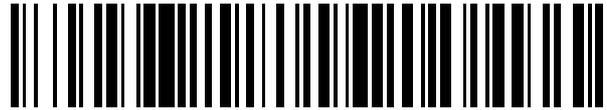


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 222**

51 Int. Cl.:

**A61Q 5/10** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

**C09B 17/02** (2006.01)

**C09B 19/00** (2006.01)

**C09B 49/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2006 E 06793853 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 1931428**

54 Título: **Colorantes de disulfuro de oxazina**

30 Prioridad:

**06.10.2005 EP 05109272**

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

**16.01.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CREMER, CHRISTIAN y  
WALLQUIST, OLOF**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 438 222 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 de disulfuro de oxazina

5 La presente invención se refiere a nuevos colorantes de disulfuro de oxazina, a composiciones de los mismos y a su uso para la teñido de materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contienen queratina, algodón o nailon, y preferiblemente cabello, más preferiblemente

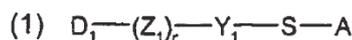
10 Se sabe, por ejemplo, por el documento WO 95/01772 que los colorantes catiónicos se pueden utilizar para el teñido de material orgánico, por ejemplo queratina, seda, celulosa o derivados de celulosa, y también fibras sintéticas, por ejemplo poliamidas. Los colorantes catiónicos exhiben tonos muy brillantes. Una desventaja es su insatisfactoria firmeza del color con el lavado.

El documento EP 1 574 206 A2 divulga composiciones que comprenden un agente colorante con al menos un cromóforo de tipo nitro(hetero)aromático o cíclico de azina.

El documento WO 03/076518 A2 divulga un proceso para la conversión de sales poco solubles de compuestos orgánicos catiónicos y ácidos inorgánicos en sales más fácilmente solubles de ácidos orgánicos.

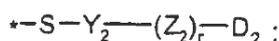
15 El problema técnico es proporcionar colorantes que se distingan por un teñido profundo que tenga buenas propiedades de firmeza del color con respecto al lavado, la luz, el champú y el refregado.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula:



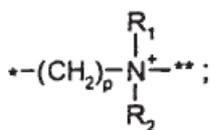
en donde

20 A es hidrógeno, o un radical de fórmula (1a)

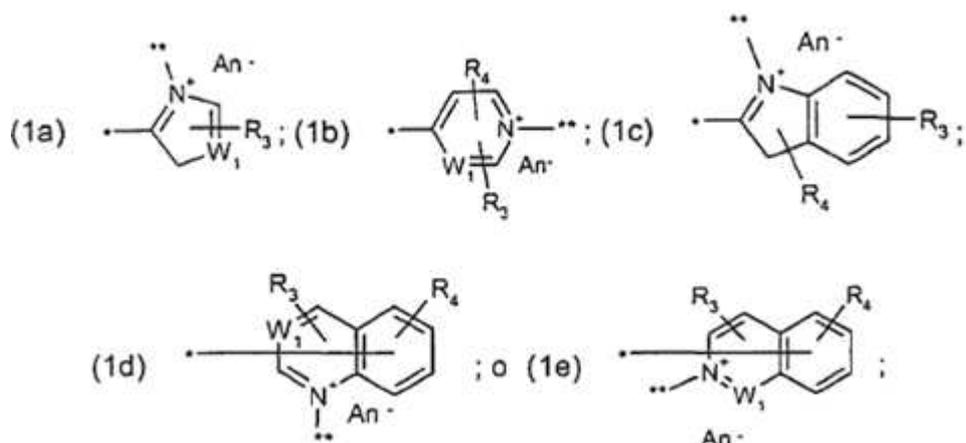


Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> independientemente entre sí son alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>; cicloalquileo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; arileno C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; o arileno C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>- (alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada, interrumpida, ininterrumpido o);

25 Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> independientemente entre sí son \*-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(O)-\*\*, \*-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)s-\*\*, \*-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(O)O-\*\*, \*-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OCO-\*\*, \*(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-N(R<sub>1</sub>)-\*\*;



\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CON(R<sub>1</sub>)-\*\*, \*-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-(R<sub>1</sub>)NC(O)-\*\*, -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)<sub>2</sub>-, o un birradical catiónico de un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido de la fórmula



en donde

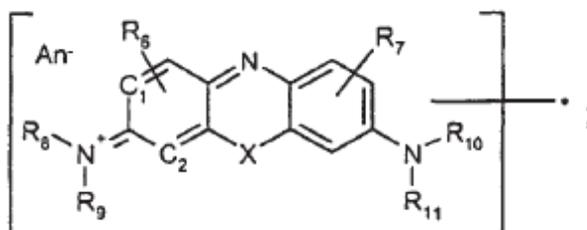
el asterisco \* indica el enlace con D<sub>1</sub> y/o D<sub>2</sub>;

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

5 W<sub>1</sub> es N o un radical de CR<sub>5</sub>;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>14</sub>; alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>14</sub>; arilo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; arilo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>-(alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>); o alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> (arilo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>);

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> independientemente entre sí son el residuo de un colorante orgánico seleccionado de entre el radical de fórmula (1f)



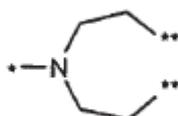
10

R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>; alcoxi C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>; arilo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; grupos aromáticos condensados; carboxilato; o grupos sulfonato;

15 R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> cada uno independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>14</sub>, alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>14</sub>, arilo C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>, 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>) sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada, monocíclicos o policíclicos, interrumpidos o no interrumpidos, o

en donde en la fórmula (1f)

R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> o R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza forman un anillo de piperidina de fórmula (1b)



en donde

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

los asteriscos (\*\*) están dirigidos al átomo de nitrógeno que los une de R<sub>3</sub>/R<sub>9</sub> o R<sub>10</sub>/R<sub>12</sub> respectivamente.

R<sub>8</sub> está enlazado a C<sub>1</sub> junto con N+ formando un anillo carbocíclico de 5 - 7 miembros; o

R<sub>9</sub> está enlazado a C<sub>2</sub> junto con N+ formando un anillo carbocíclico de 5 - 7 miembros;

5 X es -O-, o -N(R<sub>9</sub>)-, o -S-;

p es un número de 0 a 5;

r es 0 o 1; y

s es un número de 1 a 5.

10 Alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2'-dimetilpropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-hexilo, n-octilo, 1,1',3,3'-tetrametil-butilo o 2 -etil-hexilo, nonilo, decilo.

Alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> es, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, tert-butileno, n-pentileno, 2-pentileno, 3-pentileno o 2,2'-dimetilpropileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilbutileno, 2-etilhexileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno.

15 Alquileo puede ser de cadena lineal, ramificada, o, a partir de alquilo C<sub>5</sub> hacia arriba, monocíclico o policíclico, y puede estar interrumpido por heteroátomos, tales como O, S, -CO-, N, NH, NR<sub>54</sub>-OCO-, -CO(OR<sub>4</sub>)-, -CONR<sub>4</sub>-, -(R<sub>5</sub>)NC(O)-; por ejemplo alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> puede ser un residuo tal como: -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CO-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCH<sub>3</sub>CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CONCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

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

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

25 Aril - alquileo es, por ejemplo arilo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> - alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>.

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

Se prefieren los compuestos de fórmula (1) en donde

Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son cicloalquileo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; o alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>, y más preferiblemente en donde

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

30 Además se prefieren compuestos de fórmula (1), en donde

Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> independientemente entre sí son -CO -, \*-CH<sub>2</sub>-CO-NH-\*\*, \*(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)-\*\*, \*\* o-(CO)-O- \*.

Los más preferidos son los compuestos de fórmula (1), en donde

n es 2; e incluso más preferidos son los compuestos de fórmula (1), en donde

D<sub>1</sub> es idéntico a D<sub>2</sub>;

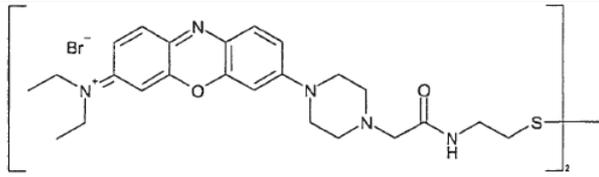
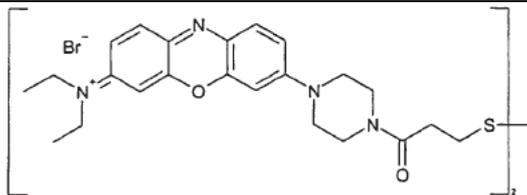
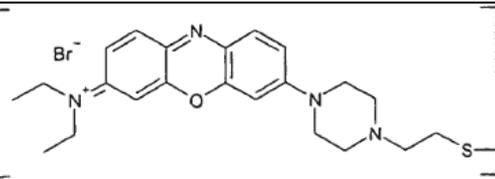
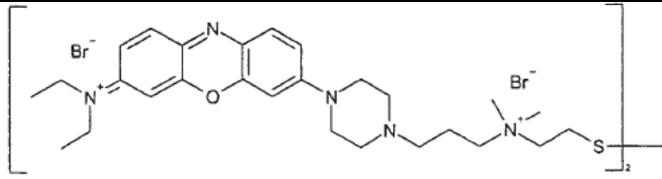
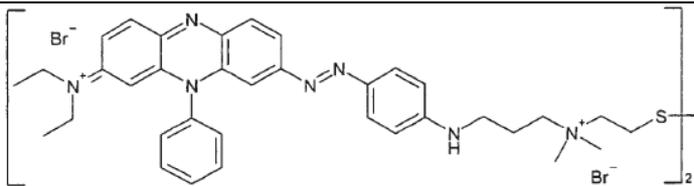
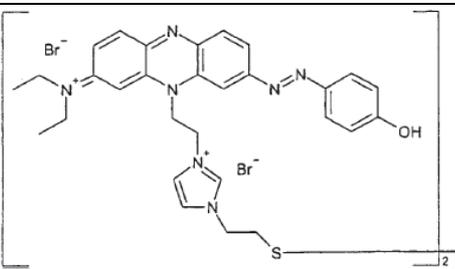
35 Y<sub>1</sub> es idéntico a Y<sub>2</sub>;

Z<sub>1</sub> es idéntico a Z<sub>2</sub>;

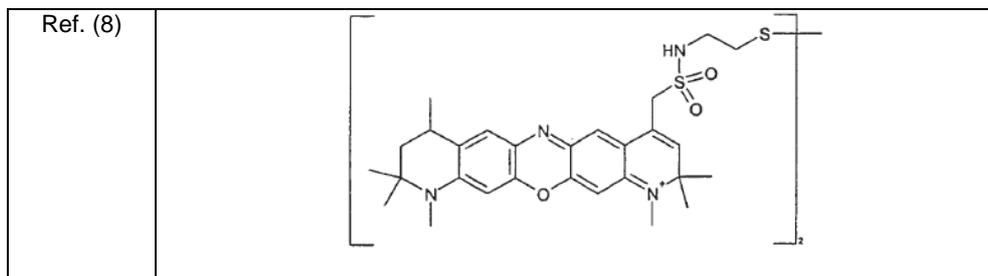
p es 0, o 1; y

q y r son cada uno 1.

Ejemplos y Ejemplos de Referencia para los compuestos de acuerdo con la presente invención se enumeran en la Tabla 1 a continuación:

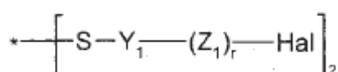
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
Ref. (6)	
Ref. (7)	

(continuación)

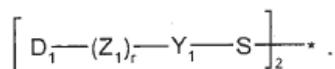


Una forma de realización adicional de la presente invención se refiere a procesos para la preparación de los colorantes de fórmula (1).

- 5 En general, el proceso comprende hacer reaccionar 2 moles del compuesto de fórmula (1 h) D<sub>1</sub>-H con el compuesto de fórmula (1i)



para producir el compuesto de fórmula (1 k)



- 10 Los colorantes de acuerdo con la invención son adecuados para el teñido de materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nailon, y preferiblemente cabello humano. Las tinturas obtenidas se distinguen por la profundidad de su tono y sus buenas propiedades de firmeza del color, por ejemplo, al lavado, firmeza del color a la luz, champú y el frotamiento. Las estabilidades, en particular, la estabilidad de almacenamiento de los colorantes y de los tintes en las formulaciones de acuerdo con la invención son excelentes.
- 15

En general, los agentes de teñido del cabello en una base sintética se pueden clasificar en tres grupos:

- Agentes colorantes temporales
- Agentes colorantes semipermanentes, y
- Agentes colorantes permanentes.

- 20 La multiplicidad de tonos de los colorantes se puede incrementar mediante combinación con otros colorantes.

Por lo tanto, los colorantes de fórmula (1) de la presente invención se pueden combinar con tintes de la misma o de otras clases de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes de oxidación; combinaciones de precursores colorantes de un compuesto acoplador así como un compuesto diazotizado, o un compuesto diazotizado recubierto; y/o colorantes reactivos catiónicos.

- 25 Los colorantes directos son de origen natural o se pueden preparar en forma sintética. Son catiónicos o aniónicos sin carga, tales como colorantes ácidos.

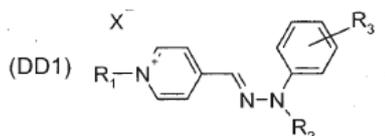
Los colorantes de fórmula (1) se pueden usar en combinación con al menos un colorante directo único diferente de los colorantes de fórmula (1).

- 30 Los colorantes directos no requieren de ninguna adición de un agente oxidante para desarrollar su efecto de teñido. En consecuencia, los resultados de la tinción son menos permanentes que aquellos obtenidos con composiciones de teñido permanente. Los colorantes directos son por lo tanto utilizados preferentemente para tinturas de cabello semipermanentes.

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

Los colorantes directos más preferidos que son útiles para la combinación con al menos un único colorante de fórmula (1), especialmente para teñido semipermanente, son: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidroxiethylamino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxiethylen-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxiethyl-picrámico, 2,6-diamino-3-((piridin-3-il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilnilina, 3-metilamino-4-nitrofenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilnamine-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalina, 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, metosulfato de hidroxiantrilaminopropilmetil morfolino, 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, Anaranjado 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, Anaranjado HC 1, Anaranjado 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, hidroxiethyl -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 (1) se pueden combinar con al menos un colorante azo catiónico, por ejemplo, los compuestos divulgados en el documento GB-A-2 319 776, así como los colorantes de oxazina descritos en el documento DE-A-299 12 327 y mezclas de los mismos con los otros colorantes directos mencionados en el mismo, e incluso más preferiblemente con colorantes catiónicos tales como Amarillo Básico 87, Anaranjado Básico 31 o Rojo Básico 51, o con colorantes catiónicos como se describe en el documento WO 01/66646, especialmente el ejemplo 4, o con colorantes catiónicos, como se describe en el documento WO 02/31056, especialmente el ejemplo 6 (compuesto de fórmula 106); o el colorante catiónico de fórmula (3) como se describe en el documento EP-A-714.954, o con un colorante catiónico amarillo de fórmula



en donde

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

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

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

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

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

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

Por otra parte, colorantes catiónicos de nitroanilina y antraquinona son útiles para una combinación con un colorante de la fórmula (1), por ejemplo colorantes como los descritos en las siguientes memorias descriptivas de patentes: patente de los Estados Unidos No. 5 298 029, especialmente en la col 2, l. 33 a la col 5, l. 38, patente de los Estados Unidos No. 5 360 930, especialmente en la col 2, l. 38 a la col 5, l. 49, patente de los Estados Unidos No. 5 169 403, especialmente en la col 2, l. 30 a la col 5, l. 38; patente de los Estados Unidos No. 5 256 823, especialmente en la col 4, l. 23 a la col 5, l. 15; patente de los Estados Unidos No. 5 135 543, especialmente en la col 4, l. 24 a la col 5, l. 16; documento EP-A- 818 193, especialmente en la p. 2, l. 40 a la p. 3, l. 26, patente de los Estados Unidos No. 5 486 629, especialmente en la col 2, l. 34 a la col 5, l. 29; y el documento EP-A-758 547, especialmente en la p. 7, l. 48 a la p. 8, l. 19.

Los colorantes de fórmula (1) se pueden combinar también con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes que son conocidos a partir de los nombres internacionales (Índice de Color), o de nombres comerciales.

5 Los colorantes ácidos preferidos que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1) se describen en la patente de los Estados Unidos No. 6 248 314. Incluyen Color Rojo No. 120, Color Amarillo No. 4, Color Amarillo No. 5, Color Rojo No. 201, Color Rojo No. 227, Color Anaranjado No. 205, Color Marrón No. 201, Color Rojo No. 502, Color Rojo No. 503, Color Rojo No. 504, Color Rojo No. 506, Color Anaranjado No. 402, Color Amarillo No. 402, Color Amarillo No. 406, Color Amarillo No. 407, Color Rojo No. 213, Color Rojo No. 214, Color Rojo No. 3, Color Rojo No. 104, Color Rojo No. 105 (1), Color Rojo No. 106, Color Verde No. 2, Color Verde No. 3, Color Anaranjado No. 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 No. 401, Color Anaranjado No. 205.

15 Estos colorantes ácidos se pueden utilizar ya sea como un componente único o en cualquier combinación de los mismos.

Las composiciones colorantes para el cabello que contienen un colorante ácido son conocidas. Ellas se describen por ejemplo en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, vol. 7, Ch.. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248 - 250, en especial, en las pág. 253 y 254.

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

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

- colorantes ácidos y un carbonato de alquileo, tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 6.248.314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;
- 25 - composiciones colorantes ácidas para el cabello que contienen diversos tipos de disolventes orgánicos representados por alcohol bencílico como un disolvente penetrante tienen buena penetrabilidad en el cabello, como se describe en las solicitudes de patente japonesas disponibles al público Nos. 210023/1986 y 101841/1995;
- 30 - composiciones colorantes ácidas para el cabello con un polímero soluble en agua o similar para evitar la caída de la composición colorante para el cabello, como se describe por ejemplo, en las solicitudes de patente japonesas disponibles al público Nos. 87450/1998, 255540/1997 y 245348/1996;
- composiciones colorantes ácidas colorantes para el cabello con un polímero soluble en agua de alcoholes aromáticos, carbonatos de alquileo inferior o similares como se describe en la solicitud de patente japonesa disponible al público No. 53970/1998 y la patente de invención japonesa No. 23911/1973.

35 Los colorantes de fórmula (1) se pueden combinar también con colorantes no cargados, por ejemplo seleccionados del grupo de los nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenazinas, fenotiazinas, bispirazolonas, derivados de aza bispirazol y metinos.

Además, los colorantes de fórmula (1) también se pueden utilizar en combinación con sistemas colorantes de oxidación.

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

Los colorantes oxidantes adecuados se describen por ejemplo en

- El documento DE 19 959 479, especialmente en la col 2, l. 6 a la col 3, l. 11;
- 45 - "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, en las p. 264 - 267 (colorantes oxidantes);

Compuestos desarrolladores preferidos son por ejemplo aminas aromáticas primarias, que están sustituidas en posición orto o para con un residuo hidroxilo o amino sustituido o no sustituido, o derivados de diaminopiridina,

hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, o aldehídos insaturados como se describe en el documento DE 19 717 224, especialmente en la p. 2, l. 50 a la l. 66 y en la p. 3, l. 8 a la l. 12, o compuestos desarrolladores catiónicos como se describe en el documento WO 00/43367, especialmente en la p. 2, l. 27 a la p. 8, l. 24, en particular, en la p. 9, l. 22 a la p. 11, l. 6.

- 5 Además, se pueden utilizar compuestos desarrolladores en su forma de sal de adición ácida fisiológicamente compatible, tal como clorhidrato o sulfato. Compuestos desarrolladores, que tienen radicales OH aromáticos también son adecuados en su forma de sal junto con una base, tal como metalofenolatos alcalinos.

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

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

Compuestos acopladores preferidos son derivados de m-fenilendiamina, naftol, resorcina y derivados de resorcina, derivados de la pirazolona y de m-aminofenol, y lo más preferible los compuestos acopladores descritos en el documento DE 19959479, p.1, l. 33 a p. 3, l. 11.

- 20 Los colorantes de fórmula (1) también se pueden usar junto con aldehídos insaturados como se divulga en el documento DE 717 19 224 (pág. 2, l. 50 a l. 66 y en la pág. 3, l. 8 a l. 12) que puede ser utilizados como colorantes directos o, alternativamente junto con los precursores de colorantes oxidantes.

Más preferidos para una combinación con un colorante de fórmula (1) son los siguientes precursores de colorantes oxidantes:

- 25 - La combinación desarrollador / acoplador 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para evaluación de tonos rojos;
- p-toluendiamina y 4-amino-2-hidroxitolueno para evaluación de tonos azul-violeta;
- p-toluendiamina y 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para evaluación de tonos azules;
- p- toluendiamina y 2,4-diamino-fenoxietinol para evaluación de tonos azules;
- metil-4-aminofenol y 4-amino-2-hidroxitolueno para evaluación de tonos naranja;
- 30 - p-toluendiamina y resorcina para evaluación de tonos marrón - verde;
- p-toluendiamina y 1- naftol para evaluación de tonos azul - violeta, o
- p-toluendiamina y 2- metilresorcina para evaluación de tonos marrón - dorado.

Además, los compuestos autooxidizables se pueden usar en combinación con los colorantes de fórmula (1).

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

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

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

Los derivados de indol autooxidizables preferidos son 5,6-dihidroxiindol, 2-metil-5,6-dihidroxiindol, 3-metil-5,6-dihidroxiindol, 1-metil-5,6-dihidroxiindol, 2,3-dimetil-5,6-dihidroxiindol, 5-metoxi-6-dihidroxiindol, 5-acetoxi-6-hidroxiindol, 5,6-diacetoxiindol, ácido del ácido 5,6- dihidroxiindol-2-carbono, y las sales de estos compuestos, que son accesibles con ácido.

5 Los colorantes de fórmula (1) también se pueden utilizar en combinación con colorantes naturales, tales como henna roja, henna neutra, henna negra, flor de manzanilla, sándalo, té negro, corteza de Rhamnus frangula, salvia, madera de campeche, raíz de rubia, catechu, sedre y raíz de alheña. Tales colorantes se describen, por ejemplo, en el documento EP-A- 404 868, especialmente en la pág. 3, l. 55 a la p. 4, l. 9.

10 Además, los colorantes de fórmula (1) también se pueden usar en combinación con los compuestos diazotizados protegidos.

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

15 Otros colorantes preferidos o combinaciones de colorantes que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención se describen en:

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

20 (DC-02): patente de los Estados Unidos No. 6.843.256, en donde se describen colorantes catiónicos, especialmente los compuestos de fórmulas (1), (2), (3) y (4) (col. 1, l. 27 - col 3, l. 20, y preferiblemente compuestos como los preparados en los ejemplos 1 a 4 (col. 10, l. 42 a col 13, l. 37; formulaciones col. 13, l. 38 a col. 15, l. 8;

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

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

(DC- 05): patente de los Estados Unidos No. 6.368.360, en el que se describen colorantes directos (col. 4, l. 1 a col. 6, l. 31) y agentes oxidantes (col. 6, l. 37 -39); formulaciones col. 7, l. 47 a col. 9, l. 4;

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

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

35 (DC-08): documento FR-2788432, en el que se divulgan combinaciones de colorantes catiónicos con Arianores, especialmente p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23, más especialmente p. 51 al 52, más especialmente Marrón Básico 17, Marrón Básico 16, Rojo Básico 76 y Rojo Básico 118, y / o al menos un Amarillo Básico 57, y / o al menos un Azul Básico 99, o combinaciones de arianor y / o colorantes oxidantes, especialmente p. 2, l. 16 a la p. 3, l. 16; formulaciones colorantes en la pág. 53, l. 1 a la p. 63, l. 23;

40 (DC-09): documento DE-A-19 713 698, en donde se divulgan las combinaciones de colorantes directos y de fijación de ondulado permanente que comprende un agente oxidante, un colorante oxidante y un colorante directo; especialmente en la p. 4, l. 65 a la p. 5, l. 59;

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

45 (DC-11): patente de los Estados Unidos No. 6,190,421 en donde se divulgan mezclas extemporáneas de una composición (A) que contiene uno o más precursores de colorantes oxidantes y opcionalmente uno o más acopladores, de una composición (B), en forma de polvo, que contienen uno o más colorantes directos

(col. 5, l. 40 - col 7, l. 14), opcionalmente dispersas en un excipiente orgánico en polvo y / o un excipiente mineral en polvo, y una composición (C) que contiene uno o más agentes oxidantes; formulaciones col. 8, l. 60-col. 9, l. 56;

5 (DC-12): patente de los Estados Unidos No. 6.228.129, en donde se divulgan una composición lista para ser usada que comprende al menos una base oxidante, al menos un colorante catiónico directo y al menos una enzima del tipo oxidorreductasa con 2 electrones en presencia de al menos un donante para dicha enzima; especialmente en la col. 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulaciones colorantes en la col. 2, l. 16 a la col. 25, l. 55, se describe un dispositivo colorante de múltiples compartimentos en la col. 26, l. 13 a 24;

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

15 (DC-14): documento WO 99/20234, en donde se divulgan composiciones que comprenden al menos un colorante catiónico directo y al menos uno colorante autooxidable, especialmente derivados de benceno, indol e indolina, preferentemente colorantes directos en la p. 2, l. 1 - 9 a la p. 26, l. 4, y colorantes autooxidables como se divulga especialmente en la p. 26, l. 10 a la p. 28, l. 15; formulaciones colorantes especialmente en la p. 34, l. 5 a la p. 35, l. 18;

20 (DC-15): documento EP 850 636, en donde se divulgan composiciones colorantes oxidantes que comprenden al menos un colorante directo y al menos un derivado de meta-aminofenol como componente acoplador y al menos un compuesto desarrollador y un agente oxidante, especialmente en la p. 5, l. 41 a la p. 7, l. 52, formulaciones colorantes p. 19, l. 50 - p. 22, l. 12;

25 (DC-16): documento EP-A-850 637, en donde se divulgan composiciones colorantes oxidantes que comprenden al menos una base oxidante seleccionada de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, al menos un acoplador seleccionado de meta- difenoles, y las sales de adición ácida de los mismos, al menos un colorante directo catiónico, y al menos uno agente oxidante, especialmente se divulga en la p. 6, l. 50 a la p. 8, l. 44; formulaciones colorantes p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;

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

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

35 En las combinaciones colorantes descritas en las referencias (DC-01 - DC-18) anteriores, se pueden añadir los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención a las combinaciones colorantes o formulaciones colorantes o se pueden remplazar con al menos un colorante de fórmula (1).

La presente invención también se refiere a formulaciones, que se usan para el teñido de materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y lo más preferible cabello humano, que comprende al menos un colorante de fórmula (1).

40 Preferiblemente, se incorporan los colorantes de fórmula (1) en la composición para el tratamiento de material orgánico, preferiblemente para coloración en cantidades de 0,001 - 5% en peso (en lo sucesivo indicado simplemente por "%"), particularmente 0,005 - 4 %, más particularmente 0,2 - 3 %, con base en el peso total de la composición.

45 Las formulaciones se pueden aplicar sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello humano en diferentes formas técnicas.

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

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

Las formas preferidas de formulaciones son composiciones listas para ser usadas o dispositivos colorantes de múltiples compartimentos o 'kits' o cualquiera de los sistemas de envasado de compartimentos múltiples con compartimentos como se describe por ejemplo en la patente de los Estados Unidos No. 6.190.421, col 2, l. 16 a 31.

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

Preferiblemente, las composiciones colorantes, que no son estables a la reducción, se preparan con composiciones libres de agente oxidante justo antes del proceso de coloración.

Una forma de realización preferida de la presente invención se refiere a la formulación de colorantes, en donde los colorantes de fórmula (1) están en forma de polvo.

10 Las formulaciones en forma de polvo se usan preferiblemente si se presentan problemas de estabilidad y / o de solubilidad como se describe por ejemplo en el documento DE 197 13 698, p. 2, l. 26 a 54 y p. 3, l. 51 a p. 4, l. 25 y p. 4, l. 41 a p. 5, l. 59.

15 Las formulaciones cosméticas adecuadas para el cuidado del cabello son preparaciones para el tratamiento del cabello, por ejemplo, preparaciones para el lavado del cabello en la forma de champús y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo, preparaciones de pretratamiento o productos que se dejan en el cabello tales como espumas, cremas, geles, lociones, mousses y aceites, tónicos capilares, cremas fijadoras, geles fijadores, pomadas, enjuagues para el cabello, paquetes de tratamiento, tratamientos intensivos para el cabello, preparaciones para estructuración del cabello, por ejemplo, preparaciones para ondulación del cabello para ondulado permanente (ondulado en caliente, ondulado con calor suave, ondulado en frío), preparaciones para 20 alisado del cabello, preparaciones líquidas fijadores para el cabello, espumas para el cabello, lacas para el cabello, preparaciones blanqueadoras, por ejemplo, soluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclaradores, cremas blanqueadoras, polvos blanqueadores, pastas blanqueadoras o aceites, colorantes temporales, semipermanentes o permanentes para el cabello, preparaciones que contienen colorantes autooxidantes, o colorantes naturales para el cabello, tales como hena o manzanilla.

25 Para el uso sobre cabello humano, se pueden incorporar usualmente composiciones colorantes de la presente invención en un portador cosmético acuoso. Los portadores cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo emulsiones W/O, O/W, O/W/O, W/O/W o PIT y todo tipo de microemulsiones, cremas, aerosoles, emulsiones, geles, polvos y también soluciones espumantes que contienen tensioactivo, por ejemplo, champús u otras preparaciones, que son adecuadas para uso en fibras que contienen queratina. Tales formas de uso se describen en detalle en 30 Research Disclosure 42448 (agosto de 1999). Si fuera necesario, también es posible incorporar las composiciones colorantes en soportes anhidros, como se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos No. 3 369 970, especialmente en la col 1, l. 70 a la col 3, l. 55. Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención son también excelentemente adecuadas para el método de coloración descrito en el documento DE-A- 3 829 870 usando un peine colorante o un cepillo colorante.

35 Los constituyentes del portador acuoso están presentes en las composiciones colorantes de la presente invención en las cantidades habituales, por ejemplo pueden estar presentes emulsificantes en las composiciones colorantes en concentraciones de 0,5 a 30% en peso y espesantes en concentraciones de 0,1 a 25% en peso de la composición total del colorante.

40 Otros portadores para las composiciones colorantes se describen, por ejemplo, en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, en el capítulo 7, p. 248 - 250, especialmente, en la p. 243, l. 1 a la p. 244, l. 12.

Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

0,01 a 5% en peso de un colorante de fórmula (1);

8% en peso de PEG 5 laurilcitrato Sulfosuccinato disódico, Laureth Sulfato de sodio;

45 20% en peso de cocoanfoacetato de sodio;

0,5% en peso de metoxi PEG/PPG-7/3 aminopropil dimeticona;

0,3% en peso de cloruro de hidroxipropil guar hidroxipropiltrimonio;

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

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

2,2 % en peso de ácido cítrico;

perfume, conservantes; y

agua hasta 100%

- 5 Los colorantes de fórmula (1) se pueden almacenar en una preparación tipo pasta hasta líquida (acuosa o no acuosa) o en la forma de un polvo seco.

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

- 10 Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención pueden incluir cualquiera de los ingredientes activos, aditivos o adyuvantes conocidos para tales preparaciones, como tensoactivos, solventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizadores de luz.

Se utilizan preferiblemente los siguientes adjuvantes en las composiciones colorantes para el cabello de la presente invención:

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

- 20 - polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, como se encuentran comercialmente disponibles bajo el nombre Merquat® 280 y el uso de los mismos en colorantes para el cabello tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A- 4 421 031, especialmente en la p. 2, l. 20 a 49, o en el documento EP-A-953 334;

- copolímeros de acrilamida / cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado de sulfato de dietilo / vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona / metocloruro de imidazolinio;

- alcohol polivinílico cuaternizado;

- 25 - polímeros zwitteriónicos y anfóteros, tales como copolímeros de cloruro de acrilamido-propiltrimetilamonio / acrilato y copolímeros de octilacrilamida / metacrilato de metilo / metacrilato de terc-butilaminoetilo /metacrilato de 2-hidroxipropilo;

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

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

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

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

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

- aceites de perfume, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas,

- solubilizantes, tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y dietilenglicol,
- ingredientes activos contra la caspa, tales como piroctonas, olaminas y Omadina de zinc,
- sustancias para ajustar el valor de pH;
- 5 - pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos carboxílicos de pirrolidona y sus sales, extractos de plantas y vitaminas;
- colesterol;
- estabilizadores de luz y absorbentes de UV que se enumeran en la tabla siguiente:

Tabla 1: absorbentes de UV que se pueden usar en las composiciones colorantes de la presente invención

No.	Nombre Químico	CAS No.
1	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metilen]biciclo-[2,2,1] heptan-2-ona	36861-47-9
2	1,7,7-trimetil-3-(fenilmetilen)biciclo[2,2,1] heptan-2-ona	15087-24-8
3	(2-hidroxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona	1641-17-4
4	2,4-dihidroxi-benzofenona	131-56-6
5	2-2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-hidroxi-4-metoxibenzofenona	131-57-7
7	2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
8	2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
9	1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
10	3,3,5-trimetil ciclohexil-2-hidroxi benzoato	118-56-9
11	Isopentil p-metoxicinamato	71617-10-2
12	Metil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	Metil salicilato	89-46-3
14	2-etilhexil 2-ciano, 3,3-difenilacrilato	6197-30-4
15	2-etilhexil 4- (dimetilamino)benzoato	21245-02-3
16	2-etilhexil 4- metoxicinamato	5466-77-5
17	2-etilhexil salicilato	118-60-5
18	Ácido benzoico, 4,4',4''-(1,3,5-triacina-2,4,6-triiltriimino)tri-tris(2-etilhexil) ester, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)- 1,3,5-triacina.	88122-99-0
19	Ácido benzoico, 4- amino-, etil éster, polímero con oxirano	113010-52-9

(continuación)

Tabla 1: absorbentes de UV que se pueden usar en las composiciones colorantes de la presente invención		
No.	Nombre Químico	CAS No.
20	Homopolimero de N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2.2.1]hept-2-ilideno) metil]fenil]metil] 2-propenamida	147897-12-9
21	Salicilato de trietanolamina	2174-16-5
22	2,2'-Metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
23	2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)	187393-00-6
24	Ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]-fenil]amino]1,3,5-triazin-2,4-dil]diimino]bis-, bis(2-etilhexil)-éster	154702-15-5
25	Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-	155633-54-8
26	Dimeticodietilbezalmalonato	207574-74-1
27	Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, hexil éster	302776-68-7
28	1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris(4-metoxifenil)-	7553-12-0
29	1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)oxi]fenil]-	208114-14-1
30	Ácido 2-propenoico, 3-(1 H-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	Ácido benzoico, 2-hidroxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metil éster	94134-93-7
32	1,2,3-Propanotriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	Ácido bencenoacético, 3,4-dimetoxi-a-oxo-	4732-70-1
34	Ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, etil éster	5232-99-5
35	Ácido antranílico, p-ment-3-il éster	134-09-8
36	1,3,5-Triazin-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil)- o Uvasorb K2A	288254-16-0
37	Ácido 2-hidroxi-4-metoxi benzofenona-5-sulfónico	4065-45-6
38	Ácido alfa-(2-oxoborn-3-iliden)tolueno-4-sulfónico y sus sales	56039-58-8
39	Sulfato de metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2,2,1]hept-2-ilidene)metil] anilino;	52793-97-2
40	Ácido 4- aminobenzoico	150-13-0
41	Ácido 2- fenil-1H-bencimidazol- 5- sulfónico	27503-81-7
42	Ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetilen)bis[7,7-dimetil-2-oxobicyclo-[2.2.1]heptano-1-metano-sulfónico]	90457-82-2

(continuación)

Tabla 1: absorbentes de UV que se pueden usar en las composiciones colorantes de la presente invención		
No.	Nombre Químico	CAS No.
43	Sal disódica del ácido 1H-bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenilen)bis-,	180898-37-7
44	Ácido bencenesulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-, sal monosódica	92484-48-5
45	1-Dodecanaminio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil] N,N-dimetil-, sal con ácido 4-metilbencenesulfónico (1:1)	156679-41-3
46	1-Propanaminio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)-amino]-, cloruro	177190-98-6
47	Ácido 1H-Bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenilen)bis-	170864-82-1
48	1-Propanaminio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimiletiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, metil sulfato (sal)	340964-15-0
49	Sal monosódica del ácido 2,2'-bis(1,4-fenilen)-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico o Fenil dibencimidazol tetrasulfonato disódico o Neoheliopan AP	349580-12-7

5 El uso de absorbentes de UV puede proteger eficazmente el cabello natural y tinturado de los rayos dañinos del sol y aumentar la firmeza del color al lavado del cabello teñido.

Por otra parte, se pueden utilizar los siguientes absorbentes de UV o combinaciones en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención:

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

Las preparaciones cosméticas adecuadas pueden contener usualmente desde 0,05 hasta 40% en peso, preferiblemente 0,1 a 20 % en peso, con base en el peso total de la composición, de uno o más absorbentes de UV;

- reguladores de consistencia, tales como ésteres de azúcar, ésteres de poliol o éteres alquílicos de poliol;
- 25 - grasas y ceras, tales como esperma de ballena, cera de abejas, cera de montana, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos;

- alcanolamidas grasas;
  - polietilén glicoles y polipropilén glicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50 000, por ejemplo tales como los que se describen en el documento EP-A- 801 942, especialmente en la p. 3, l. 44 a 55,
  - agentes complejantes, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,
- 5
- sustancias de hinchamiento y penetración, tales como polioles y poliol éteres, como se enumeran ampliamente, por ejemplo, en el documento EPA-962 219, especialmente en la p. 27, l. 18 a 38, por ejemplo, glicerol, propilén glicol, propilén glicol monoetil éter, butil glicol, alcohol bencílico, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol;
  - opacificantes, tales como látex;
- 10
- agentes de perlado, tales como etilén glicol mono y di-estearato;
  - propulsores, tales como mezclas de propano- butano, éter dimetil N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y aire;
  - antioxidantes; preferiblemente los antioxidantes fenólicos y compuestos nitroxilo impedidos descritos en ip.com (IPCOM # 000033153D);
  - polímeros que contienen azúcar, como se describe en el documento EP -A-970 687;
- 15
- sales de amonio cuaternario, como se describe en el documento WO 00/10517;
  - agentes inhibidores de bacterias, como conservantes que tienen una acción específica contra bacterias grampositivas, como 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) o TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Un gran número de sustancias aromáticas y aceites etéreos también tienen propiedades antimicrobianas. Ejemplos típicos son los ingredientes activos eugenol, mentol y timol en aceite de clavo, aceite de menta y aceite de tomillo. Un agente desodorizante natural de interés es el alcohol terpénico farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente en el aceite de tila. El monolaurato de glicerina también ha demostrado ser un agente bacteriostático. La cantidad adicional de agentes inhibidores de bacterias presentes es usualmente de 0,1 a 2% en peso, con base en el contenido de sólidos de las preparaciones;
- 20
- 25
- Las composiciones colorantes de acuerdo con la presente invención comprenden generalmente al menos un agente tensioactivo.
- Los agentes tensioactivos adecuados son surfactantes zwitteriónicos o anfóliticos, o más preferiblemente tensoactivos aniónicos, no iónicos y / o catiónicos.
- Los tensioactivos aniónicos adecuados en las composiciones colorantes de acuerdo con la presente invención
- 30
- incluyen todas las sustancias tensioactivas aniónicas que son adecuadas para uso en el cuerpo humano. Tales sustancias se caracterizan por un grupo aniónico que imparte solubilidad en agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipofílico que tiene aproximadamente de 10 a 22 átomos de carbono. Además, grupos glicol o poliglicol éter, grupos éster, éter y amida y también grupos hidroxilo pueden estar presentes en la molécula. Los siguientes son ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados, cada uno en la forma de sales de sodio, de potasio o de amonio o sales mono, di o tri-alcanolamonio que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:
- 35
- ácidos grasos lineales que tienen 10 a 22 átomos de carbono (jabones),
  - ácidos éter carboxílicos de fórmula RO-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, en la que R es un grupo alquilo lineal que tiene 10 a 22 átomos de carbono y x = 0 o de 1 a 16,
- 40
- sarcósidos de acilo que tienen 1,0 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
  - táuridos de acilo que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
  - isotionatos de acilo que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,

- ésteres mono y di-alquil sulfosuccínicos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y monoalquilpolioxiéteres sulfosuccínicos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y de 1 a 6 grupos oxietilo,
- alcanos sulfonatos lineales que tienen 12 a 18 átomos de carbono,
- 5 - sulfonatos lineales de  $\alpha$ -olefina que tienen 12 a 18 átomos de carbono,
- ésteres metílicos del ácido graso  $\alpha$ -sulfo de ácidos grasos que tienen 12 a 18 átomos de carbono,
- alquil sulfatos y alquil poliglicol éter sulfatos de fórmula  $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$ , en la que R' es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene 10 a 18 átomos de carbono y  $x' = 0$  o de 1 a 12,
- mezclas de hidroxisulfonatos tensoactivos de acuerdo con el documento DE-A- 3 725 030;
- 10 - hidroxialquilpolietileno sulfatado y / o glicol éteres de hidroxialquilenpropileno de acuerdo con el documento DE-A- 3 723 354, especialmente en la p. 4, l. 42 a 62,
- sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen 12 a 24 átomos de carbono y 1 a 6 dobles enlaces de acuerdo con el documento DE-A- 3 926 344, especialmente en la p. 2, l. 36 - 54,
- 15 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que son productos de adición de aproximadamente 2 a 15 moléculas de óxido de etileno y / o óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, o
- tensoactivos aniónicos, como se describe en el documento WO 00/10518, especialmente en la p. 45, l. 11 a la p. 48, l. 3.
- 20 Los tensoactivos aniónicos preferidos son sulfatos de alquilo, alquil poliglicol éter sulfatos y ácidos éter carboxílicos que tienen 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos de glicol éter en la molécula, y también especialmente sales de ácidos carboxílicos  $C_8 - C_{22}$  saturados y especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.
- 25 Los compuestos tensoactivos que portan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo -COO- o -SO<sub>3</sub>- en la molécula son tensoactivos terminados en zwitterión. Se da preferencia a las denominadas betainas, tales como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxietilimidazolina que tiene de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilo. Un tensoactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido por el nombre CTFA cocoamidopropil betaína.
- 30 Los tensoactivos anfóteros son compuestos tensoactivos que, además de un grupo alquilo o acilo  $C_8 - C_{18}$  y contener al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH o -SO<sub>3</sub>H en la molécula, son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensoactivos anfóteros adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos
- 35 alquilaminoacéticos, cada uno tiene aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los tensoactivos anfóteros que gozan de especial preferencia son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato y acilsarcosina  $C_{12} - C_{18}$ .
- 40 Los tensoactivos no iónicos adecuados se describen en el documento WO 00/10519, especialmente en la p. 45, l. 11 a la p. 50, l. 12. Los tensoactivos no iónicos contienen como grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo poliol, un grupo éter de polialquilenglicol o una combinación de grupos poliol y poliglicol éter. Tales compuestos son, por ejemplo:
- productos de adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y / o 0 a 5 moles de óxido de propileno con alcoholes grasos lineales que tienen 8 a 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen 12 a 22 átomos de carbono y con alquilfenoles que tienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,
- 45 - mono y diésteres de ácido graso  $C_{12} - C_{22}$  de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno con glicerol,
- mono y oligoglicósidos de alquilo  $C_8 - C_{22}$  y análogos etoxilados de los mismos,

- productos de adición de 5 a 60 moles de óxido de etileno con aceite de ricino y aceite de ricino hidrogenado,
- productos de adición de óxido de etileno con ésteres de ácidos grasos de sorbitán,
- productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácido graso.

5 Los tensioactivos que son productos de adición de óxido de etileno y / o óxido de propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden o bien ser productos que tienen una distribución homóloga "normal" o productos que tienen una distribución homóloga restringida. Distribución homóloga "normal" son mezclas de homólogos obtenidos en la reacción de alcohol graso y óxido de alquileo mediante el uso de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Las distribuciones homólogas restringidas, por otro lado, se obtienen cuando, por ejemplo, se utilizan como catalizadores hidrotalcitas,

10 sales de metal alcalino de éter de ácidos carboxílicos, óxidos de metales alcalinos, hidróxidos o alcoholatos.

El uso de productos que tienen una distribución homóloga restringida puede ser el preferido.

15 Los ejemplos de tensioactivos catiónicos que se pueden utilizar en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a haluros de amonio, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialkilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de distearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio. Otros tensioactivos catiónicos que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención son los hidrolizados de proteínas cuaternizadas.

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

25 Las alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácidos grasos, tales como la estearilamido propildimetilamina que puede ser obtenida bajo el nombre Tego Amid® 18 son los preferidos como tensioactivos en las presentes composiciones colorantes. Se distinguen no sólo por una buena acción acondicionadora sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

30 Los compuestos de éster cuaternario, denominados "esterquats", tales como los metosulfatos de metil hidroxialquildialcoilalquilamonio comercializados bajo la marca Stepantex®, son también muy fácilmente biodegradables.

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

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

Los colorantes de fórmula (1) son adecuados para el teñido de material orgánico, preferiblemente fibras que contienen queratina.

40 Una forma de realización preferida adicional de la presente invención se refiere a un método para tratar fibras que contienen queratina con un colorante de tior de las fórmulas (1).

El proceso comprende

(a) poner en contacto la fibra de queratina con al menos un compuesto de fórmula (1),

(b) dejar las fibras en contacto y

45 (c) a continuación, enjuagar la fibra.

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

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

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

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

- (a) opcionalmente un agente reductor,  
10 (b) al menos un solo colorante tiol de fórmula (1) como se definió anteriormente, y  
(c) con un agente oxidante.

La etapa (a) puede ser de corta duración, de 0,1 segundos a 30 minutos, por ejemplo de 0,1 segundos a 10 minutos con un agente reductor mencionado anteriormente.

- 15 La aplicación de la mezcla colorante en el cabello puede ser llevada a cabo a temperaturas que van desde 15° hasta 100 ° C. En general, la aplicación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

La secuencia de las etapas de reacción generalmente no es importante, el agente reductor se puede aplicar primero o en una etapa final.

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

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

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

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

- 25 Los colorantes de fórmula (1) se aplican sobre el cabello por ejemplo por medio de masaje con la mano, un peine, un cepillo, o una botella, o una botella que se combina con un peine o una boquilla.

El más preferido es un proceso para el teñido de fibras que contienen queratina que comprende el tratamiento de la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de fórmula (1), una base y un agente oxidante.

- 30 El proceso de coloración por oxidación usualmente involucra aclaramiento, es decir que implica la aplicación sobre la las fibras que contienen queratina, a pH básico, de una mezcla de bases y una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, dejando que la mezcla aplicada permanezca sobre el cabello y luego enjuagarlo. Permite, particularmente en el caso de teñido del cabello, aclarar la melanina y el cabello que va a ser teñido.

El aclaramiento de la melanina tiene el efecto ventajoso de crear una coloración unificada en el caso del cabello con canas, y, en el caso de cabello pigmentado en forma natural, de retirar el color, es decir, de hacerlo más visible.

- 35 En general, se deja la composición que contiene el agente oxidante sobre la fibra de 0,1 segundos a 15 minutos, en particular de 0,1 segundos a 5 minutos a 15 - 45 ° C, por lo general en cantidades de 30 a 200 g.

Los agentes oxidantes son, por ejemplo soluciones de persulfato o peróxido de hidrógeno diluido, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metal alcalinotérreo, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melanina, o fijaciones de bromato de metal alcalino o también pueden aplicarse enzimas si se utiliza un polvo degradador a base de colorantes para el cabello directos, semipermanentes.

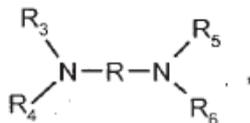
- 40 Otros agentes oxidantes preferidos son

- agentes oxidantes para lograr coloración aclarada, tal como se describe en el documento WO 97/20545, especialmente en la p. 9, l. 5 a 9,
- agentes oxidantes en la forma de una solución de fijación de ondulado permanente, como se describe en el documento DE-A- 19 713 698, especialmente en la p. 4, l. 52 a 55, y l. 60 y 61 o en el documento EP-A- 1.062.940, especialmente en la p. 6, l. 41 a 47 (y en el documento equivalente WO 99/40895).

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

- 10 Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0,01% a 6 %, especialmente de 0,01 % a 1 %, con base en la composición total de colorante.

- 15 En general, la coloración con un agente oxidante se lleva a cabo en presencia de una base, por ejemplo amoníaco, carbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinotérreos (potasio o litio), alcohol aminas, tales como mono, di o trietanolamina, hidróxidos de metal alcalino (sodio), hidróxidos de metales alcalinotérreos o compuestos de la fórmula



en donde

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

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

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

- 25 Un método preferido de aplicación de las formulaciones que contienen los colorantes de fórmula (1) sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello, es mediante el uso de un dispositivo de teñido de múltiples compartimentos o " kit " o cualquier otro sistema de embalaje de múltiples compartimentos, como se describe por ejemplo en el documento WO 97/20545 en la p. 4, l. 19 a l. 27.

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

- 30 Una forma de realización preferida adicional de la presente invención se refiere a un método de teñido del cabello con colorantes oxidantes, que comprende

(a) mezclar al menos un colorante de fórmula (1) y, opcionalmente, al menos un compuesto acoplador y al menos un compuesto desarrollador, 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 preparada en la etapa (a).

- 35 El valor del pH de la composición libre de agente oxidante es por lo general de 3 a 11, y en particular de 5 a 10, y más particularmente aproximadamente de 9 a 10.

- 40 Preferiblemente, una composición lista para ser usada se prepara de acuerdo a una primera forma de realización preferida por medio de un proceso que comprende una etapa preliminar que implica almacenar por separado, por una parte, una composición (A) que comprende, en un medio que es apropiado para la coloración, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis(fenil)-alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, al menos un acoplador, especialmente seleccionado a partir de meta-fenilendiaminas y las sales de adición ácida de las mismas, y al menos un colorante de fórmula (1), por otra parte,

una composición (B) que contiene, en un medio apropiado para la coloración, al menos un agente oxidante y mezclar (A) y (B) juntos inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

5 De acuerdo con una segunda forma de realización preferida para la preparación de la composición colorante lista para ser usada, el proceso incluye una etapa preliminar que implica almacenar por separado, por una parte, una composición (A) que comprende, en un medio que es apropiado para la coloración, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis-(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición ácidas de las mismas, al menos un compuesto acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición ácida de las mismas, por el otro lado, una composición (A') que comprende, en un medio apropiado para la coloración, al menos un colorante de fórmula (1), y, finalmente, una composición (B) que contiene, en un medio apropiado para la coloración, al menos un agente oxidante tal como se definió anteriormente, y mezclarlos juntos a momento de uso inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

10 La composición (A') utilizada de acuerdo con esta segunda forma de realización puede estar opcionalmente en forma de polvo, constituyendo en este caso el(los) colorante(s) de fórmula (1) (en sí mismos), toda la composición (A') o siendo opcionalmente dispersada en un excipiente en polvo orgánico y / o inorgánico en polvo.

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

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

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

25 La composición en polvo (A') también puede contener aglutinantes o productos de recubrimiento en una cantidad que preferiblemente no exceda de aproximadamente el 3% en peso con respecto al peso total de la composición (A'). Estos aglutinantes son preferentemente seleccionados a partir de aceites y sustancias grasas líquidas de origen animal o vegetal, inorgánico o sintético.

Además, la presente invención se refiere a un proceso de teñido de fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1) con compuestos autooxidable y opcionalmente otros colorantes.

30 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1) y compuestos diazotizados cubiertos, que comprende,

(a) tratar las fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotizado recubierto y un compuesto acoplador, y opcionalmente un compuesto desarrollador y opcionalmente un agente oxidante, y opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y opcionalmente con al menos un colorante de fórmula (1); y

35 (b) ajustar el pH en el rango de 6 a 2 por tratamiento con un ácido, opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1),

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

El compuesto diazotizado recubierto y el compuesto acoplador y opcionalmente el agente oxidante y el compuesto desarrollador se pueden aplicar en cualquier orden deseado en forma sucesiva, o en forma simultánea.

40 Preferiblemente, el compuesto diazotizado recubierto y el compuesto acoplador se aplican en forma simultánea, en una sola composición.

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

45 Las bases se pueden añadir al cabello, a los precursores del colorante, el compuesto diazotado cubierto y / o al componente de acoplamiento soluble en agua, o a las composiciones colorantes que contienen los precursores del colorante.

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

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

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

10 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar los procesos para el teñido sin limitar los procesos a los mismos. A menos que se especifique lo contrario, las partes y porcentajes se refieren al peso. Las cantidades de colorante especificadas son relativas al material que está siendo coloreado.

T, s, d, q y J, en donde t es un triplete, s es singlete, d es duplete, q es un cuarteto, y J es una constante de acoplamiento, definen los valores del espectro de RMN.

## Ejemplos

### A. Ejemplos de preparación

15 **Ejemplo 1** (Procedimiento (a)):

Etapas 1: 6,34 g de diclorhidrato de 1-(3-metoxifenil)-piperazina se suspenden en 4 ml y se enfría a 0 - 5° C.

Se añaden 8,58 g de una solución de metilato de sodio en metanol (1 mol de metilato en solución de 179,6 g) gota a gota a esta suspensión, manteniendo la temperatura a 0 - 5° C.

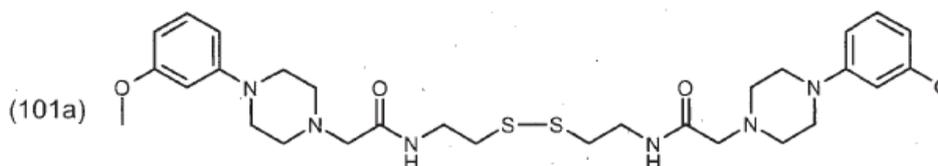
20 Después de la terminación de la adición, se agitó la mezcla durante 30 minutos a temperatura ambiente. Por último, se removió el disolvente por evaporación y el aceite color marrón restante se disuelve en 40 ml de dimetil formamida.

Se añaden 6,58 g de bis(2-(2-bromoacetamida) disulfuro de etilo (RN 697755-79-6) y 4,66 g de carbonato de potasio a esta solución y se agita la mezcla de reacción durante 5 días a 40° C. A continuación, se vierte la masa de reacción en 50 ml de éter dietílico.

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

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

A continuación, se evapora el disolvente y se purifica el aceite restante por medio de cromatografía en columna (acetona, sílice) para obtener 0,64 g del compuesto de fórmula



30

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

Etapas 2: se añaden 0,88 g de HBr (33 %) gota a gota a una suspensión de 0,5 g del compuesto de fórmula (101a) en 2 g de dimetil formamida y 2,5 g de agua a 0 - 5° C.

35 Después de la terminación de la adición, se calienta la solución de color amarillo hasta temperatura ambiente y se añaden lentamente 0,32 g de una solución acuosa de nitrito de sodio (46% en peso).

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

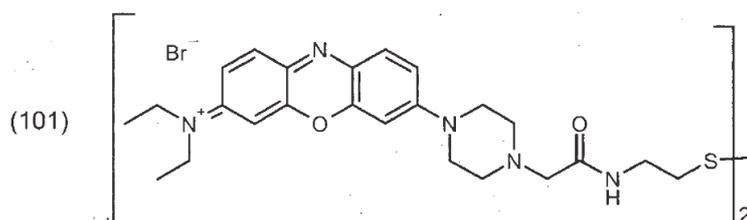
La mezcla de reacción oscura se utiliza para la etapa de reacción 3.

- 5 Etapa 3: se disuelven 0,27 g de 3-dietilaminofenol en 3 g de dimetil formamida y después de la adición de unas pocas gotas de HBr (33 %) se calienta la solución a 70° C.

A esta temperatura se añade la mezcla de reacción de color oscuro obtenida en la etapa de nitrificación a través de un embudo de goteo durante un período de 1 h.

Se agita la solución azul resultante durante una hora adicional, después se enfría a temperatura ambiente y se vierte en 200 ml de acetona.

- 10 Se recoge el precipitado por filtración y se seca al vacío para obtener 0,43 g del compuesto de fórmula



como un polvo de color azul oscuro, que se puede utilizar para el teñido de cabello.

MS (ES +): m/z 453 (M<sup>2+</sup>); UV / VIS (agua): λ<sub>máx1</sub> 642 nm, λ<sub>máx2</sub> 588 nm.

**Ejemplo 2** (Procedimiento (b)):

- 15 Etapa 1: Una solución de 7,58 g de 3-dietilamino-anisol en 37 g de dimetilformamida y 45 g de agua se enfría a 0° C. A continuación, se añaden 19,5 g de HBr (33 %) a través de un embudo de goteo durante un período de 1 h, tiempo durante el cual la temperatura se eleva a 15° C.

Luego, se añaden 7,04 g de una solución acuosa de nitrito de sodio (46% en peso) gota a gota durante un período de 30 minutos.

- 20 Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente hasta que la prueba sobre nitrito es negativa (papel de yoduro de potasio / almidón).

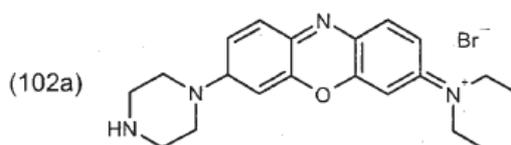
La solución oscura resultante se utiliza para la etapa 2.

Etapa 2: Se calienta una solución de 6,68 g de 1-(3-hidroxifenil) piperazina y 9 g de HBr (33 %) en 10 g de dimetilformamida a 70° C.

- 25 A esta temperatura, se añade la solución oscura obtenida en la etapa 1 a través de un embudo de goteo durante un período de 2,5 h.

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

- 30 Se recoge el precipitado por filtración y se agita en 100 ml de acetona a reflujo dos veces antes de filtrar y secar al vacío para obtener 6,97 g del compuesto de fórmula



como un polvo de color azul oscuro, que se utiliza para la etapa 3.

MS (ES +): m/z 337 (M<sup>+</sup> -1); UV / VIS (agua):  $\lambda_{\text{máx1}}$  634 nm,  $\lambda_{\text{máx2}}$  590 nm.

Etapa 3: Una solución de 0,5 g del compuesto de la fórmula (102a), 0,24 g de bis(2-(2-bromo-acetamida)etil)-disulfuro (RN 697755-79-6) y 0,08 g de carbonato de potasio en 50 ml de metanol se agita a 40° C durante 12 h.

- 5 Después de ese tiempo, se remueve el disolvente por evaporación, se disuelve el sólido restante en 5 ml de dimetil formamida y se deja caer esta solución en 20 ml de acetona.

Se recoge el precipitado resultante por filtración y se seca para obtener 0,23 g del compuesto de fórmula (101) en forma de un polvo de color azul oscuro, que se puede utilizar para el teñido de cabello.

MS (ES +): m/z 453 (M<sup>2+</sup>); UV / VIS (agua):  $\lambda_{\text{máx1}}$  642 nm,  $\lambda_{\text{máx2}}$  588 nm

## 10 B. Ejemplos de Aplicación:

La firmeza del color al lavado del cabello teñido se analiza mediante la escala de Grises de acuerdo con pigmentos orgánicos industriales de Herbst & Hunger, 2ª ed. engl. S. 61) No. 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe ", ISO 105-A02-1993.

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

- 15 Solución 1 (loción permanente, pH 8,2):

Agua, tioglicolato de amonio, bicarbonato de amonio, etoxidiglicol, hexilén glicol, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, aceite de ricino hidrogenado PEG-60, glicina, ácido etidróico, Isoceteth-20, Polisilicona-9, copolímero de estireno / PVP, Trideceth-12, amodimeticona, cloruro de cetrimonio, hidróxido de amonio, Polyquaternium-6, alcohol isopropílico, alcohol desnaturalizado, simeticona, perfume

- 20 Solución 2 (fijación permanente, pH 3,9):

Con base en:

Agua, peróxido de hidrógeno, propilén glicol, hidroxipropil laurildimonio proteína de trigo hidrolizada, PEG-5 cocamida, cocoanfoacetato de sodio, Polyquaternium-35, coco-betaína, acataminofén, ácido fosfórico, cloruro de sodio, perfume

- 25 Solución 3 (solución colorante):

Se disuelve 0,1% del colorante en una solución al 10 % de un agente tensioactivo no iónico (Plantacare 200UP, Henkel) ajustado a pH 9,5 utilizando ácido cítrico o monoetanolamina.

### Ejemplo de aplicación B1:

- 30 Se aplica una solución de material colorante al 0,1 %, en peso que consiste del compuesto de fórmula (2) en agua (pH 9,5) sobre el cabello seco (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio, dos marrón y dos dañadas) y se deja reposar durante 20 min a temperatura ambiente. Luego, se enjuagan los mechones con agua del grifo y se secan durante 12 horas.

Firmeza del color al lavado: 10 lavados con champú.

Resultados:		
<u>Mechón</u>	<u>Resultado del color</u>	<u>Firmeza del color al lavado</u>
rubio	azul / bueno	4 - 5
rubio medio	verde / bueno	4
dañado	azul / bueno	4

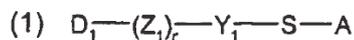
**Ejemplo de aplicación B2:**

- 5 Se aplica una solución 1 (loción permanente) sobre el cabello lavado con champú (dos mechones de cabello rubio, dos de rubio medio, dos marrones y dos dañado) y se deja reposar durante 10 min. Luego, se enjuagan los mechones con agua del grifo, y los mechones secados con toalla se tratan con la solución de material colorante al 0,1% en peso del ejemplo B1, se deja reposar durante 20 min y a continuación, se enjuaga. Luego, se tratan los mechones de cabello secados con toalla con la solución 2 (fijación permanente) y se deja reposar durante 10 min. A continuación se enjuagan los mechones con agua del grifo y se secan durante 12 horas a temperatura ambiente.
- 10 Firmeza del color al lavado: 10 lavados con champú.

Resultados:		
<u>Mechón</u>	<u>Resultado del color</u>	<u>Firmeza del color al lavado</u>
rubio	azul / bueno	5
rubio medio	verde / bueno	5
dañado	azul / bueno	5

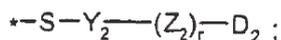
REIVINDICACIONES

1. Composiciones de fórmula



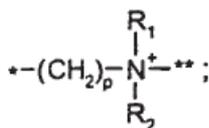
en donde

5 A es hidrógeno, o un radical de fórmula (1a)

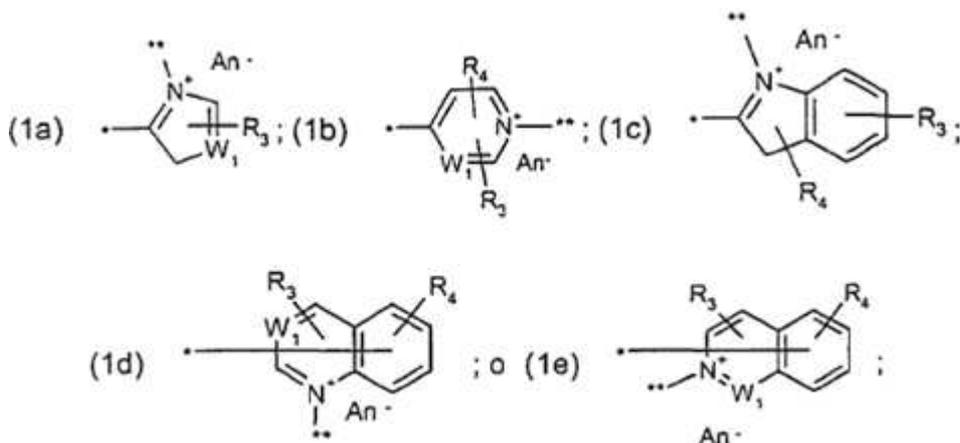


Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> independientemente entre sí son alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>; cicloalquileo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; arileno C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; o arileno C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>- (alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada, interrumpida, ininterrumpido o);

10 Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> independientemente entre sí son  $^{*}-(CH_2)_p-C(O)-^{**}$ ;  $^{*}-(CH_2CH_2-O)_s-^{**}$ ;  $^{*}-(CH_2)_p-C(O)O-^{**}$ ;  $^{*}-(CH_2)_p-OCO-^{**}$ ;  $^{*}-(CH_2)_p-N(R_1)-^{**}$ ;



$^{*}-(CH_2)_p-CON(R_1)-^{**}$ ;  $^{*}-(CH_2)_p-(R_1)NC(O)-^{**}$ ; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)<sub>2</sub>-, o un birradical catiónico de un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido de la fórmula



15 en donde

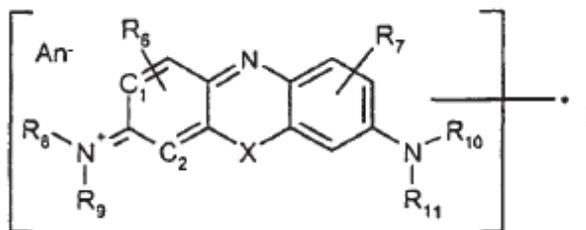
el asterisco \* indica el enlace con D<sub>1</sub> y/o D<sub>2</sub>;

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

W<sub>1</sub> es N o un radical de CR<sub>5</sub>;

20 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>14</sub>; alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>14</sub>; arilo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; arilo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>-(alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>); o alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> (arilo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>);

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> independientemente entre sí son el residuo de un colorante orgánico seleccionado de entre el radical de fórmula (1f)



R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>; alcoxi C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>; arilo C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; grupos aromáticos condensados; carboxilato; o grupos sulfonato;

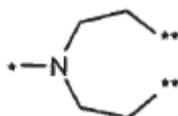
- 5 R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> cada uno independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>14</sub>, alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>14</sub>, arilo C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> - alquilo C<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>) sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada, monocíclicos o policíclicos, interrumpidos o no interrumpidos, o

R<sub>8</sub> está enlazado a C<sub>1</sub> junto con N<sup>+</sup> formando un anillo carbocíclico de 5 - 7 miembros; o

R<sub>9</sub> está enlazado a C<sub>2</sub> junto con N<sup>+</sup> formando un anillo carbocíclico de 5 - 7 miembros;

en donde en la fórmula (1f)

- 10 R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> o R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza forman un anillo de piperidina de fórmula (1b)



en donde

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

los asteriscos (\*\*) están dirigidos al átomo de nitrógeno que los une de R<sub>8</sub>/R<sub>9</sub> o R<sub>10</sub>/R<sub>12</sub> respectivamente.

- 15 X es -O-, o -N(R<sub>9</sub>)-, o -S-;

p es un número de 0 a 5;

r es 0 o 1; y

s es un número de 1 a 5.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

- 20 Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son cicloalquilenos C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>; o alquilenos C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>.

3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde

Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son alquilenos C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>.

4. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde

Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> independientemente entre sí son -C(O)-; \*-CH<sub>2</sub>-CO-NH-\*\*-; \*-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)-\*\*, o \*\*-(CO)-O-.

- 25 5. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde

D<sub>1</sub> es idéntico a D<sub>2</sub>;

Y<sub>1</sub> es idéntico a Y<sub>2</sub>;

Z<sub>1</sub> es idéntico a Z<sub>2</sub>;

p es 0; o 1; y

5 r es 1.

6. Un método de coloración de fibras que contienen queratina que comprende al tratamiento de la fibra con al menos un compuesto de fórmula (1).

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la coloración se lleva a cabo en presencia de un agente reductor.

10 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en donde el agente reductor se selecciona de ácido tioglicólico o sales del mismo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio e hidroquinona.

15 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, que comprende tratar la fibra que contiene queratina

(a) opcionalmente con un agente reductor, y

(b) con al menos un solo colorante de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1, y

(c) opcionalmente con un agente oxidante.

10. Una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1.

20 11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10 en forma de un champú, acondicionador, gel o emulsión.

12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 que comprende al menos un solo compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1, y un colorante directo y/o un colorante reactivo.