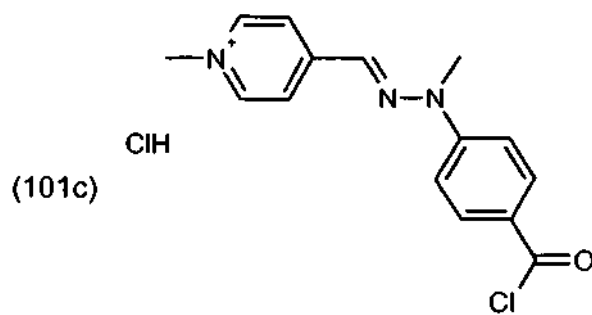
LC-MS: m/z = 270,  $\lambda_{\max}$  = 413 nm, RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] 166,865, 150,600, 149,246, 145,045, 130,683, 128,845, 124,499, 122,347, 115,665, 46,810, 34,102.



## Etapa 3: Cloración

A temperatura ambiente, se añadieron cuidadosamente 30,7 g del producto de la etapa 2 a 275 ml de cloruro de tionilo.

- 5 La masa de reacción se agita durante 1 h a temperatura ambiente y 1 h a 50 °C. A continuación se retira el cloruro de tionilo a presión reducida para obtener 36 g de un residuo de color amarillo de fórmula (101c).



- 10 Los ejemplos A2 - A15 se prepararon por reacción del producto de la etapa 3 del ejemplo A1 con los polímeros de la Tabla 1.

Tabla 1:

Polímero 1	Polietilenimina (PEI) (Aldrich, $M_n$ promedio 600)
Polímero 2	Poliamina B (Akzo Nobel)
Polímero 3	Lupasol FG (BASF)
Polímero 4	Lupasol PR 8515 (BASF)
Polímero 5	Lupasol G 20 libre de agua (BASF)
Polímero 6	Lupasol G 100
Polímero 7	Copolímero de DADMAC/DAA (30 % en peso de DAA, $M_n$ 16,8 kDa)

**Ejemplo A2:**

Una solución de 0,29 g del Polímero 1 en 30 ml de agua se enfrió a 0-5 °C y el pH se ajustó a 11,2. A continuación se añadió por etapas 1 g de compuesto (101c), mientras que el valor de pH se mantuvo a 11 mediante la adición de NaOH 0,5 M.

- 15 Cuando se finalizó la adición, la mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se neutralizó con ácido clorhídrico, el disolvente se evaporó al vacío y el residuo se disolvió en metanol. Después de la filtración se evaporó el disolvente y el residuo se disolvió en agua a pH 5. Esta solución se purificó

por diálisis (MWCO 1000) para retirar las impurezas de bajo peso molecular. Finalmente el disolvente se evaporó para obtener 0,2 g de un polvo de color amarillo.

**Ejemplo A3:**

- 5 Una dispersión de 0,6 g de compuesto (101c) en 15 ml de MEK se añadió durante 4 h en pequeñas etapas a temperatura ambiente a una solución de 0,8 g del polímero 1 en 50 ml de isopropanol. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h. A continuación se añadieron 2,7 ml de HCl conc. La suspensión resultante se filtró y la torta de filtro se secó para obtener 1,6 g de un polvo de color amarillo.

- 10 **Los Ejemplos A4 - A15** se prepararon siguiendo el mismo procedimiento que para el Ejemplo A3, usando las condiciones que se dan en la Tabla 2.

Tabla 2							
Ej.	Polímero N°	Cantidad de Polímero	Cantidad de Colorante (101c)	Disolvente	T [°C]	Tiempo	Rendimiento
A4	2	0,8 g	0,6 g	15 ml de MEK/50 ml de Isopropanol	23 °C	4,5 h	0,9 g
A5	2	0,5 g	1,9 g	15 ml de MEK/50 ml de Isopropanol	22 °C	5 h	1,6 g
A6	2	0,5 g	1,9 g	15 ml de MEK/50 ml de Isopropanol	22 °C	4,5 h	2,08 g
A7	2	0,5 g	1,9 g	15 ml de MEK/50 ml de Isopropanol	50 °C	4 h	1,7 g
A8	2	0,5 g	1,9 g	15 ml de MEK/50 ml de Isopropanol	0 °C	4 h	1,9 g
A9	2	0,5 g	1,9 g	15 ml de MEK/50 ml de Isopropanol	22 °C	4,5 h	1,8 g
A10	2	0,5 g	0,95	12 ml de MEK/50 ml de Isopropanol	TA	4,8 h	1,4 g
A11	2	0,5 g	2,6 g	15 ml de MEK/50 ml de Isopropanol	TA	5 h	2,5 g
A12	3	0,79 g	3 g	18 ml de MEK/75 ml de Isopropanol	TA	4,5 h	3,4 g
A13	4	0,79 g	3 g	20 ml de MEK/75 ml de Isopropanol	TA	4,5 h	3,4 g
A14	5	0,79 g	3 g	18 ml de MEK/75 ml de Isopropanol	TA	4,5 h	3,5 g
A15	7	1,6 g	3 g	18 ml de MEK/75 ml de Isopropanol	TA	4,5 h	3,2 g

**Ejemplo A 16:**

- 15 Una solución de 2,34 g del polímero 7 en 40 ml de agua se ajustó a pH 11,8 con hidróxido sódico. A 0-5 °C, se añadió lentamente 1 g del colorante (101c) en forma de un sólido, mientras que el pH se mantuvo constante. Después de que se completara la adición, se elevó la temperatura a temperatura ambiente y se agitó durante una noche. La solución de polímero obtenida se purificó por diálisis. Finalmente se evaporó a presión reducida el agua de la fracción que contenía el polímero, para obtener 1,62 g de un polvo de color amarillo.

Analítica:

Los ejemplos A2 - A15 tienen las siguientes señales de RMN <sup>1</sup>H (MeOH-d<sub>4</sub>): δ [ppm] 8,7 (a), 8,1 (a), 7,7 (a), 7,5 (a), 4,3 (a), 3,8 (ma), 3,6 (a).

- 20 **B. Ejemplos de aplicación:**

Muestras de cabello



Para los ejemplos de aplicación se usaron los siguientes tipos de cabello:

- 1 trenza de cabello rubio (VIRGIN White Hair de IMHAIR Ltd., via G. Verga 8, 90134 Palermo (Italia)),
- 1 trenza de cabello rubio medio (UNA-Europ. nature hair, Color rubio medio de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Alemania),
- 5 - 1 trenza de cabello decolorado (UNA-Europ. nature hair, Color rubio blanco decolorado de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Alemania).
- 1 trenza de cabello gris 85-90 % (International Hair Importers & Products Inc., 251-71 Jericho Turnpike, Bellerose, NY 11426, EE. UU.) 1

Solución colorante:

- 10 Se disuelven al 0,1 % p/p uno de los colorantes que se describen en los ejemplos A2 a A11 (0,2 % p/p de los colorantes A12 a A15) en una solución de Plantaren (10 % p/p de Plantacare 200UP (ID: 185971.5) en agua; se ajustó el pH a 9,5 con solución de ácido cítrico al 50 % o solución de monoetanolamina).

Procedimiento de tinción:

Las trenzas de cabello se tiñen de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 15 La solución colorante se aplica directamente al cabello seco, se incuba durante 20 min a temperatura ambiente, y a continuación se aclara con agua corriente (temperatura del agua: 37 °C +/- 1 °C; caudal de agua: 5-6 l/min). A continuación las trenzas se presionan con una toalla de papel y se secan durante una noche a temperatura ambiente en una placa de vidrio.

Solidez al lavado

- 20 Para la determinación de la solidez al lavado se tiñen dos conjuntos de trenzas de cabello en las mismas condiciones. Un conjunto de las trenzas teñidas se lava con un champú comercial (GOLDWELL definition Color & Highlights, champú acondicionador de color) usando aprox. 0,5 g de champú para cada trenza con agua corriente (temperatura del agua: 37 °C +/- 1 °C; caudal: 5-6 l/min).

- 25 Finalmente las trenzas se aclaran con agua corriente, se presionan con una toalla de papel, se peinan y se secan con un secador de pelo o a temperatura ambiente. Este procedimiento se repite 10 veces.

- Se puede determinar espectrofotométricamente la posición de color de las trenzas de cabello teñidas en el sistema coordinado de color CIELAB dando las coordenadas rectangulares L\* (Luminosidad), a\* y b\* o alternativamente en las coordenadas polares L\*, C\* (crominancia) y h (tono) [W. Herbst & K. Hunger en Industrial Organic Pigments, VCH Verlagsgesellschaft, 2ª Ed. 1997, página 50 y referencias en la misma.

- 30 Otra referencia podría ser M.- Bohnert y *col.*, Rechtsmedizin (1998) 8, 207-211].

- Las medidas de reflectividad colorimétrica se realizan con el siguiente espectrofotómetro: "Datacolor Spectraflash SF 450" equipado con una fuente luminosa de xenón filtrada a D65 con una geometría de medida de iluminación difusa y vista de 8°.

- 35 Las medidas de las trenzas de cabello se realizan directamente en la cabeza de medida usando la placa con una apertura (cavidad) de 6,6 mm.

Las medidas se realizan 8 veces y se usan los valores promedio.

Antes de las medidas, se calibró el espectrofotómetro usando un patrón blanco y negro proporcionado por Datacolor.

- A continuación se evalúa la pérdida de color del conjunto de trenzas lavadas con respecto al conjunto de trenzas sin lavar usando la Escala de Grises de acuerdo con: Industrial Organic Pigments de Herbst & Hunger, 2ª ed., página 61, Nr 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Anderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

40

Ej.	Colorante	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	Solidez al lavado Escala de grises	ΔE
B1	A2	rubio	amarillo	buena	bueno	4	9,4
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4	5,4
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	7
B2	A3	rubio	amarillo	buena	bueno	4	7,8
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	2,5
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	10,1

(continuación)

<u>Ej.</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tipo de cabello</u>	<u>Color</u>	<u>Intensidad</u>	<u>Brillo</u>	<u>Solidez al lavado Escala de grises</u>	<u>ΔE</u>
B3	A4	rubio	amarillo	buena	bueno	4	8
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	3,8
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	7,2
B4	A5	rubio	amarillo	buena	bueno	4-5	3,8
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	4,4
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	13
B5	A6	rubio	amarillo	buena	bueno	4-5	4,3
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	2,4
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	7,1
B6	A7	rubio	amarillo	buena	bueno	4	9,4
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	3,1
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	7
B7	A8	rubio	amarillo	buena	bueno	4-5	3,1
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	2,8
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	6,1
B8	A9	rubio	amarillo	buena	bueno	4-5	2,2
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	2,9
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	5,6
B9	A10	rubio	amarillo	buena	bueno	3-4	-
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	-
		decolorado	amarillo	buena	bueno	3-4	-
B10	A11	rubio	amarillo	buena	bueno	4	5,1
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	2,4
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	6,4
B11	A12	rubio	amarillo	buena	bueno	4-5	6,5
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	7,9
		decolorado	amarillo	buena	bueno	3-4	12
B12	A13	rubio	amarillo	buena	bueno	5	3,8
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	5	3,9
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	9,2
		gris 90 %	amarillo	buena	bueno	4	6,8
B13	A14	rubio	amarillo	buena	bueno	5	3,1
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	5	3,3
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	8,9
		gris 90 %	amarillo	buena	bueno	4	9,1

(continuación)

<u>Ej.</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tipo de cabello</u>	<u>Color</u>	<u>Intensidad</u>	<u>Brillo</u>	<u>Solidez al lavado Escala de grises</u>	<u>ΔE</u>
B14	A15	rubio	amarillo	buena	bueno	3-4	13
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5	3,2
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4	15
		gris 90 %	amarillo	buena	bueno	4	7,5
B15	A16	rubio	amarillo	buena	moderado	3	8,8
		rubio medio	amarillo	buena	moderado	4	3,8
		decolorado	amarillo	buena	moderado	3	11,6

**Mezclas de colorantes poliméricos (Ej. B16 - B28)****Ejemplo B16:**

5 Una solución al 0,1 % p/p de amarillo A9, una solución al 2 % p/p de rojo A7 del documento de Patente GB2440219 y una solución de azul A9 del documento de Patente PCT/EP2009/066421 se mezclan en una proporción 3,5, 0,7 y 2,5. La solución de color marrón se aplica al cabello humano.

<u>Ej.</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tipo de cabello</u>	<u>Color</u>	<u>Intensidad</u>	<u>Brillo</u>	<u>Solidez al lavado Escala de grises</u>	<u>ΔE</u>
B29	A9 con rojo y azul	rubio	marrón	buena	bueno	4	7,2
		rubio medio	marrón	buena	bueno	4	6,8
		decolorado	marrón	buena	bueno	4-5	2,7

**Ejemplo B17:**

Una solución al 0,2 % p/p de amarillo A9, y una solución al 0,2 % p/p de rojo A7 del documento de Patente GB2440219 se mezclan en una proporción 1:1. La solución de color naranja se aplica al cabello humano.

<u>Ej.</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tipo de cabello</u>	<u>Color</u>	<u>Intensidad</u>	<u>Brillo</u>	<u>Solidez al lavado Escala de grises</u>	<u>ΔE</u>
B30	A9 con rojo	rubio	rojo	buena	bueno	4	8,1
		rubio medio	rojo	buena	bueno	4-5	4,8
		decolorado	rojo	buena	bueno	4	6,6

10 Una emulsión de colorante, pH = 10,5

<u>INGREDIENTE</u>	<u>% p/p</u>
Mezcla de colorantes que se describen en la tabla 4 y 5	x
Alcohol cetearílico	12,00
Ceteareth-20	4,50
Polisorbato 60	2,30
Estearato de glicerilo SE	2,00
Estearato de sorbitán	0,75

(continuación)

INGREDIENTE	% p/p
Oleth-5	1,25
Triglicérido Caprílico/Cáprico	0,50
EDTA disódico	0,05
Monoetanolamina al 99 %	0,90
Hidróxido de amonio al 29 %	6,60
Cloruro de dihidroxipropil PEG-5 linoleamonio	0,50
Proteína de soja hidrolizada al 20 %	0,50
Fragancia Drom 847 735 - Día en la playa	0,50
Agua desionizada a 70 °C	ad 100,00

se mezcla con 1,5 % en peso de una solución de peróxido de hidrógeno al 9 % y la mezcla se aplica inmediatamente a una trenza de cabello marrón. Después de 30 minutos, la trenza se aclara, se lava con champú, se aclara y se seca. El color de las trenzas teñidas se da en la Tablas 4 y 5.

Tabla 4: Mezclas de colorantes poliméricos.

Comp. de fórmula	Color	Formulación N°:				
		B18	B19	B20	B21	B22
A14	amarillo	0,1	5,0			0,03
A23-EP2007/056945 <sup>2)</sup>	naranja	1,0		0,4	0,07	
A7-EP2007/056945 <sup>2)</sup>	rojo		0,5			0,03
A9-EP2007/056945 <sup>2)</sup>	rojo			0,3		
A15-EP2007/056945 <sup>2)</sup>	rojo				0,01	
A15-WO09/090124 <sup>3)</sup>	azul	1,0				0,03
A20-WO09/090124 <sup>3)</sup>	azul		2,0			
A23-WO09/090124 <sup>3)</sup>	azul			0,1		
A40-WO09/090124 <sup>3)</sup>	azul				0,03	
Contenido total de colorante X		0,3	7,5	0,8	0,11	0,09
Resultado de color en cabello decolorado <sup>1)</sup>		S	M	M	M	M

<sup>1)</sup> S = negro, M = marrón  
<sup>2)</sup> Colorantes poliméricos descritos en el documento de solicitud de Patente N° EP2007/056945.  
<sup>3)</sup> Colorantes poliméricos descritos en el documento de solicitud de Patente N° WO09/090124.

Tabla 5: Mezclas de colorantes poliméricos y colorantes directos.

Comp. de fórmula	Formulación N°:							
	B23	B24	B25	B26	B27	B28	B29	B30
A13		5,0			0,4	2,0	0,5	
Colorante directo								
C.I. Azul Básico 99		2,0		0,2	0,01	1,6	0,1	0,2
C.I. Azul Básico 124	0,1		0,5		1,0			
Rojo Básico 76	0,2			0,2		0,3		
Rojo HC N° 3			0,1			0,1		

(continuación)

Comp. de fórmula	Formulación N°:							
	B23	B24	B25	B26	B27	B28	B29	B30
Rojo HC BN		0,5				0,1		0,1
Marrón Básico 16	0,1				0,5			
Marrón Básico 17	0,1				0,5	2,0		0,5
Contenido total de colorante X	0,5	7,5	0,6	0,4	2,41	0,5	0,3	0,8
Resultado de color en cabello decolorado <sup>1)</sup>	M	M	V	V	M	S	G	M

<sup>1)</sup> S = negro, M = marrón, V = violeta, G = verde

En los siguientes ejemplos la abreviatura RKN es una designación de calidad que indica la pureza de la celulosa; la abreviatura SR (Schopper-Riegler) indica el grado de refinado.

**Ejemplo 31:**

- 5 Se mezclan 50 partes sulfito de haya decolorado químicamente con 50 partes de RKN 15 decolorado (grado de refinado 22 GRA SR) y 2 partes de colorante de acuerdo con Ejemplo A4 en agua (pH 6, dureza del agua 10 GRA de dureza Alemana, temperatura 20 GRA y relación de licor 40:1). Después de agitar durante 15 minutos, se producen hojas de papel en un procesador de hojas Frank.

- 10 El papel se tiñó con una tonalidad amarilla muy intensa. El efluente es completamente incoloro. Se obtiene un grado de agotamiento prácticamente de un 100 por ciento. Las propiedades de solidez a la luz y al procesamiento en húmedo son excelentes.

**Ejemplo 32:**

- 15 Se produce una banda de papel compuesta por pulpa decolorada de sulfito de haya (22 GRA SR) en una máquina de fabricación de papel de laboratorio de operación continua. Se dosifica de forma continua una solución acuosa de colorante de acuerdo con el Ejemplo A7 en la pulpa de baja densidad 10 segundos corriente arriba de la caja de la cabeza, con turbulencia vigorosa (0,5 por ciento de tinción, relación de licor 400:1, dureza del agua 10 GRA de dureza Alemana, pH 6, temperatura 20 GRA). Se forma una coloración amarilla intensa de intensidad media en la banda de papel. El efluente es completamente incoloro.

**Ejemplo 33:**

- 20 Se tiñen 10 partes de tejido de algodón (decolorado, algodón mercerizado) en una máquina de laboratorio de tinción de haz en 200 partes de un licor (dureza del agua 10 GRA de dureza Alemana, pH 4, licor de colorante circulando tres veces por minuto) que contiene 0,05 partes de colorante de acuerdo con el Ejemplo A4. La temperatura se eleva en el curso de 60 minutos de 20 GRA a 100 GRA y a continuación se mantiene constante durante 15 minutos.
- 25 El licor de colorante se agota completamente. En el tejido de algodón se forma una coloración amarilla intensa que se distingue por una buena solidez a la luz y una muy buena solidez al procesamiento en húmedo.
- Un tejido textil compuesto de (viscosa) regenerada se tiñe mediante el mismo procedimiento. También se obtiene en este material una tinción amarilla intensa que tiene una buena solidez a la luz y una muy buena solidez al procesamiento en húmedo por medio del colorante del Ejemplo A4.

**Ejemplo 34 de un tinte de madera que contiene simplemente disolvente:**

- 30 3,0 partes en peso del colorante de hidrazona A15  
40,0 partes en peso de alcohol etílico,  
40,0 partes en peso de 1-metoxi-2-propanol y  
17,0 partes en peso de isopropanol

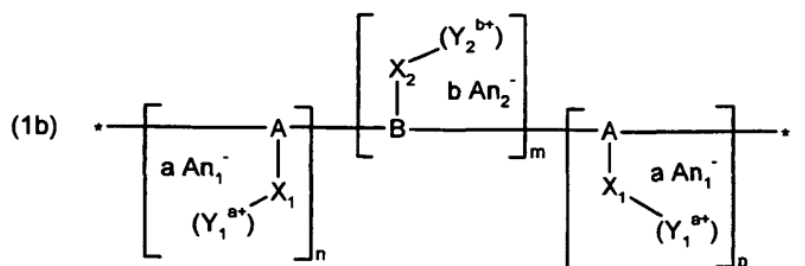
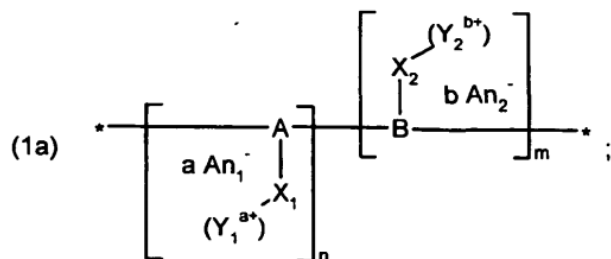
**Ejemplo 35 de un tinte acuoso de madera:**

- 35 3,0 partes en peso de colorante de hidrazona A7 se disuelven en 100,0 ml de agua que contiene un 0,05 por ciento en peso de Invadín LU (un agente humectante).

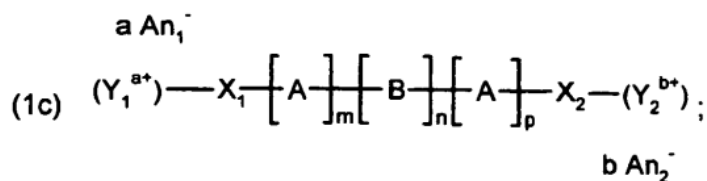
Los tintes de madera obtenidos de acuerdo con los Ejemplos anteriores se aplican por medio de un cepillo a una pieza de 5,5 cm de madera de fresno 10 veces. La pieza coloreada de madera se seca al aire durante 12 horas.

REIVINDICACIONES

1. Colorante polimérico de fórmula



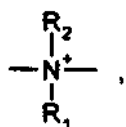
o



5

en las que

A y B, representan independientemente el uno del otro un esqueleto de polímero;  
 X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un grupo de unión seleccionado entre -S-, -S-S-, -N-, -N=, -N(R<sub>5</sub>)-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-5</sub>-, -C(O)-, -C(O)O-, -OCO-,



10

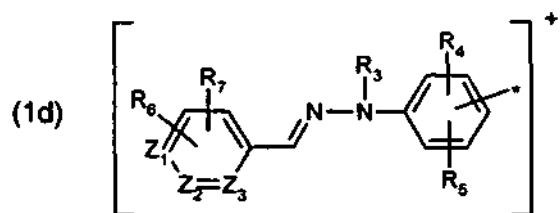
-CON(R<sub>1</sub>)-, -C(NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(R<sub>1</sub>)NC(O)-, -C(S)R<sub>1</sub>-; que pueden estar interrumpidos y/o terminados en uno o ambos extremos con uno o más de un -alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>- o -alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-; o un radical divalente (heterocíclico) aromático o no aromático, condensado o no condensado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo; un radical divalente aromático o no aromático, condensado o no condensado, saturado o insaturado que comprende al menos un heteroátomo, que está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (arileno C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), hidroxilo o halógeno;

15

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> interrumpido o no interrumpido, monocíclico o policíclico, de cadena lineal o ramificado, sin sustituir o sustituido; alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; o alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>);

20

Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un residuo de un colorante orgánico seleccionado entre colorantes de hidrazona de fórmula



en la que

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub>, son independientemente los unos de los otros -CR<sub>8</sub>- o -NR<sub>9</sub><sup>+</sup>;

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son independientemente los unos de los otros hidrógeno; hidroxi; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; hidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; -NO<sub>2</sub>; -Cl; -Br; -COOH; -SO<sub>3</sub>H; -CN; NH<sub>2</sub>; o CH<sub>3</sub>-CO-NH-;

An<sub>1</sub>, An<sub>2</sub> y An<sub>3</sub>, son independientemente los unos de los otros un anión;

a y b son independientemente el uno del otro un número de 1 a 3;

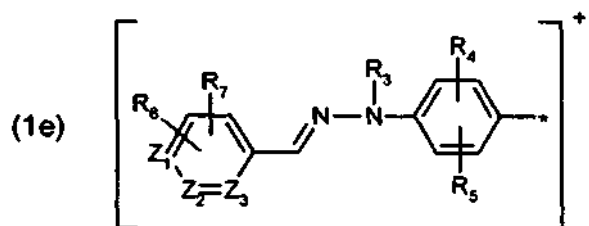
m es un número de 0 a 5.000;

n es un número de 0 a 5.000; y

p es un número de 1 a 5.000;

en la que la suma de m + n + p ≥ 3.

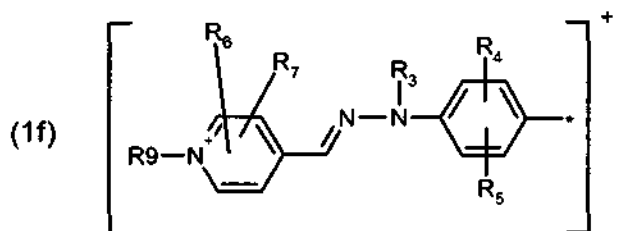
2. Colorante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> corresponden a la fórmula



en la que

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub>, R, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> se definen como en la reivindicación 1.

3. Colorante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> corresponden a la fórmula



4. Colorante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> tienen el mismo significado.

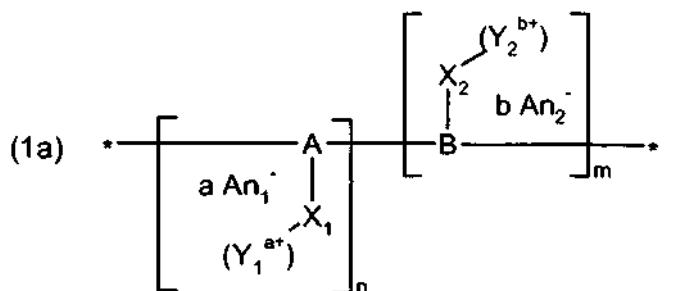
5. Colorante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un grupo de unión seleccionado entre -SO<sub>2</sub>- y -C(O)-.

6. Colorante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que

A y B, están seleccionados independientemente el uno del otro entre polietilenimina, polipropilenimina, polivinilamina; polivinilimina; polisiloxano; poliestireno, polivinilimidazol, polivinilpiridina, copolímeros de vinilimidazol o vinilpiridina y vinilpirrolidona, copolímeros de DADMAC/DAA, polieteraminas, alcohol polivinílico, poliacrilato, polimetacrilato; poliuretanos derivados, por una parte, de poliéteres, poliésteres o polibutadienos terminados en hidroxilo y, por otra parte, de poliisocianatos alifáticos o aromáticos, así como precursores de los mismos; poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas; polisacárido, almidón, celulosa, lignina; y copolímeros y mezclas de los polímeros mencionados.

7. Colorante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el peso molecular del colorante polimérico es de 400 a 50.000.

8. Colorante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los colorantes corresponden a la fórmula



en la que

- 5 A y B, representan independientemente el uno del otro un esqueleto de polímero;  
 X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un grupo de unión seleccionado entre -SO<sub>2</sub>- y -C(O)-;  
 Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un radical de fórmula (1f);  
 a y b son independientemente el uno del otro un número de 1 a 3;  
 m es un número de 0 a 5.000;  
 10 n es un número de 0 a 5.000; y

en la que la suma de m + n ≥ 2,

9. Composición que comprende al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) o (1c) como se define en la reivindicación 1.

10. Composición de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende además al menos un colorante directo y/o un agente oxidativo individual adicional.

11. Composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 en forma de un champú, un acondicionador, un gel o una emulsión.

12. Procedimiento de tinción de un material orgánico, que comprende tratar el material orgánico con al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) o (1c) de acuerdo con la reivindicación 1, o una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende tratar el material orgánico con al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) o (1c) como se define en la reivindicación 1 y un agente oxidativo y, opcionalmente, un colorante directo adicional.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, que comprende tratar el material orgánico con al menos un compuesto de fórmula (1a), (1b) o (1c) como se define en la reivindicación 1 y al menos un colorante oxidativo individual, o tratar el material orgánico con un colorante de fórmula (1a), (1b) o (1c) como se define en la reivindicación 1 y al menos un colorante oxidativo individual y un agente oxidativo.

15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 en el que el material orgánico es cabello humano.

16. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el material orgánico es lana, cuero, textiles, papel o madera.