

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 511**

51 Int. Cl.:

**C09B 69/10** (2006.01)

**A61K 8/72** (2006.01)

**A61Q 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2009 E 09702426 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2235115**

54 Título: **Colorantes capilares poliméricos**

30 Prioridad:

**17.01.2008 EP 08150363**

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:

**MARQUAIS-BIENEWALD, SOPHIE;  
CREMER, CHRISTIAN;  
WALLQUIST, OLOF y  
FRÖHLING, BEATE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 436 511 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 un procedimiento de tinción de cabello con colorantes poliméricos específicos.

5 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

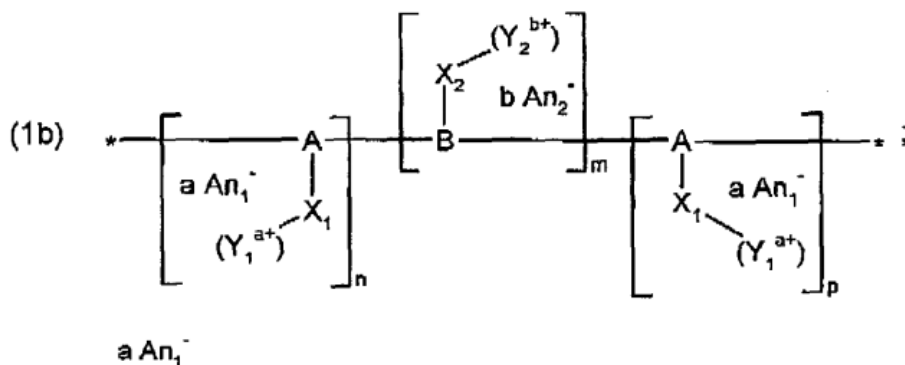
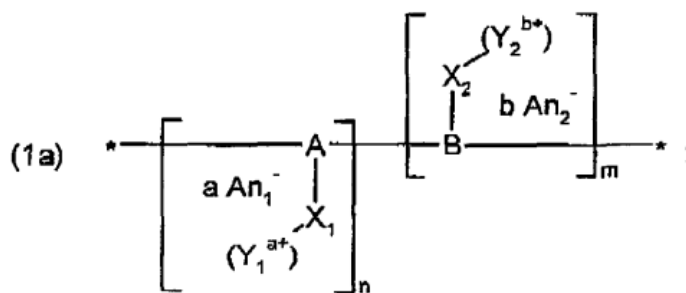
Se han desvelado numerosos colorantes poliméricos catiónicos para su uso como colorante para el cabello humano, por ejemplo en los documentos de Patente US 4.228.259, US 4.182.612 o FR 2 456 764. Estas referencias enseñan que el resto de polímero tiene la carga catiónica.

10 Los documentos de Patente US6306182 y DE 1492063 enseña la unión de colorantes catiónicos esqueletos poliméricos neutros. Estos compuestos se aplican a composiciones de colorante capilar.

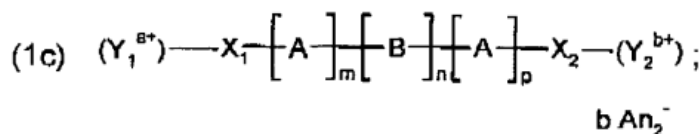
Se conocen bien en el campo de los colorantes poliméricos, a partir de R.S. ASQUITH y col. JSDC (1977) 114-125 y el documento de Patente EP 0342052, elementos heterocíclicos con puente, en particular dirradicales de triazina.

15 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 un procedimiento de tinción de cabello, que comprende tratar el cabello con al menos un colorante de fórmula



o



20

en las que

A y B,  
X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>

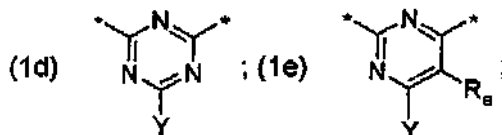
representan independientemente el uno del otro un esqueleto de polímero;  
son independientemente el uno del otro un radical divalente de fórmula (1a)

-(T)<sub>t</sub> (Z)-,

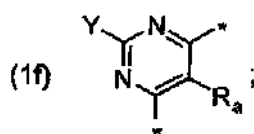
en la que

T es -alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; -alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>; -C(O)-; -(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)O-; -OC(O)-; -N(R<sub>1</sub>)-; -CON(R<sub>1</sub>)-; -(R<sub>1</sub>)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)<sub>2</sub>-; -S(O)<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>)-; o -N<sup>+</sup>(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-;

Z es un dirradical de fórmula



o



10 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; o arilamino C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>;

R<sub>a</sub> es hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-amino;

Y es R<sub>a</sub>; Y<sub>1</sub><sup>at</sup>; o Y<sub>2</sub><sup>bt</sup>;

t es 0 o 1;

15 Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un residuo de un colorante orgánico; o hidrógeno; en la que al menos uno de Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> es un residuo de un colorante orgánico;

An<sub>1</sub>, An<sub>2</sub> y An<sub>3</sub>, son independientemente el uno del otro un anión;

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

20 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.

25 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.

Alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> es por ejemplo alilo, metalilo, isopropeniilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dieniilo, 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.

30 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'-tetrametil-tetrametileno, 2-etilhexametileno, nonametileno, decametileno, tridecametileno, tetradecametileno, pentadecametileno, hexadecametileno, heptadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno o eicosametileno.

35 En las fórmulas (1a), (1b) y (1c) preferentemente

Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> están seleccionados independientemente el uno del otro entre el grupo de colorantes de antraquinona, acridina, azo, azamitino, hidrazometino, trifenilmetano, benzodifuranona, cumarina, dicetopirrolpirrol, dioxazina, difenilmetano, formazano, indofenol indigoide, naftalimida, naftoquinona, nitroarilo, merocianina, metino oxazina, perinona, perileno, pirenoquinona, ftalocianina, fenazina, quinonaimina, quinacridona, quinoftalona, estililo, estilbeno, xanteno, tiazina y tioxanteno.

40 Más preferentemente, Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> están seleccionados independientemente el uno del otro entre colorantes azo, azometino, hidrazometino, antraquinona, merocianina, metino y estililo.

Más preferentemente Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> tienen el mismo significado.

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

45 A y B, están seleccionados independientemente el uno del otro entre polietilenimina, polipropilenimina,

5 polivinilamina; polivinilimina; polisiloxano; poliestireno, polivinilimidazol, polivinilpiridina, poliDADMAC, 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.

10 Ejemplos de polímeros de monoolefinas y diolefinas son polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que ocasionalmente puede estar reticulado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y peso molecular ultraalto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE) .

15 Las poliolefinas, es decir los polímeros de las monoolefinas que se ha mostrado como ejemplos en el párrafo precedente, preferentemente polietileno y polipropileno, se pueden tratar mediante diferentes, y especialmente mediante los siguientes, procedimientos:

- a) polimerización radicalaria (normalmente a presión elevada y a temperatura elevada).
- b) polimerización catalítica usando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la tabla periódica. Estos metales tienen habitualmente uno o más de un ligando, habitualmente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden presentar coordinación  $\pi$  o  $\sigma$ . Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, habitualmente sobre cloruro de magnesio, cloruro de titanio(III), alúmina u óxido de silicio activados. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores se pueden usar por sí mismos en la polimerización o se pueden usar activadores adicionales, habitualmente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquioxanos metálicos, siendo dichos elementos metálicos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la tabla periódica. Los activadores se puede modificar convenientemente con grupos adicionales éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas de catalizador se denominan habitualmente Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metaloceno o cocatalizadores de sitio único (SSC).

30 Mezclas de los polímeros mencionados anteriormente son, por ejemplo, mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

35 Ejemplos de copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo son copolímeros de etileno/propileno, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y mezclas del mismo con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo, etileno/norborneno como COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, en los que la 1-olefina se genera *in-situ*; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/aquilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros entre sí y con los polímeros que se han mencionado anteriormente, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros alternantes o aleatorios de polialquileno/monóxido de carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

45 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.

50 Ejemplos de homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno son  $\alpha$ -metilestireno, todos los isómeros del vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros del etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno, y vinil antraceno, y las mezclas de los mismos. Los homopolímeros y copolímeros 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.

55 Ejemplos de copolímeros que incluyen los monómeros aromáticos de vinilo mencionados anteriormente y comonómeros seleccionados entre etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidias, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y mezclas de los mismos son, por ejemplo, estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo, estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/

acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia al impacto de copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros en bloque de estireno tales como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

- 5 Los polímeros aromáticos hidrogenados derivan de la hidrogenación de los polímeros que se han mencionado anteriormente, que incluyen especialmente policiclohexileno (PCHE) preparado por hidrogenación de poliestireno atáctico, denominado a menudo polivinilciclohexano (PVCH).

Los homopolímeros y copolímeros 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.

10 Ejemplos de copolímeros de injerto de monómeros aromáticos de vinilo son estireno o  $\alpha$ -metilestireno, por ejemplo, estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y acrilatos o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo sobre acrilatos de polialquilo o metacrilatos de polialquilo, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como las mezclas de los mismos con los copolímeros listados en 6), por ejemplo las mezclas de copolímeros conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

20 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 epiclohidrina, 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.

25 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.

30 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 alcoxialquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.

35 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.

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

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

45 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-xilendiamina 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).

50 Ejemplos de poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas son tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilciclohexano, naftalato de polialquileno (PAN) y polihidroxibenzoatos, así como copoliésteres en bloque derivados de poliésteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

55 Ejemplos de polímeros reticulados derivados por una parte de aldehídos y por otra parte de fenoles, ureas y melaminas son resinas de fenol/formaldehído, resinas de urea/formaldehído y resinas de melamina/formaldehído.

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.

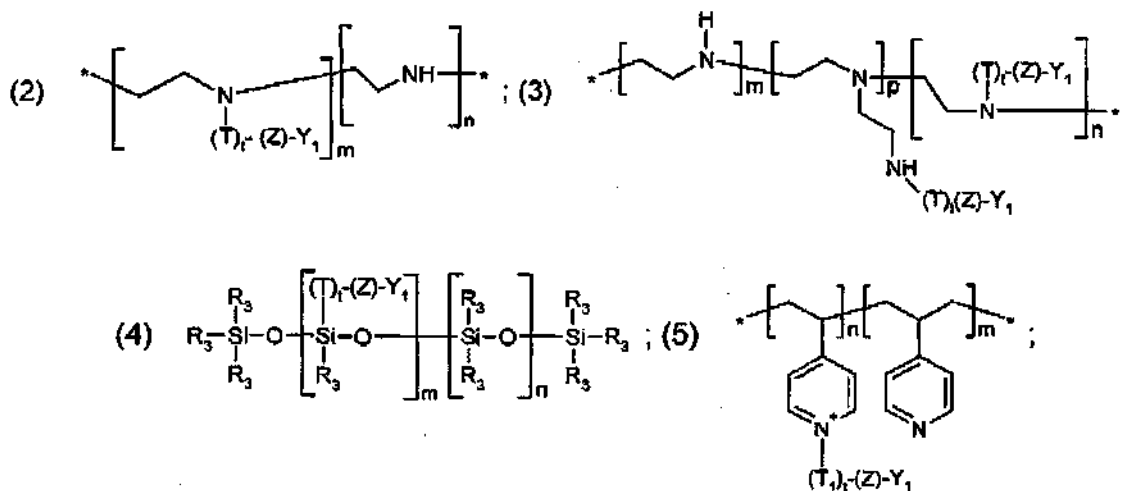
5 Ejemplos de mezclas de los polímeros mencionados anteriormente (polimezclas) son PP/EPDM, Poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVCIMBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PAIHDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

10 Preferentemente tanto el esqueleto de polímero (A y B) como el residuo de colorante orgánico (Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub>) 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.

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

15 "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<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, 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.

Los más preferentes son los colorantes poliméricos de fórmula



y en las que

20 T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub>, son independientemente el uno del otro -alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; -alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>; -C(O)-; -(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)O-; -OC(O)-; -N(R<sub>1</sub>)-; -CON(R<sub>1</sub>)-; -(R<sub>1</sub>)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)<sub>2</sub>-; -S(O)<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>)-; o -N<sup>+</sup>(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-.

R<sub>3</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; y T, Z, Y<sub>1</sub>, m, n, p y t se definen como en la reivindicación 1.

25 Los colorantes de fórmula (1a), (1b) o (1c) se usan para la tinción de cabello. También se puede colorear cabello animal con estos colorantes capilares.

Las tinciones obtenidas 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:

- 30 - 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.

35 Por lo tanto, los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) 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.

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).

- 5 Los colorantes capilares poliméricos 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 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.

- 15 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.

- 20 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 otros colorantes directos que se mencionan en el mismo.

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.

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

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

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.

- 30 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.

- 35 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;

- 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,
- 40 - con colorantes de tetraazapentametino como se describe en los documentos de Patente WO 07071684 y WO 07071686,
- 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,
- 45 - 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,
- 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
- 50 - con polímeros conductores como se describe en los documentos de Patente US 20050050650, US 7217295.

Preferentemente los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) se incorporan en la composición para la tinción de cabello, 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 el cabello humano, en diferentes formas técnicas.

5 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 al cabello en una cantidad de 50 a 100 g.

10 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.

15 Formulaciones cosméticas de cuidado capilar adecuadas son preparaciones de tratamiento capilar, por ejemplo, preparaciones de lavado capilar en la forma de champús 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, 20 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.

25 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). 30 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.

35 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.

40 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.

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.

45 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.

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.

50 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.

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 dimetilalilamonio,



5 copolímeros de dietil-sulfato-cuaternarizado metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolinio; 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 anticasca, sustancias para el ajuste del valor de pH, pantenol, ácido pantoténico, alantoína, 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.

10 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.

El procedimiento para la tinción de acuerdo con la presente invención comprende

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

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.

20 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.

25 Es además preferente un procedimiento de tinción de cabello que comprende tratar el cabello con al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c), una base y un agente oxidante.

Una realización preferente para la tinción de cabello con un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c) y un agente oxidante, comprende

- 30 a<sub>1</sub>) tratar el cabello con el agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c),  
b<sub>1</sub>) tratar el cabello 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 el cabello con una composición libre de agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c);  
35 b<sub>2</sub>) tratar el cabello con un agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c),

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.

40 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.

45 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.

50 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.

- 5 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.

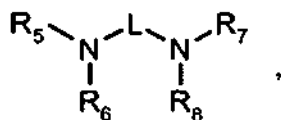
Son agentes oxidantes preferentes adicionales

- 10 - 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,  
 - 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  
 15 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.

- 20 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.

- 25 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



en la que

- 30 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>).

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.

- 35 Un procedimiento preferente de aplicación de las formulaciones que comprenden los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) en el cabello, 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.

Generalmente el cabello se aclara después del tratamiento con la solución de tinción y/o la solución de ondulación permanente.

Un procedimiento preferente más de tinción capilar con colorantes oxidativos, comprende

- 40 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 el cabello con la mezcla que se ha preparado en la etapa a.

- 45 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.

Además, es preferente un procedimiento de tinción capilar con los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) con compuestos autooxidables y opcionalmente colorantes adicionales.

El procedimiento comprende

- 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 el cabello con la mezcla preparada en la etapa a.

5 Además, es preferente un procedimiento para la tinción capilar con los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) y compuestos diazotados protegidos, que comprende,

- a. tratar el cabello 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
- 10 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 al menos en una etapa a. o b. esté presente al menos un colorante de fórmula (1a), (1b) y (1c).

15 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.

"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, amoníaco o hidróxido sódico.

20 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.

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

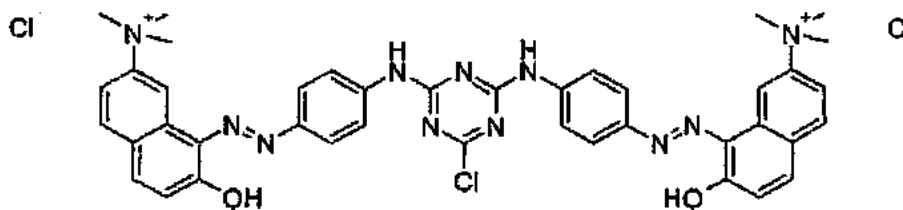
25 La proporción de la cantidad de composición de tinción alcalina aplicada en la primera etapa con respecto a la de la composición de tinción ácida aplicada en la segunda etapa es preferentemente de aproximadamente 1:3 a 3:1, especialmente de aproximadamente 1:1.

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.

30 Además, es preferente un procedimiento para la tinción capilar con los colorantes de fórmula (1a), (1b) y (1c) y al menos un colorante ácido.

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.

35 **Ejemplos de preparación**



**Colorante A**

El Colorante A se prepara de acuerdo con el documento de Patente FR 2 873 369-A1.

**Ejemplo A1:**

Se disuelven 0,102 g de polietilenimina Aldrich CAS [29320-38-5], ref. 468533, Mn = 423, (2,42 mmol por N) en 2 ml

de agua. Se añaden 0,2 g de Colorante A (0,2 mmol) y la mezcla de reacción se agita a 90 °C durante 3 días.

Después de enfriar, la mezcla de reacción se diluye con agua y se lava 3 veces con diclorometano.

La fase acuosa se evapora hasta sequedad proporcionando 0,25 g de un polvo de color negro.

**Ejemplo A2:**

- 5 Se disuelven 0,334 g de polietilenimina Aldrich CAS [25987-06-8], ref. 408700,  $M_n = 1800$ , al 50 % en agua (3, 98 mmol por N) en 2 ml de agua.

Se añaden 0,2 g de Colorante A (0,2 mmol) y la mezcla de reacción se agita a 90 °C durante 3 días. Después de enfriar la mezcla de reacción se diluye con agua y se lava 3 veces con diclorometano. La fase acuosa se evapora hasta sequedad proporcionando 0,33 g de un polvo de color negro.

- 10 Se prepararon colorantes poliméricos adicionales de una forma similar a partir de los siguientes constituyentes de colorante que se describen en el documento de Patente EP 714954 y polietilenimina con un  $M_n$  promedio de 600 (Aldrich). Las condiciones de reacción se dan en la Tabla 1.

Los productos se aíslan de la mezcla de reacción por evaporación del disolvente.

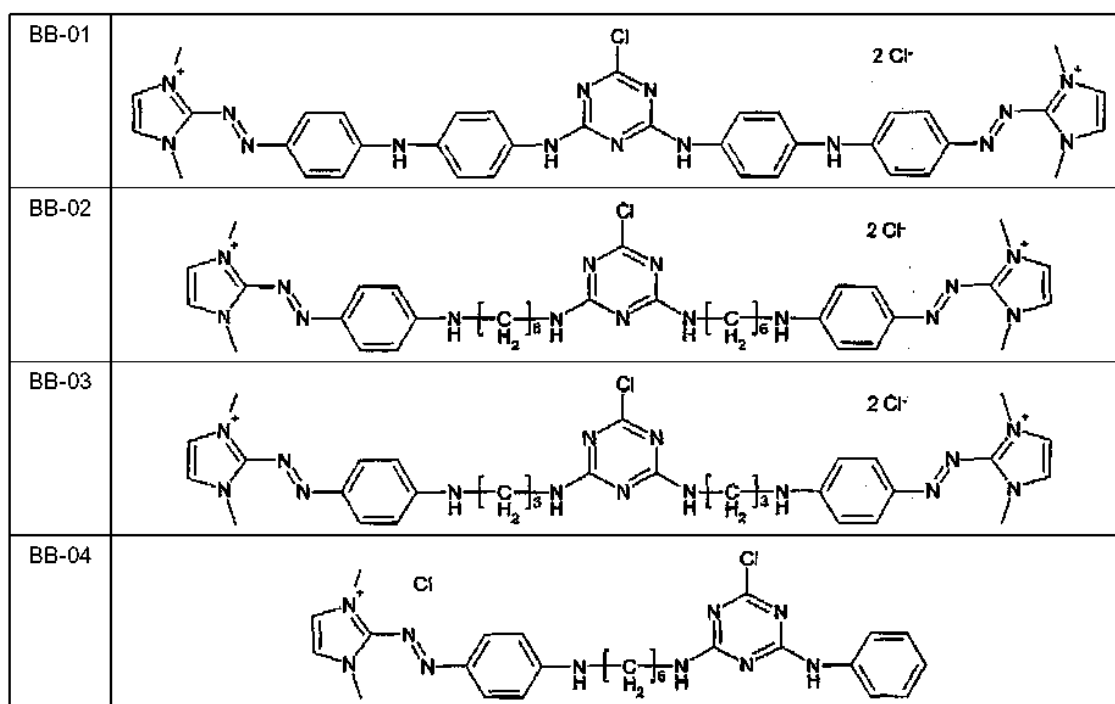
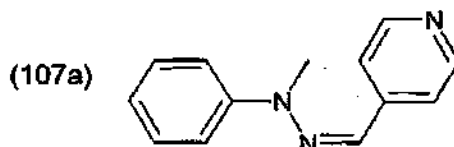


Tabla 1: Condiciones de reacción para la preparación de de Colorantes poliméricos a partir de constituyentes de colorante que se describen en el documento de Patente EP 0 757 083

Ej.	Cantidad de polímero	Constituyente usado	Cantidad de colorante	Disolvente	T [°C]	Tiempo	Rendimiento	Color del producto
A3	0,30 g	BB-01	1,0 g	agua desionizada 15 ml	90 °C	5 h	1,1 g	violeta
A4	0,29 g	BB-02	0,9 g	agua desionizada 15 ml	90 °C	5 h	1,0 g	rojo
A5	0,32 g	BB-03	1,5 g	agua desionizada 15 ml	70 °C	5 h	1,8 g	rojo

(continuación)

Ej.	Cantidad de polímero	Constituyente usado	Cantidad de colorante	Disolvente	T [°C]	Tiempo	Rendimiento	Color del producto
A6	0,30 g	BB-04	1,3 g	agua desionizada 30 ml	80 °C	5 h	1,6 g	rojo

**Ejemplo A7:**

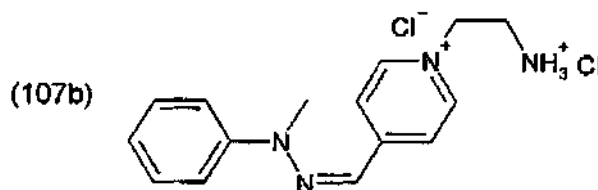
5 Etapa 1: Una mezcla de 50,05 g de compuesto de hidrazona de fórmula (107) (descrito en el documento de Patente WO 07/025889, Ej. 6a) y 27,47 g cloruro de 2-cloroetilamonio en 300 ml de n-butanol se agita durante 20 h a 115 °C.

La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y el producto precipitado se separa por filtración.

La torta de filtro se agita a reflujo en n-butanol, se filtra y se seca para obtener 35,31 g del compuesto de fórmula (107b).

LC-MS (ES+): m/z 255 (M+).

10 RMN <sup>13</sup>C (metanol-d<sub>4</sub>): δ [ppm] 153,542, 146,237, 143,574, 129,818, 125,715, 124,351, 122,814, 117,220, 56,509, 39,417, 34,721.



Etapa 2: Una solución de 2,5 g de compuesto (107b) en 180 ml de agua se ajusta a pH 7,55 con hidróxido sódico.

15 A continuación se añade gota a gota una solución de 0,6 ml de cloruro de bromoacetilo en 2 ml de acetona a -3 °C. Durante la tradición se mantiene un pH de 7-8 mediante la adición de hidróxido sódico.

Cuando el pH permanece constante se añaden 0,41 g polietilenimina (M<sub>n</sub> promedio 423; Aldrich) y la mezcla de reacción se deja calentar a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción se agita durante 4 días y el pH se mantiene a 7-8.

20 A continuación se evapora el disolvente, el residuo se disuelve en metanol y se añaden 0,347 g de ácido clorhídrico conc.

El disolvente se evapora para obtener 0,74 g de un aceite de color naranja, que se usa para tinción capilar.

**Ejemplo A8:**

Etapa 1: Una mezcla de 0,5 g de compuesto (107a) y 2,42 ml de 1,3-dibromopropano en 10 ml de metiletilcetona se agita a reflujo durante 2 h.

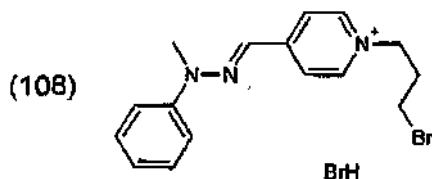
25 A continuación se recoge el precipitado por filtración y se lava con metiletilcetona.

El producto en bruto se agita en etanol y la parte insoluble se retira por filtración y se descarta. El disolvente se retira completamente del filtrado por evaporación para obtener 0,65 g de un aceite de color amarillo de fórmula (108).

LC-MS (ES+): m/z 332, 334 (1:1).

RMN <sup>13</sup>C (metanol-d<sub>4</sub>): δ [ppm] 154,620, 147,926, 144,955, 130,399, 126,383, 125,180, 123,441, 118,489, 59,773,

58,350, 35,633, 34,540, 29,406, 18,408.



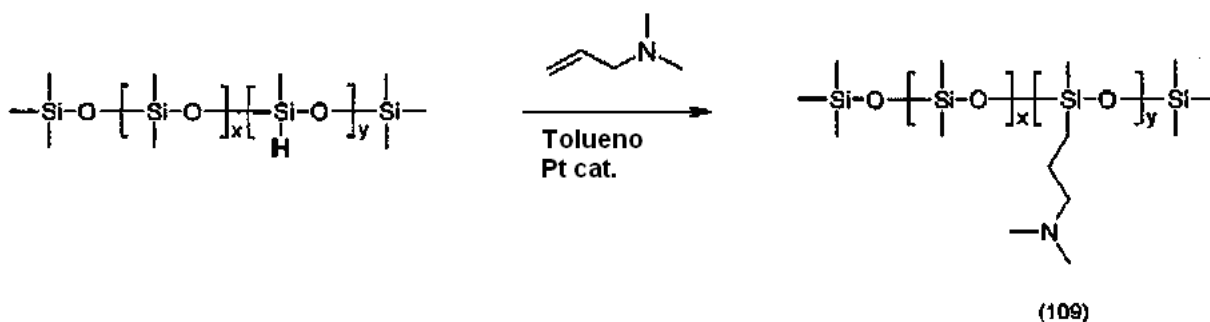
5 Etapa 2: Una mezcla de 1,855 g de poli-(2-dimetilaminoetil)-acrilato (preparado mediante el procedimiento que se describe en los documentos de Patente EP1275689 y DE19909767; el número promedio de unidades de repetición es 31) y 0,499 g de compuesto (108) en 16 ml de isopropanol se agita durante 18 h a 80 °C.

A continuación se añaden 1,06 g de ácido clorhídrico (37 %) a temperatura ambiente.

El precipitado se aísla por filtración, se lava con isopropanol y se seca a presión reducida para obtener 2,36 g de un polímero de color amarillo que se usa para tinción capilar.

10 RMN <sup>1</sup>H (metanol-d<sub>4</sub>): δ [ppm] 8,913 (a), 8,186 (a), 7,731 (a), 7,552 (a), 7,417 (a), 7,309 (a), 7,232 (a), 7,161 (a), 4,725 (a), 4,520 (a), 3,987 (a), 3,853 (a), 3,608 (a), 3,396 (a), 3,359 (a), 3,033 (a), 2,662 (a), 2,158 (a), 1,938 (a), 1,757 (a).

**Ejemplo A9:**

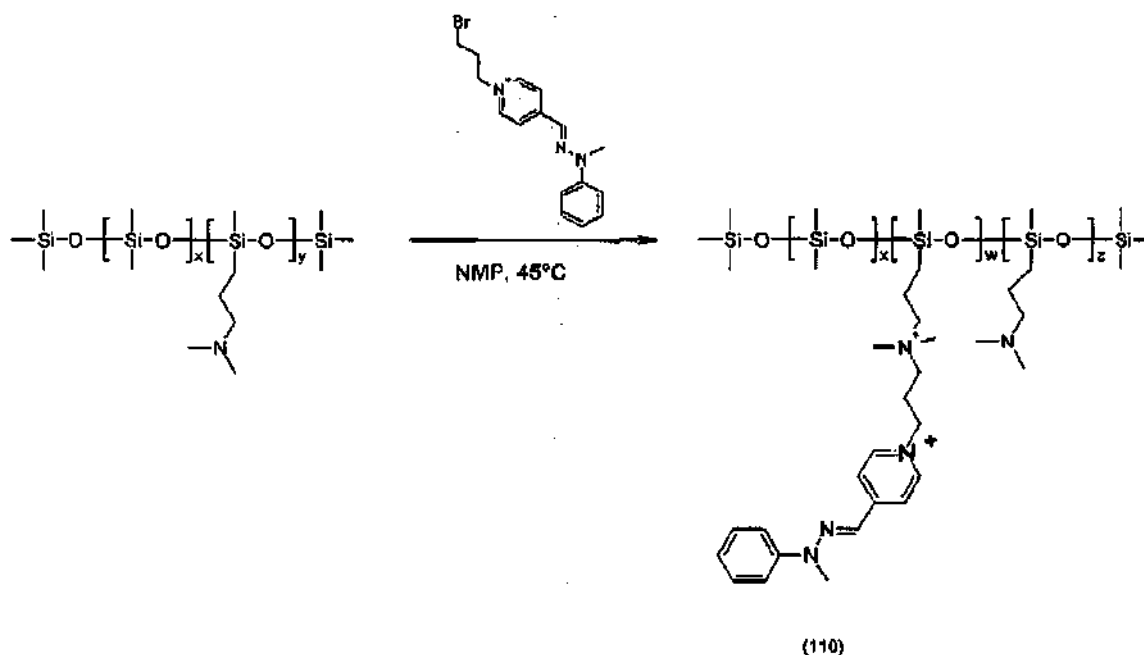


Gelest HMS 301; PM 1900-2000; 25-30 % en moles de SiH

15 A una solución de 10 ml de copolímero de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano [68037- 59- 2] (Gelest HMS 301; PM 1900-2000, 25-30 % en moles de SiH, d = 0,98; 40 mmol eq.) en 35 ml de tolueno se añaden 5,68 ml de N,N-dimetilalilamina (48 mmol) y 200 µl de complejo de platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano en xileno [68478-92-2] .

La mezcla de reacción se agita durante 2 días a 55 °C y a continuación se evapora hasta sequedad para obtener 14,647 g del polímero de fórmula (109).

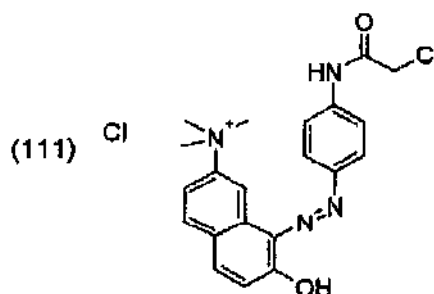
20

**Ejemplo A10:**

Se toman 1650 mg de polisiloxano A-9 (5 meq. N) en 5 ml NMP y se hacen reaccionar con 0,518 g del colorante de fórmula (108) (1,2 mmol) durante 14 días a 45 °C.

- 5 La evolución de la reacción se monitoriza por TLC.

La solución de NMP se usa sin tratamiento adicional para el ensayo de coloración.

**Ejemplo A11:**

- 10 Una suspensión de 1,14 g de marrón básico 16 (4 mmol) en 1 ml acetonilo se enfría a 0 °C y se añaden 0,687 g cloruro de cloroacetilo (6 mmol) gota a gota durante 10 min a la mezcla de reacción. A continuación se añaden 12 ml de diclorometano para mejorar la solubilidad.

Después de agitar a temperatura ambiente durante 19 h se añade una cantidad adicional de 0,92 g de cloruro de cloroacetilo (8 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a 40 °C durante 1,5 h.

Después de enfriar, la mezcla se diluye con 40 ml de acetona.

- 15 Precipita un sólido, se retira por filtración, se lava con acetona y se seca proporcionando 1,24 g (71 %) de un polvo de color marrón pálido de fórmula (111).

MS (ES+): m/z 397, UV/VIS (metanol):  $\lambda_{\text{max}}$  475 nm. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 15,25 (s, 1H), 11,0 (s, 1H), 8,9 (s, 1 H), 8,2-8,0 (m, 5H), 7,85 (d, 2H), 7,25 (d, 2H), 4,3 (s, 2H), 3,7 (s, 9H).

**Ejemplo A12:**

- 20 Se añaden 0,150 g de compuesto de fórmula (111) (0,346 mmol), 0,037 g de trietilamina (0,36 mmol) y 0,011 g de yoduro potásico (0,069 mmol) a una suspensión de 0,045 g de Poliamina B (Akzo Nobel) (1,05 meq.N) en 3 ml de

acetonitrilo/metanol (1/2).

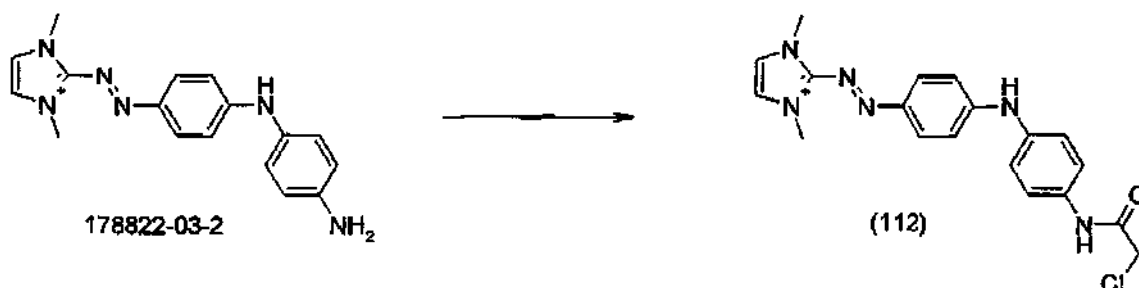
La mezcla de reacción se agita a 40 °C durante 30 h y a 55 °C durante 23 h.

Después de enfriar, la mezcla de reacción se diluye con 7,5 ml de acetato de etilo y se lava dos veces con acetato de etilo.

- 5 Se toma el sólido en 12 ml de cloroformo y 12 ml de diclorometano, a continuación se filtra de nuevo, se lava con diclorometano y se seca al vacío para obtener después de secado 0,1 g (67 %) de un polvo de color marrón pálido.

RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O): δ [ppm] 8,5-5,7 (a, 9H), 4,2-2,5 (a, 26H).

#### Ejemplo A13:



- 10 Se solubilizan 0,206 g de [178822-03-2] (0,6 mmol), preparado como se describe en el documento de Patente EP 1 219683, en 2 ml de acetonitrilo.

Se añade gota a gota una solución de 0,075 g de cloruro de cloroacetilo (0,66 mmol) y la mezcla de reacción se agita temperatura ambiente durante 20 h y a continuación se evapora hasta sequedad.

- 15 El sólido se solubiliza en una mezcla de acetato de etilo, diclorometano y acetonitrilo (5/15/5 vol) y se añade tolueno (75 vol) para precipitar el producto que se filtra y se lava con tolueno.

Después de secar al vacío, se obtienen 51 g de un polvo de color violeta oscuro (99 % de rendimiento).

MS (ES+): m/z 383, RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] 10,6 (s, 1H), 9,95 (s, 1H), 7,9 (s, 2H), 7,75 (s, 2H), 7,65 (s, 2H), 7,3 (s, 2H), 7,15 (s, 2H), 4,25 (s, 2H), 3,95 (s, 6H).

#### Ejemplo A14:

- 20 Se hacen reaccionar 0,047 g de Poliamina B (Akzo Nobel) (1,08 mmol N) y 0,15 g del cloruro de fórmula (112) (0,358 mmol) en 2 ml de metanol a 55 °C durante 30 h.

Después de enfriar se añade acetona y el polímero precipita. Se filtra y se lava con acetona proporcionando después de secado 120 mg de un polvo de color violeta oscuro (66 %).

RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O): δ [ppm] 8,2-6,5 (a, 10H), 4,2-2 (a, 12H).

#### 25 B. Ejemplos de aplicación:

Para los ejemplos de aplicación se usan 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),
- 30 - 1 trenza de cabello decolorado (UNA-Europ. nature hair, Color rubio blanco decolorado de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Alemania).

#### Solidez al lavado

- 35 Para determinar 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).



## ES 2 436 511 T3

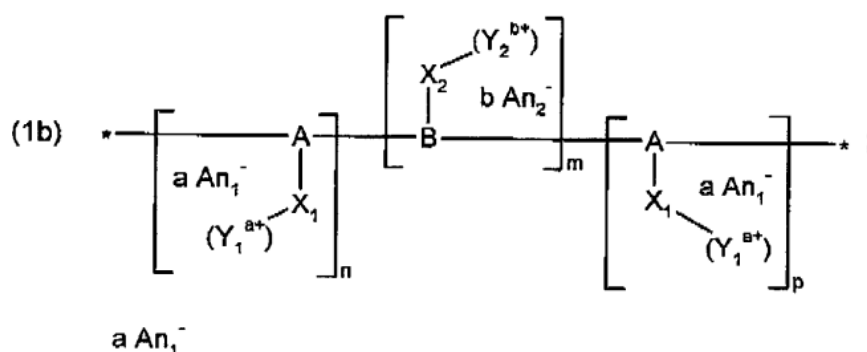
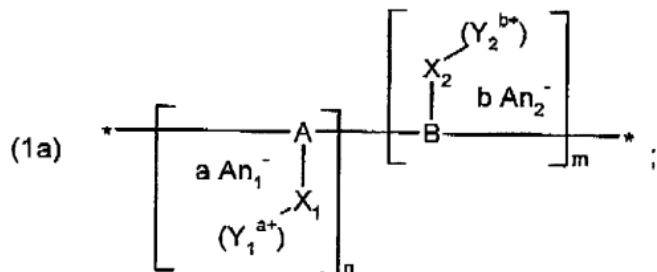
Finalmente las trenzas se aclaran con agua corriente, se presionan con una toalla de papel, se peinan y se secan con un secador de pelo o a temperatura ambiente. Este procedimiento se repitió 10 veces.

5 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 Änderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

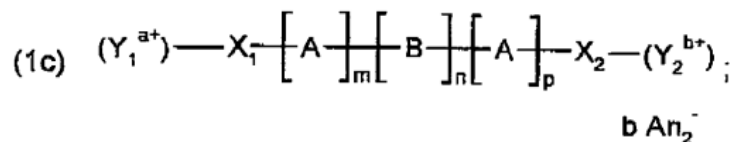
<u>Ejemplo</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tipo de cabello</u>	<u>Color</u>	<u>Intensidad</u>	<u>Brillo</u>	<u>Solidez al lavado</u> <u>Escala de grises</u>
B1	A1	rubio	marrón	moderada	moderado	4-5
		rubio medio	marrón	moderada	moderado	5
		decolorado	marrón	moderada	moderado	4
B2	A2	rubio	marrón	moderada	moderado	4-5
		rubio medio	marrón	moderada	moderado	5
		decolorado	marrón	moderada	moderado	4
B3	A3	rubio	violeta	moderada	moderado	2-3
		rubio medio	violeta	moderada	moderado	3-4
		decolorado	violeta	buena	bueno	3
B4	A7	rubio	amarillo	buena	bueno	3-4
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5
		decolorado	amarillo	buena	bueno	3-4
B5	A8	rubio	amarillo	buena	bueno	3-4
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4-5
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4
B6	A10	rubio	amarillo	buena	bueno	3-4
		rubio medio	amarillo	buena	bueno	4
		decolorado	amarillo	buena	bueno	4
B7	A12	rubio	naranja	buena	bueno	2-3
		rubio medio	naranja	buena	bueno	4
		decolorado	naranja	buena	bueno	3
B8	A14	rubio	violeta	buena	bueno	4
		rubio medio	violeta	buena	bueno	4
		decolorado	violeta	buena	bueno	4

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tinción capilar, que comprende tratar el cabello con al menos un colorante de fórmula



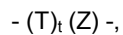
o



5

en las que

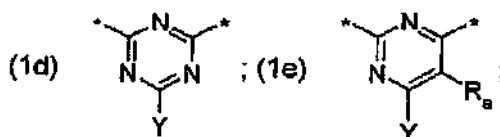
A y B, representan independientemente el uno del otro un esqueleto de polímero;  
 X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un radical divalente de fórmula (1a)



10

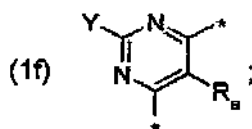
en la que

T es -alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; -alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>; -C(O)-; -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>1-6</sub>; -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>1-5</sub>; -C(O)O-; -OC(O)-;  
 -N(R<sub>1</sub>)-; -CON(R<sub>1</sub>)-; -(R<sub>1</sub>)NC(O)-, -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)<sub>2</sub>-; -S(O)<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>)-; o -N<sup>+</sup>(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-;  
 Z es un dirradical de fórmula



15

o



R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; o arilamino C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>;  
 Ra es hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-amino;  
 Y es R<sub>a</sub>; Y<sub>1</sub><sup>a+</sup>; o Y<sub>2</sub><sup>b+</sup>;;  
 t es 0 o 1;

Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son independientemente el uno del otro un residuo de un colorante orgánico; o hidrógeno; en la que al menos uno de Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> es un residuo de un colorante orgánico;  
 An<sub>1</sub>, An<sub>2</sub> y An<sub>3</sub>, son independientemente el uno del otro 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.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> están seleccionados independientemente el uno del otro entre el grupo de colorantes de antraquinona, acridina, azo, azametino, hidrazometino, trifenilmetano, benzodifuranona, cumarina, dicetopirrolpirrol, dioxazina, difenilmetano, formazano, indofenol indigoide, naftalimida, naftoquinona, nitroarilo, merocianina, metino oxazina, perinona, perileno, pirenoquinona, ftalocianina, fenazina, quinonaimina, quinacridona, quinoftalona, estililo, estilbeno, xanteno, tiazina y tioxanteno.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> están seleccionados independientemente el uno del otro entre colorantes azo, azometino, hidrazometino, antraquinona, merocianina, metino y estililo.

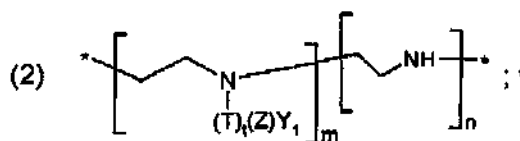
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> tienen el mismo significado.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que A y B, están seleccionados independientemente el uno del otro entre polietilenimina, polipropilenimina, polivinilamina; polivinilimina; polisiloxano; poliestireno, polivinilimidazol, polivinilpiridina, poliDADMAC, 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.

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que tanto el esqueleto de polímero (A y B) como el residuo de colorante orgánico (Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub>) tienen un grupo funcional seleccionado entre un grupo electrófilo seleccionado entre haluro, tosionato, mesilato, metoxi, cloruro de ácido, cloruro de sulfonilo, epóxidos, anhídrido; o un grupo nucleófilo seleccionado entre amina, hidroxilo y tiol.

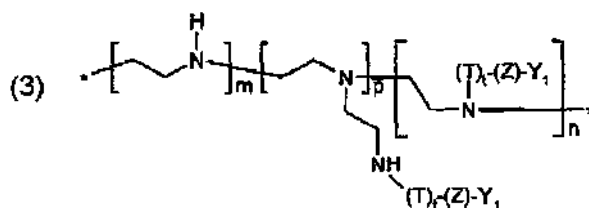
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el peso molecular del colorante polimérico es de 400 a 50.000.

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



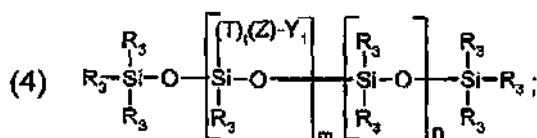
en la que T, Z, Y<sub>1</sub>, m y n se definen como en la reivindicación 1.

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



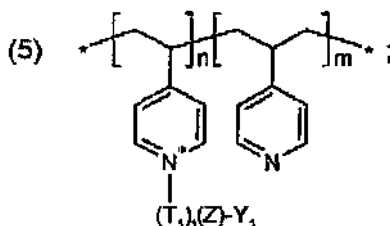
en la que  
T, Z, Y<sub>1</sub>, m, n y p se definen como en la reivindicación 1.

- 5 10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los colorantes corresponden a la fórmula



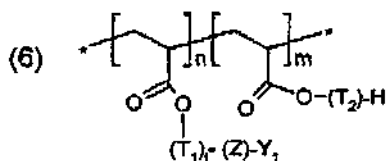
en la que  
R<sub>3</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;  
T, Z, Y<sub>1</sub>, t, m y n se definen como en la reivindicación 1.

- 10 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los colorantes corresponden a la fórmula



en la que  
Z, Y<sub>1</sub>, m y n se definen como en la reivindicación 1.

- 15 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los colorantes corresponden a la fórmula



en la que

- 20 T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub>, son independientemente el uno del otro -alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; -alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>; -C(O)-; -(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)O-; -OC(O)-; -N(R<sub>1</sub>)-; -CON(R<sub>1</sub>)-; -(R<sub>1</sub>)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)<sub>2</sub>-; -S(O)<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>)-; o -N<sup>+</sup>(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-; y Z, Y<sub>1</sub>, m y n se definen como en la reivindicación 1.

13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende tratar el cabello 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.

- 25 14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende tratar el cabello 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 cabello 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.