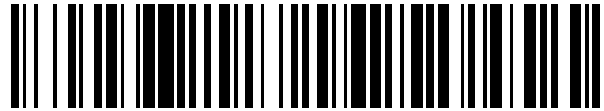


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 468 224**

51 Int. Cl.:

**C09B 51/00** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

**A61K 8/41** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2006 E 06763695 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 1893697**

54 Título: **Colorantes de nitrosulfuro**

30 Prioridad:

**23.06.2005 EP 05105619**

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

**16.06.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CREMER, CHRISTIAN y  
WALLQUIST, OLOF**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 468 224 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 nitrosulfuro

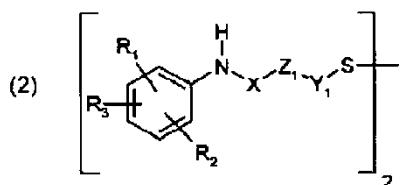
La presente invención se refiere a nuevos colorantes de nitrosulfuro, a composiciones de los mismos, a procedimientos para su preparación y a su uso para la pigmentación de materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contienen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

Por ejemplo, a partir del documento WO 95/01772 se sabe que los colorantes catiónicos se pueden usar para la pigmentación de material orgánico, por ejemplo queratina, seda, celulosa o derivados de celulosa, y también fibras sintéticas, por ejemplo poliamidas. Los colorantes catiónicos exhiben tonalidades muy brillantes. Una desventaja es su insatisfactoria resistencia al lavado.

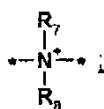
El documento DE 102 24 249 divulga colorantes de sulfuro para el cabello y procedimientos para teñir el cabello en condiciones reductoras. La referencia enseña que se obtienen buenos resultados de teñido mediante la adición de proteína disulfuroisomerasa a las composiciones para teñir el cabello. La proteína disulfuroisomerasa es un componente esencial.

El problema técnico es proporcionar los colorantes que se distinguen por un teñido profundo que tienen buenas propiedades de resistencia con respecto al lavado, la luz, la aplicación de champú y el frotado.

En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento de teñir fibras que contienen queratina, que comprende tratar la fibra con al menos un colorante de nitrosulfuro de fórmula



en la que  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, con independencia uno de otro, son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; -C(O)H; -C(O)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; -C(O)OH; -C(O)O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; NO<sub>2</sub>; o -NH(CO)-CH<sub>3</sub>;  
 Y<sub>1</sub> es alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cicloalquileno 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>-(alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>);  
 X es el enlace directo; o alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;  
 Z<sub>1</sub> es el enlace directo; o

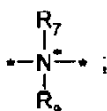


y  
 R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son cada uno de forma independiente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>, arilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>);  
 en la que al menos uno de los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub> es NO<sub>2</sub>;  
 con la condición de que el procedimiento no comprende poner en contacto el cabello con una enzima del tipo de una proteína disulfuroisomerasa (EC 5,3,4,1).

Preferentemente, Y<sub>1</sub> es alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; o cicloalquileno C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> y, lo más preferentemente, alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

Lo más preferido en el presente procedimiento son compuestos de fórmula (2), en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, con independencia uno de otro, son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; NO<sub>2</sub>; -NH(CO)-CH<sub>3</sub>; o -C(O)OH.

Preferentemente, en los compuestos de fórmula (2) Z<sub>1</sub> es el enlace directo; o



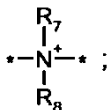
en la que  
 R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> se definen como en la fórmula 2.

En la fórmula (2), preferentemente

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> con independencia uno de otro, son hidrógeno; NO<sub>2</sub>; NH<sub>2</sub>; carboxi; -C(O)OH; o -NH(CO)-CH<sub>3</sub>;

Y<sub>1</sub> es alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

Z<sub>1</sub> es el enlace directo; o

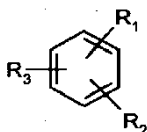


5

y

R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> cada uno independientemente uno de otro son hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>.

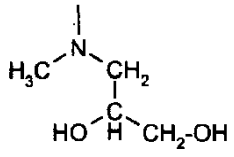
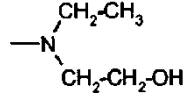
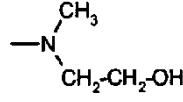
Los colorantes de nitrosulfuro usados en la presente invención derivan de colorantes nitro, es decir los restos fenilo



10 corresponden al colorantes nitro bien conocidos en la literatura, por ejemplo los siguientes colorantes nitro enumerados en la tabla siguiente:

<u>R<sub>a</sub></u>	<u>R<sub>b</sub></u>	<u>R<sub>c</sub></u>	<u>R<sub>d</sub></u>	<u>R<sub>e</sub></u>	<u>R<sub>f</sub></u>
-O-CH <sub>3</sub>		-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		-NO <sub>2</sub>	
-NH <sub>2</sub>	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O H			-NO <sub>2</sub>	
-NHCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>			-CF <sub>3</sub>	
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>			Cl	
-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>		-NH <sub>2</sub>	
-NHCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> O		-NO <sub>2</sub>			
		Cl		-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		NO <sub>2</sub>		NH <sub>2</sub>	
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>			NH <sub>2</sub>	
-NO <sub>2</sub>					
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>			-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	

(continuación)

<u>R<sub>a</sub></u>	<u>R<sub>b</sub></u>	<u>R<sub>c</sub></u>	<u>R<sub>d</sub></u>	<u>R<sub>e</sub></u>	<u>R<sub>f</sub></u>
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>		-OCH <sub>2</sub> CH(OH)OH		
-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>3</sub>		-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	
-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	-NO <sub>2</sub>		-N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH		
-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	-NO <sub>2</sub>		-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>		
	-NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	-NHCH <sub>3</sub>		
-NHCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>				
-NHCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>				
-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>				

Alquileno es, generalmente, alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, terc-butileno, n-pentileno, 2-pentileno, 3-pentileno o 2, 2'-dimetilpropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, n-hexileno, n-octileno, 1, 1', 3, 3'-tetrametilbutileno, 2-etilhexileno, nonileno o decileno.

El alquileno puede ser de cadena lineal, ramificada, o, desde alquilo C<sub>5</sub> ascendente, 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 alquileno 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>-, 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>-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>-, o -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>-, o -CO-CH<sub>2</sub>-, o -CH<sub>2</sub>CO-, o -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>-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>-, o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CONCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, o -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>-, o -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>-.

Arileno es, en general, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo fenilo o naftilo;

arilalquileno es, por ejemplo, aril C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alquilarileno es, por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> - arileno C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>. Cicloalquileno C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> es, por ejemplo, ciclopentileno, ciclohexileno, morfolileno o piperidinileno.

Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2, 2'-dimetilpropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-hexilo, n-octilo, 1, 1', 3, 3'-tetrametilbutilo o 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tredecilo, tetradecilo, pentadecilo o hexadecilo.

Alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> es, preferentemente, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi o pentiloxi.

Aril C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> es, por ejemplo, fenil-alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o naftil-alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

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

"Anión" indica, por ejemplo, un anión orgánico o inorgánico, tal como haluro, preferentemente cloruro y fluoruro, sulfato, sulfato de hidrógeno, fosfato, tetrafluoruro de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-sulfato, especialmente sulfato de metilo o sulfato de etilo; anión también indica lactato, formiato, acetato, propionato o un anión complejo, tal como la sal doble de cloruro de cinc.

El anión es, especialmente, un haluro, preferentemente cloruro o fluoruro, sulfato, sulfato de hidrógeno, sulfato de metilo, sulfato de etilo, fosfato, formiato, acetato o lactato.

El anión es, más especialmente, fluoruro, cloruro, sulfato de metilo, sulfato de etilo, formiato o acetato.

Un radical o biradical de un compuesto heterocíclico es, por ejemplo, un radical o biradical de tiofenilo, 1,3-tiazolilo, 1,2-tiazolilo, 1,3-benzotiazolilo, 2,3-benzotiazolilo, imidazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,3,5-tiadiazolilo, 1,3,4-triazolilo, pirazolilo, bencimidazolilo, benzopirazolilo, piridinilo, quinolinilo, pirimidinilo e isoxazolilo.

- 5 Un radical o biradical preferido de un compuesto heterocíclico es, por ejemplo, 1,3-tiazolilo, 1,2-tiazolilo, 1,3-benzotiazolilo, 2,3-benzotiazolilo, imidazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,3,5-tiadiazolilo, 1,3,4-triazolilo, pirazolilo, bencimidazolilo, benzopirazolilo, piridinilo, quinolinilo, pirimidinilo e isoxazolilo. Los compuestos heterocíclicos catiónicos más preferidos son imidazolilo, piridinilo, 1,3,4-triazolilo y 1,3-tiazolilo.

- 10 En la presente invención, un radical o biradical de un compuesto aromático es, por ejemplo, fenilo, naftilo, tiofenilo, 1,3-tiazolilo, 1,2-tiazolilo, 1,3-benzotiazolilo, 2,3-benzotiazolilo, imidazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,3,5-tiadiazolilo, 1,3,4-triazolilo, pirazolilo, bencimidazolilo, benzopirazolilo, piridinilo, quinolinilo, pirimidinilo e isoxazolilo, aminodifenilo, aminodifeniléter o azobenzenilo.

- 15 El radical o biradical o de un compuesto heterocíclico o aromático está insustituido o mono o polisustituido con, por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, por ejemplo flúor, bromo o cloro, nitro, trifluorometilo, CN, SCN, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, fenilsulfonilo, bencilsulfonilo, di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>aminosulfonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>sulfonilo o por di-(hidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminosulfonilo.

El procedimiento para la preparación de los colorantes de fórmula (2)

generalmente se inicia mezclando los compuestos de partida o mediante la adición gota a gota de un compuesto de partida al otro.

- 20 Habitualmente, la temperatura está en el intervalo de 0 a 26 °C, preferentemente de 17 a 26 °C durante el mezclado de los compuestos de partida.

El tiempo de reacción depende, generalmente, de la reactividad de los compuestos de partida, de la temperatura de reacción seleccionada y de la conversión deseada. El tiempo de reacción seleccionado normalmente está en el intervalo de una hora a tres días.

- 25 La temperatura de reacción es, preferentemente, de 0 a 67 °C, especialmente de 0 a 62 °C.

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

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

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

Se prefieren acetato potásico, metóxido sódico, piridina y 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano.

- 35 Además, la reacción se puede llevar a cabo con o sin un disolvente, pero preferentemente se lleva a cabo en presencia de un disolvente, preferentemente disolventes orgánicos o mezclas de disolventes.

Los disolventes son disolventes orgánicos y agua o una mezcla de disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos y agua.

- 40 Disolventes orgánicos son, por ejemplo, disolventes orgánicos polares próticos o apróticos, tales como alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol o glicoles, especialmente isopropanol, o nitrilo, tal como acetonitrilo o propionitrilo o amida, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpiridina, N-metilpirolidona o sulfóxido, tal como dimetilsulfóxido, o mezclas de los mismos.

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

- 45 Habitualmente, el procesamiento se inicia disminuyendo la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 7 a 27 °C, especialmente en el intervalo de 17 a 27 °C.

De forma ventajosa se puede disminuir la temperatura lentamente, es decir durante un periodo de varias horas.

En general, el producto de reacción se elimina mediante filtración y después se lava con agua o una solución salina y, posteriormente, se seca.

Normalmente, la filtración se lleva a cabo en un equipo de filtración estándar, por ejemplo embudos de Büchner, prensas de filtro, filtros de succión presurizados, preferentemente al vacío.

La temperatura para el secado depende de la presión aplicada. Normalmente, el secado se lleva a cabo al vacío a 5.000 – 20.000 Pa.

- 5 Normalmente, el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, especialmente de 50 a 80 °C y, más especialmente, en el intervalo de 55 a 75 °C.

De forma ventajosa, el producto se purifica mediante recristalización tras el aislamiento.

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

- 10 Los colorantes de fórmula (2) de acuerdo con la invención son adecuados para teñir materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nailon, y, preferentemente, cabello humano. Los colorantes obtenidos se distinguen por su profundidad de teñido y sus buenas propiedades de resistencia al lavado, tal como resistencia a la luz, al champú y al frotamiento. La estabilidad, en particular la estabilidad durante el almacenamiento de los colorantes de acuerdo con la invención son excelentes.

- 15 En general, los agentes colorantes del cabello sobre una base sintética pueden clasificarse en tres grupos:

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

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

- 20 Por lo tanto, los colorantes de fórmula (2) de la presente invención pueden combinarse con colorantes de la misma u otras clases de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes por oxidación; combinaciones de precursores de colorantes de un compuesto de acoplamiento así como con un compuesto diazotizado, o de un compuesto diazotizado protegido y/o colorantes catiónicos reactivos.

- 25 Los colorantes directos son de origen natural o pueden prepararse sintéticamente. Son colorantes no cargados, catiónicos o aniónicos tales como colorantes ácidos.

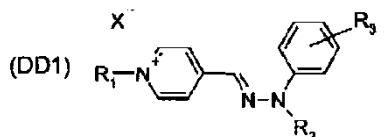
Los colorantes de fórmula (2) pueden usarse en combinación con al menos un colorante directo individual diferente de los colorantes de fórmula (2).

- 30 Los colorantes directos no requieren la adición de un agente oxidante para desarrollar su efecto colorante. De acuerdo con lo anterior, los resultados del teñido son menos permanentes que los obtenidos con composiciones colorantes permanentes. Por tanto, los colorantes directos se utilizan, preferentemente, para teñidos de cabello semipermanentes.

- 35 Ejemplos de colorantes directos se describen en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, pág. 248 - 250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por la The European Commission, obtenible en forma de disquete de the Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

- 40 Colorantes directos más preferidos que son útiles para la combinación con al menos un único colorante de fórmula (2), especialmente para teñido semipermanente, son: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidroxiethylaminoanisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxiethyleno-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxiethylpicrámico, 2, 6- diamino-3- ( (piridina-3il) -azo) piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilaminilina, 3-metilamino-4-nitrofenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilenoamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1, 2, 3, 4, -tetrahydroquinoxalina, 4-N-etil-1, 4-bis (2'-hidroxiethylamino-2-nitrobenzeno clorhidrato, 1-metil-3-nitro-4- (2'-hidroxiethyl) -aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxiethylaminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxiethylpropilamina-3-nitrofenol, hidroxiantrilaminopropilmetilo morfolino metosulfato, 4-nitrofenil-aminoethylurea, 6-nitro-p-toluidina, Azul ácido 62, Azul ácido 9, Rojo ácido 35, Rojo ácido 87
- 45 (eosina) , Violeta ácido 43, Amarillo ácido 1, Azul básico 3, Azul básico 6, Azul básico 7, Azul básico 9, Azul básico 12, Azul básico 26, Azul básico 99, Marrón básico 16, Marrón básico 17, Rojo básico 2, Rojo básico 22, Rojo básico 76, Violeta básico 14, Amarillo básico 57, Amarillo básico 9, Azul disperso 3, Naranja disperso 3, Rojo disperso 17, Violeta disperso 1, Violeta disperso 4, Negro disperso 9, Verde resistente FCF, Azul HC 2, Azul HC 7, Azul HC 8, Azul HC 12, Naranja HC 1, Naranja HC 2, Rojo HC 1, Rojo HC 10-11, Rojo HC 13, Rojo HC 16, Rojo HC 3, Rojo HC BN, Rojo HC 7, Violeta HC 1, Violeta HC 2, Amarillo HC 2, Amarillo HC 5, Amarillo HC 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.
- 50

Adicionalmente, los colorantes de fórmula (2) 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 preferido con colorantes catiónicos tales como amarillo básico 87, naranja básico 31 o rojo básico 51, o con otros 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



10

en la que

- $R_1$  y  $R_2$  son cada uno de forma independiente entre sí un alquilo  $C_1-C_8$ ; o un bencilo no sustituido o sustituido;  
 $R_3$  Es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , alcoxi  $C_1-C_8$ , cianuro o haluro, preferentemente hidrógeno; y  
 $X^-$  es un anión y, preferentemente, un compuesto de fórmula (DD1), en la que  
 $R_1$  es metilo;  $R_2$  es bencilo;  $R_3$  es hidrógeno y  $X^-$  es un anión; o en la que  
 $R_1$  es bencilo;  $R_2$  es bencilo;  $R_3$  es hidrógeno y  $X^-$  es un anión; o en la que  
 $R_1$  es bencilo;  $R_2$  es metilo;  $R_4$  es hidrógeno y  $X^-$  es un anión.

Adicionalmente, los colorantes catiónicos de nitroanilina y antraquinona son útiles para una combinación de un colorante de fórmula (2), por ejemplo los colorantes como se describe en las especificaciones de patente siguientes: El documento US-5 298 029, especialmente en col 2, l. 33 a col 5, l. 38; el documento US-5 360 930, especialmente en col 2, l. 38 a col 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente en col 2, l. 30 a col 5, l. 38; el documento US-5 256 823, especialmente en col 4, l. 23 a col 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente en col 4, l. 24 a col 5, l. 16; el documento EP-A-818 193, especialmente en p. 2, l. 40 a p. 3, l. 26; el documento US-5 486 629, especialmente en col 2, l. 34 a col 5, l. 29; y el documento EP-A-758 547 especialmente en p. 7, l. 48 a p. 8, l. 19.

Los colorantes de fórmula (2) también se pueden combinar con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes que se conocen con los nombres internacionales (índice de colores) o nombres comerciales.

En la patente de EE.UU. 6.248.314 se describen los colorantes ácidos preferidos que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (2). Incluyen el Color Rojo N° 120, Color Amarillo N° 4, Color Amarillo N° 5, Color Rojo N° 201, Color Rojo N° 227, Color Naranja N° 205, Color Marrón N° 201, Color Rojo N° 502, Color Rojo N° 503, Color Rojo N° 504, Color Rojo N° 506, Color Naranja N° 402, Color Amarillo N° 402, Color Amarillo N° 406, Color Amarillo N° 407, Color Rojo N° 213, Color Rojo N° 214, Color Rojo N° 3, Color Rojo N° 104, Color Rojo N° 105(1), Color Rojo N° 106, Color Verde N° 2, Color Verde N° 3, Color Naranja N° 207, Color Amarillo N° 202(1), Color Amarillo N° 202(2), Color Azul N° 202, Color Azul N° 203, Color Azul N° 205, Color Azul N° 2, Color Amarillo N° 203, Color Azul N° 201, Color Verde N° 201, Color Azul N° 1, Color Rojo N° 230(1), Color Rojo N° 231, Color Rojo N° 232, Color Verde N° 204, Color Verde N° 205, Color Rojo N° 401, Color Amarillo N° 403(1), Color Verde N° 401, Color Verde N° 402, Color Negro N° 401 y Color Morado N° 401, especialmente Color Negro N° 401, Color Morado 401, Color Naranja N° 205.

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

Las composiciones para el teñido del cabello que comprenden un colorante ácido se conocen. Se describen en, por ejemplo, "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, pág. 248 - 250, especialmente en las páginas 253 y 254.

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

Los colorantes de fórmula (2) de acuerdo con la presente invención también se pueden usar fácilmente en combinación con colorantes ácidos y/o adyuvantes, por ejemplo

- colorantes ácidos y un carbonato de alquileo, como se describe en la patente de EE.UU. 6.248.314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;
- las composiciones de colorantes ácidos para el cabello que comprenden varios tipos de disolventes orgánicos representados por alcohol bencilico como un disolvente penetrante tienen una buena penetrabilidad en el cabello, como se describe en las solicitudes de patente japonesa abiertas a consulta por el público N°

210023/1986 y 101841/1995;

- las composiciones de colorantes ácidos para el cabello con un polímero hidrosoluble o similar para evitar que la composición de colorante para el cabello gotee, como se describe en la solicitudes de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 87450/1998, 255540/1997 y 245348/1996;
- 5 - las composiciones de colorantes ácidos para el cabello con un polímero hidrosoluble de alcoholes aromáticos, carbonatos de alquileo inferior o similares como se describe en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 53970/1998 y la invención de patente japonesa nº 23911/1973.

Los colorantes de fórmula (2) también se pueden combinar con colorantes sin carga, por ejemplo seleccionados del grupo de las nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenazinas, fenotiazinas, bispirazolonas, derivados aza de bispirazol y metinas.

Adicionalmente, los colorantes de fórmula (2) también se pueden usar en combinación con sistemas de colorantes de oxidación.

Los colorantes de oxidación que, en su estado inicial no son colorantes sino precursores de colorantes, se clasifican de acuerdo sus propiedades químicas en compuestos de desarrollo y acopladores.

15 Colorantes de oxidación adecuados se describen en, por ejemplo

- el documento DE 19 959 479, especialmente en col 2, l. 6 a col 3, l. 11;
- "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, en las págs. 264 – 267 (colorantes de oxidación).

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

25 Adicionalmente, se pueden usar compuestos desarrolladores en forma de sal de adición de ácido compatible fisiológica, tal como clorhidrato o sulfato. Los compuestos desarrolladores que tienen radicales OH aromáticos también son adecuados en su forma de sal junto con una base, tales como fenolatos de metales alcalinos.

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

30 Los 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-hidroxi-etilaminoanisol, hidroxietil-3,4-metilendioxi-anilina, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, hidroxipropil-bis-(N-hidroxi-etil-p-fenilenediamina) clorhidrato, sulfato de hidroxietil-p-fenilenediamina, 4-amino-3-metilfenol, sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxi-etil)-1H-pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina o sulfato de 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina.

35 Compuestos acopladores preferidos son derivados de m-fenilendiamina, naftol, resorcina y derivados de resorcina, pirazolona y derivados de m-aminofenol, y, lo más preferentemente, los compuestos acopladores divulgados en el documento DE 19959479, pág.1, l. 33 a pág. 3, l. 11.

40 Los colorantes de fórmula (2) también se pueden usar junto con aldehídos insaturados como se divulga en el documento DE 19 717 224 (pág. 2, l. 50 a 66 y en la pág. 3 l. 8 a l. 12), que se pueden usar como colorantes directos o, como alternativa, junto con precursores de colorantes de oxidación.

Adicionalmente preferidos para una combinación con un colorante de fórmula (2) son los siguientes precursores de colorantes de oxidación:

- 45 - la combinación desarrollador/acoplador 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para evaluar tonalidades rojas;
- p-toluendiamina y 4-amino-2-hidroxitolueno para evaluar tonalidades azules-violetas;
- p-toluendiamina y 2-amino-4-hidroxi-etilaminoanisol para evaluar tonalidades azules;
- p-toluendiamina y 2,4-diamino-fenoxietinol para evaluar tonalidades azules;
- metil-4-aminofenol y 4-amino-2-hidroxitolueno para evaluar tonalidades naranjas;
- 50 - p-toluendiamina y resorcina para evaluar tonalidades marrones-verdes;
- p-toluendiamina y 1-naftol para evaluar tonalidades azules-violetas, o
- p-toluendiamina y 2-metilresorcina para evaluar tonalidades marrones-oro.



Adicionalmente, se pueden usar compuestos autooxidables en combinación con los colorantes de fórmula (2).

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

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

10 Los derivados de benceno autooxidables 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 sales de estos compuestos, que son accesibles con ácido.

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

- 15 Los colorantes de fórmula (2) también se pueden usar en combinación con colorantes naturales, tales como rojo henna, henna neutra, negro henna, flor de camomila, madera de sándalo, té negro, corteza *Rhamnus frangula*, salvia, madera de palo campeche, raíz de rubia, cato, sedre y raíz de palomilla de tintes. Dichos colorantes se describen en, por ejemplo, el documento EP-A-404 868, especialmente en la pág. 3, l. 55 a la pág. 4, l. 9.

20 Adicionalmente, los colorantes de fórmula (2) también se pueden usar en combinación con compuestos diazotizados protegidos.

Los compuestos diazotizados protegidos son, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas (1) - (4) en el documento WO 2004/019897 páginas de puente 1 y 2) y los correspondientes componentes de acoplamiento hidrosolubles (I) - (IV), como se divulga en la misma referencia, pág. 3 a

- 25 Otros colorantes preferidos o combinaciones de colorantes que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (2) de acuerdo con la presente invención se describen en

(DC-01): Documento WO 95/01772, en el que se divulgan mezclas de al menos dos colorantes catiónicos, especialmente la pág. , l. 7 a pág. 4, l. 1, preferentemente pág. 4, l. 35 a pág. 8, l. 21; formulaciones pág. 11, último § - pág. 28, l. 19;

- 30 (DC-02): Documento US 6.843.256, en el que se divulgan colorantes catiónicos, especialmente los compuestos de fórmulas (1), (2), (3) y (4) (col. 1, l. 27-col. 3, l. 20, y preferentemente los compuestos como se preparan 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 pág. 2, l. 44 a pág. 9, l. 56 y, preferentemente, pág. 9, l. 58 a pág. 48, l. 12; procedimientos para teñir fibras que contienen queratina, especialmente pág. 50, l. 15 a 43; ; formulaciones pág. 50, l. 46 a pág. 51, l. 40;

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

(DC-05): Documento US 6.368.360, en el que se divulgan 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;

- 40 (DC-06): Documento EP 1.166.752, en el que se divulgan colorantes catiónicos (pág. 3, l. 22 - pág. 4, l. 15) y absorbentes UV aniónicos (pág. 4, l. 27 - 30); formulaciones pág. 7, l. 50 - pág. 9, l. 56;

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

- 45 (PC-08): Documento FR-2788432, en el que se divulgan combinaciones de colorantes catiónicos con Arianor, especialmente pág. 53, l. 1 a pág. 63, l. 23, más especialmente pág. 51 a 52, lo 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 colorantes arianoren y/u oxidativos, especialmente pág. 2, l. 16 a p. 3, l. 16; formulaciones de colorantes en la pág. 53, l. 1 a pág. 63, l. 23;

(DC-09): Documento DE-A-19 713 698, en el que se divulgan las combinaciones de colorantes directos y fijadores de onda permanentes que comprenden un agente de oxidación, un colorante de oxidación y un colorante directo, especialmente, p. 4, l. 65 a pág. 5, l. 59;

- 50 (DC-10): Documento EP 850.638, en el que se divulgan compuestos desarrolladores y agentes oxidantes, especialmente describen pigmentos directos, especialmente pág. 2, l. 27 a pág. 7, l. 46 y, preferentemente, pág. 7, l. 20 a pág. 9, l. 26; formulaciones de colorantes pág. 2, l. 3 - 12 y l. 30 a pág. 14, y pág. 28, l. 35 - pág. 30, l. 20; preferentemente pág. 30, l. 25 - pág. 32, l. 30

(DC-11): Documento US 6.190.421, en el que se divulgan mezclas extemporáneas de una composición (A) que contiene uno o más precursores del colorante de oxidación y opcionalmente uno o más acopladores, de una composición (B), en forma de polvo, que contiene uno o más colorantes directos (col. 5, l. 40 - col. 7, l. 14),

dispersos opcionalmente en un excipiente pulverulento orgánico y/o un excipiente mineral pulverulento, y una composición (C) que contiene uno o más agentes oxidantes; formulaciones col. 8, l. 60 - col. 9, l. 56;;

(DC-12): Documento US 6.228.129, en el que se divulga una composición lista para el uso que comprende al menos una base de oxidación, al menos un colorante directo catiónico y al menos una enzima del tipo 2-electrón oxidorreductasa en presencia de al menos un donante para dicha enzima, especialmente col: 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulaciones para colorantes en col. 2, l. 16 a col. 25, l. 55, se describe un dispositivo de tinción multicompartimental en col. 26, l. 13 24

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

(DC-14): Documento WO 99/20234, en el que se describen composiciones que comprenden al menos un colorante catiónico directo y al menos un colorante autooxidable, especialmente derivados de benceno, indol e indolina, preferentemente colorantes directos en pág. 2, l. 19 a pág. 26, l. 4, y colorantes autooxidables, como los divulgados especialmente en pág. 26, l. 10 a pág. 28, l. 15; formulaciones para colorantes especialmente en pág. 34, l. 5 a pág. 35, l. 18;

(DC-15): Documento EP 850 636, en el que se divulgan composiciones colorantes por oxidación que comprenden al menos un colorante directo y al menos un derivado de meta-aminofenol como componente de acoplamiento y al menos un compuesto desarrollador y un agente oxidante, especialmente pág. 5, l. 41 a pág. 7, l. 52, formulaciones para colorantes pág. 19, l. 50 - pág. 22, l. 12;

(DC-16): Documento EP -850.637, en el que se divulgan composiciones colorantes por oxidación que comprenden al menos una base de oxidación seleccionada de para-fenilendiaminas y bis (fenil) alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de las mismas, al menos un acoplador seleccionado de meta-difenoles, y las sales de adición de ácido de los mismos, y al menos un colorante directo catiónico, y al menos un agente oxidante, especialmente pág. 6, l. 50 a pág. 8, l. 44; formulaciones para colorantes pág. 21, l. 30 - pág. 22, l. 57;

(DC-17): Documento WO 99/48856, en el que se divulgan composiciones colorantes por oxidación que comprenden acopladores catiónicos, especialmente pág. 9, l. 16 - pág. 13, l. 8, y pág. 11, l. 20 - pág. 12, l. 13; formulaciones para colorantes pág. 36, l. 7- pág. 39, l. 24;

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

En las combinaciones de colorantes divulgadas en las referencias (DC-01 - DC-18) anteriores, los pigmentos de fórmula (2) de acuerdo con la presente invención pueden añadirse a las combinaciones de colorantes o formulaciones de colorantes o al menos uno de los colorantes divulgados en estas referencias pueden ser reemplazadas con al menos un colorante de fórmula (2).

La presente invención también se refiere a formulaciones que se usan para el teñido de materiales orgánicos, preferentemente de fibras que contienen queratina y, lo más preferentemente, cabello humano, que comprenden al menos un colorante de fórmula (2)

Las formulaciones que se usan para el teñido de materiales orgánicos, preferentemente de fibras que contienen queratina y, lo más preferentemente, de cabello humano, comprenden al menos

(a) de 0,001 a 5, preferentemente de 0,005 a 4, más particularmente de 0,2 a 3 % en peso de al menos un colorante de fórmula (2);

(b) de 1 a 40, preferentemente de 5 a 30 % en peso de un disolvente; y

(c) de 0,01 a 20 % en peso de un adyuvante.

Las formulaciones pueden aplicarse a la fibra que contiene queratina, preferentemente cabello humano, en diferentes formas técnicas.

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

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

Las composiciones colorantes se aplican sobre el cabello a un intervalo de temperatura de 25 a 200, preferentemente de 18 a 80 y, lo más preferentemente, de 20 a 40 °C.

Formas preferidas de formulaciones son composiciones listas para el uso o dispositivos de colorantes con múltiples compartimentos o "kits" o cualquiera de los sistemas de envasado con compartimentos como se describe en, por ejemplo, el documento US 6.190.421, col 2, l. 16 a 31.

El valor de pH de las composiciones colorantes listas para el uso normalmente es de 2 a 11, preferentemente de 5 a

10.

Preferentemente las composiciones colorantes, que no son estables a la reducción, se preparan con composiciones libres de agentes oxidantes justo antes del proceso de teñido.

5 Una realización preferida de la presente invención se refiere a la formulación de colorantes, en la que los colorantes de fórmula (2) están en forma de polvo.

Las formulaciones en polvo se usan, preferentemente, si hay problemas de estabilidad y/o solubilidad como se describen, por ejemplo en, el documento DE197 13 698, pág. 2, l. 26 a 54 y pág. 3, l. 51 a pág. 4, l. 25, y pág. 4, l. 41 a pág. 5 l. 59.

10 Formulaciones cosméticas adecuadas para tratamiento de cabello son preparaciones para el tratamiento de cabello, por ejemplo preparaciones para lavado de cabello en forma de champús y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo, preparaciones para pretratamientos o productos que se dejan en el cabello tales como pulverizadores, cremas, geles, lociones, espumas y aceites, tónicos para el cabello, cremas para peinado, geles para peinado, pomadas, enjuagues para el cabello, envases de tratamiento, tratamientos intensivos para el cabello, preparaciones para estructuración del cabello, por ejemplo preparaciones para ondulado del cabello para  
15 ondas permanentes (ondas en caliente, ondas suaves, ondas en frío) , preparaciones para alisado del cabello, preparaciones líquidas para fijación del cabello, espumas para el cabello, lacas para el cabello, preparaciones para decoloración, por ejemplo soluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclaradores, cremas decolorantes, polvos decolorantes, pastas o aceites decolorantes, colorantes para el cabello temporales, semipermanentes o permanentes, preparaciones que contienen colorantes autooxidantes, o colorantes naturales para el cabello, tales como henna o manzanilla.

20 Para uso en cabello humano, las composiciones colorantes de la presente invención normalmente pueden incorporarse en un vehículo cosmético acuoso. Vehículos cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo, emulsiones de A/Ac, Ac/A, Ac/A/Ac, A/Ac/A o PIT y todas clase de microemulsiones, cremas, pulverizadores, emulsiones, geles, polvos y también soluciones de espumado que contienen tensioactivos, por ejemplo, champús u otras preparaciones, que son adecuados para uso sobre fibras que contienen queratina. Tales formas de uso se describen con detalle en Research Disclosure 42448 (Agosto de 1999). En caso necesario, también es posible incorporar las composiciones colorantes en vehículos anhidros como los descritos, por ejemplo, en el documento US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención también son adecuadas de manera excelente para el procedimiento de tinción descrito en el documento DE-A-3 829  
30 870 utilizando un peine colorante o un cepillo colorante.

Los constituyentes de los vehículos acuosos están presentes en las composiciones colorantes de la presente invención en las cantidades habituales, por ejemplo los emulsionantes pueden estar presentes en las composiciones colorantes en concentraciones de 0,5 a 30% en peso y los espesantes en concentraciones de 0,1 a 25% en peso de la composición colorante total.

35 Vehículos adicionales para composiciones colorantes se describen en, por ejemplo, "Dermatology" editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, pág. 248-250, especialmente en pág. 243, l. 1 a pág. 244, l. 12.

Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

40 de 0,01 a 5 % en peso de un colorante de fórmula (2);  
8 % en peso de PEG-5 laurilcitrate disódico sulfosuccinato, Lauretsulfato sódico;  
20 % en peso de cocoamfocetato sódico;  
0,5 % en peso de metoxi PEG/PPG-7/3 aminopropil dimeticona;  
0,3 % en peso de cloruro de hidroxipropilo guar hidroxipropitrimonio;  
2,5 % en peso de PEG-200 palmato de glicerilo hidrogenado; PEG-7 cocoato de glicerilo;  
45 0,5 % en peso de PEG-150 diestearato;  
2,2. % en peso de ácido cítrico;  
perfume, conservantes, y  
agua hasta 100%.

50 Los colorantes de fórmula (2) pueden almacenarse en una preparación líquida hasta en forma de pasta (acuosa o no acuosa) o en forma de un polvo seco.

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

55 Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención pueden comprender cualquier ingrediente activo, aditivo o adyuvante conocido para tales preparaciones, tales como tensioactivos, disolventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizantes lumínicos.

Los siguientes adyuvantes se utilizan preferentemente en las composiciones de teñido del cabello de la presente invención:

- polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de polivinil pirrolidona y vinil pirrolidona/acetato de vinilo y polisiloxanos;
- 5 - polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, tales como los disponibles comercialmente bajo el nombre Merquat® 280 y el uso de los mismos en el teñido del cabello tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A-4 421 031, especialmente pág. 2, l. 20 a 49, o el documento EP-A 953-334;
- 10 - copolímeros de acrilamida/dimetildialilamonio, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizados con sulfato de dietilo/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolínio;
- alcohol polivinílico cuaternizado;
- polímeros zwitteriónicos y anfotéricos, tales como copolímeros de cloruro de acrilamido-propiltrimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de terc-butilaminoetilo/metacrilato de 2-  
15 hidroxipropilo;
- polímeros aniónicos tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de éter metilvinílico/anhídrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butil acrilamida;
- 20 - espesantes, tales como agar, goma guar, alginatos, goma de xantana, goma arábica, goma de karaya, harina de algarroba, gomas de linaza, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones de almidón y derivados, coloides tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico;
- agentes estructurantes, tales como glucosa y ácido maleico;
- compuestos para el acondicionamiento del cabello, tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de  
25 huevo, cefalinas, aceites de silicona y compuestos acondicionadores, tales como los descritos en el documento DE-A-19 729 080, especialmente pág. 2, l. 20 a 49, el documento EP-A-834 303, especialmente pág. 2, l. 18 - pág. 3, l. 2, o el documento EP-A-312 343, especialmente pág. 2, l. 59 - pág. 3, l. 11;
- hidrolizados de proteína, especialmente hidrolizados de elastina, colágeno, queratina, proteína de leche, proteína de soja y de proteína de suero, productos de condensación de los mismos con ácidos grasos y también hidrolizados  
30 de proteínas cuaternizadas;
- aceites de perfume, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas,
- solubilizantes, tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y dietilenglicol,
- ingredientes activos anticaspa, tales como piroctonas, olaminas y Omadina de cinc,
- sustancias para ajustar el valor de pH;
- 35 - pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolodioncarboxílicos y sales de los mismos, extractos vegetales y vitaminas;
- colesterol;
- estabilizantes lumínicos y absorbentes de UV como se enumeran en la siguiente tabla:

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

Nº	Nombre químico	Nº CAS
1	1 (+/-) -1, 7, 7-trimetil-3-[(4-metilfenil) metilen]biciclo-[2.2.1] heptan-2-ona	36861 - 47 - 9
2	1, 7, 7-trimetil-3- (fenilmetilen) biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	15087 - 24 - 8
3	(2-Hidroxi-4-metoxifenil) (4-metilfenil) metanona	1641 - 17 - 4
4	2, 4-dihidroxibenzofenona	131 - 56 - 6
5	2, 2', 4, 4'-tetrahidroxibenzofenona	131 - 55 - 5
6	2-hidroxi-4-4-metoxi benzofenona;	131 - 57 - 7
7	2,2-dihidroxi-4, 4'-dimetoxibenzofenona	131 - 54 - 4
8	2,2-dihidroxi-4-metoxibenzofenona	131 - 53 - 3
9	1-[4- (1, 1-dimetiletil) fenil]-3- (4-metoxifenil) propano-1, 3-diona	70356 - 09 - 1
10	Ciclohexil-2-hidroxi benzoato de 3, 3, 5-trimetilo	118 - 56 - 9
11	p-metoxicinamato de isopentilo	71617 - 10 - 2

(continuación)

Tabla 1: Absorbente de UV que se pueden usar en las composiciones colorantes de la presente invención		
Nº	Nombre químico	Nº CAS
12	Mentil-o-aminobenzoato	134 - 09 - 8
13	Salicilato de mentilo	89 - 46 - 3
14	2-ciano, 3, 3-difenilacrilato de etilhexilo	6197 - 30 - 4
15	4- (dimetilamino) benzoato de 2-etilhexilo	21245 - 02 - 3
16	4-metoxicinamato de 2-etilhexilo	5466 - 77 - 3
17	Salicilato de 2-etilhexilo	118 - 60 - 5
18	Ácido benzoico, 4, 4', 4"- (1, 3, 5-triazina-2, 4, 6-triiltriimino) tris-tris (2etilhexil) éster; 2, 4, 6-trianilino- (p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi) -1, 3, 5-triazina	88122 - 99 - 0
19	Ácido benzoico, 4-amino-, éster etílico, polímero con oxirano	113010 - 52 - 9
20	2-propenamida, N-[[4-[(4, 7, 7-trimetil-3-oxobicyclo[2.2.1]hept-2-iliden) metil]fenil]metil]-, homopolímero	147897 - 12 - 9
21	Salicilato de trietanolamina	2174 - 16 - 5
22	2, 2'-Meten-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-triazina-2, 4-diil]diimino]bis-, bis (2-etilhexil)-éster	154702 - 15 - 5
25	Fenol, 2- (2H-benzotriazol-2-il) -4-metil-6-[2-metil-3-[1, 3, 3, 3-tetrametil-1-(trimetilsilil) oxil]disiloxanil]propil]-	155633 - 54 - 8
26	Dimeticodietilbezalmalonato	207574 - 74 - 1
27	Ácido benzoico, 2-[4- (dietilamino) -2-hidroxibenzoil]-, éster hexílico	302776 - 68 - 7
28	, 3, 5-Triazina, 2, 4, 6-tris (4-metoxifenil)-	7753 - 12 - 0
29	1, 3, 5-Triazina, 2, 4, 6-tris[4-[(2-etilhexil) oxil]fenil]-	208114 - 14 - 1
30	Ácido 2-Propenoico, 3- (1H-imidazol-4-il)-	104 - 98 - 3
31	Ácido benzoico, 2-hidroxi-, [4- (1-metiletil) fenil]metil éster	94134 - 93 - 7
32	1, 2, 3-Propanotriol, 1- (4-aminobenzoato)	136 - 44 - 7
33	Ácido bencenoacético, 3, 4-dimetoxi-a-oxo	4732 - 70 - 1
34	Ácido 2-propenoico, 2-ciano-3, 3-difenil-, éster etílico	5232 - 99 - 5
35	Ácido antranílico, éster p-ment-3-ílico	134 - 09 - 8
36	1, 3, 5-Triazina-2, 4, 6-triamina, N, N'-bis[4-[5- (1, 1-dimetilpropil) -2-benzoxazolil]fenil]-N"- (2-etilhexil) -o Uvasorb K2A	288254 - 16 - 0
37	Ácido 2-hidroxi-4-4-metoxi benzofenona-5-sulfónico	4065 - 45 - 6

(continuación)

Tabla 1: Absorbente de UV que se pueden usar en las composiciones colorantes de la presente invención		
Nº	Nombre químico	Nº CAS
38	Ácido alfa- (2-oxoborn-3-iliden) tolueno-4-sulfónico y sus sales	56039 - 58 - 8
39	N, N, N-trimetil-4-[ (4, 7, 7-trimetil-3-oxobiciclo[2, 2, 1]hept-2iliden) metil]anilinio sulfato de metilo;	52793 - 97 - 2
40	Ácido 4-aminobenzoico	150 - 13 - 0
41	ácido 2-fenil-1H-bencimidazol-5-sulfónico	27503 - 81 - 7
42	3, 3'- (1, 4-fenilendimetileno) bis[ácido 7, 7-dimetil-2-oxo-biciclo[2.2.1]heptano-1-metanosulfónico]	90457 - 82 - 2
43	Sal 2, 2'- (1, 4-fenileno) bis-del ácido 1H-bencimidazol-4, 6-disulfónico	180898 - 37 - 7
44	ácido benzenosulfónico, 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-metilbenzenosulfónico (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-fenileno) bis	170864 - 82 - 1
48	Propanaminio, 3-[[3-[3- (2H-benzotriazol-2-il) -5- (1, 1-dimetil-etil) -4hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N, N-dietil-N-metil-, sal de metil sulfato	340964 - 15 - 0
49	Ácido 2, 2'-bis (1, 4-fenileno) -1H-bencimidazol-4, 6-disulfónico, sal monosódica o disódica fenil dibencimidazol tetrasulfonato o Neoheliopan aP	349580 - 12 - 7,

El uso de absorbentes de UV puede proteger de manera efectiva el cabello natural y teñido del daño producido por los rayos del sol e incrementar la resistencia al lavado del cabello teñido.

- 5 Adicionalmente, los absorbentes de UV o combinaciones de los mismos pueden usarse en las composiciones colorantes:
- absorbentes de UV catiónicos de benzotriazol como, por ejemplo, los descritos en el documento WO 01/36396, especialmente en la pág. 1 l. 20 a pág. 2, l. 24 y se prefiere en la pág. 3 a 5 y en la pág. 26 a 37;
  - 10 - absorbentes de UV catiónicos de benzotriazol en combinación con antioxidantes como los descritos en el documento WO 01/36396, especialmente en pág. 11, l. 14 a pág. 18;
  - absorbentes de UV en combinación con antioxidantes como se describe en la patente de Estados Unidos 5 922 310, especialmente en col 2, l. 1 a 3
  - absorbentes de UV en combinación con antioxidantes como se describe en la patente de Estados Unidos 4.786.493, especialmente en col 42 a col 2, l. 7, y se prefiere en col 3, 43 a col 5, l. 20;
  - 15 - combinación de absorbentes de UV como se describe en la patente de Estados Unidos No. 5 830 441, especialmente en col 4, l. 53 a 56
  - combinación de absorbentes de UV como se describe en el documento WO 01/36396, especialmente en pág. 11, l. 9 a 13; o
  - 20 - derivados de triazina como los descritos en el documento WO 98/22447, especialmente en la pág. 1, l. 23 a pág. 2, l. 4, y se prefiere en pág. 2, l. 11 a pág. 3, l. 15 y lo más preferido en pág. 6 a 7, y 12 a 16.

Las preparaciones cosméticas adecuadas pueden contener normalmente de 0,05 a 40% en peso, preferentemente 0,1 a 20% en peso, en base al peso total de la composición, de uno o más absorbentes de UV;

- reguladores de la consistencia, tales como ésteres de azúcares, ésteres de poliol o éteres de poliol alquilo;
- grasas y ceras, tales como esperma de ballena, cera de abejas, cera montan, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos;
- alcanolamidas grasas;
- polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50000, por ejemplo tales como los descritos en el documento EP-A-801 942, especialmente en la pág. 3, l. 44 a 55,
- agentes de formación de complejos, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,
- sustancias de hinchamiento y penetración, tales como polioles y éter de poliol, tales como los que se enumeran extensamente, por ejemplo, en el documento EPA-962 219, especialmente pág. 27, l. 18 a 38, por ejemplo glicerol, propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, butilglicol, alcohol bencílico, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol;
- opacificantes, tales como látex;
- agentes anacarantes, tales como mono y diestearato de etilenglicol;
- propelentes tales como mezclas propano-butano, N<sub>2</sub>O, éter dimetílico, CO<sub>2</sub> y aire;
- antioxidantes; preferentemente los antioxidantes fenólicos y compuestos nitroxilo impedidos divulgados en ip.com (IPCOM # 000033153D);
- polímeros que contienen azúcar, como se describe en el documento EP-A-970 687;
- sales de amonio cuaternario, como se describe en el documento WO 00/10517;
- agentes inhibidores de bacterias, tales como conservantes que tienen una acción específica contra bacterias grampositivas, tales como éter 2, 4, 4'-tricloro-2'-hidroxidifenílico, clorhexidina (1, 6-di (4-clorofenil-biguanido) hexano) o TCC (3, 4, 4'-triclorocarbanilida). Un gran número de sustancias aromáticas y aceites etéreos tienen también 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 flores de lima. También se ha demostrado que el monolaurato de glicerol es un agente bacteriostático. La cantidad de agentes inhibidores de bacteria adicionales presentes normalmente es de 0.1 a 2% en peso, en base al contenido de sólidos de las preparaciones;

Las composiciones colorantes comprenden en general al menos un tensioactivo.

Tensioactivos adecuados son tensioactivos zwitteriónicos o anfóteros, o, más preferentemente, tensioactivos aniónicos, no iónicos y/o catiónicos

- Tensioactivos aniónicos adecuados en las composiciones colorantes incluyen todas las sustancias aniónicas de superficie activa 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 lipófilo que tiene aproximadamente de 10 a 22 átomos de carbono. Además también pueden estar presentes en la molécula grupos glicol o poliglicol éter, grupos éster, éter y amida y, también, grupos hidroxilo. Los siguientes son ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados, cada uno en la forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales de mono, di o trialcanolamonio que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:

- ácidos grasos lineales que tienen de 10 a 22 átomos de carbono (jabones)
- ácidos éter carboxílicos de fórmula  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ , en la que R es un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 22 átomos de carbono y  $x = 0$  o de 1 a 16,
- acil sarcósidos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- acil táuridos 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 sulfosuccínicos de mono y dialquilo que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésteres sulfosuccínicos de monoalquilpolioxiétilo que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y de 1 a 6 grupos oxietilo,
- sulfonatos de alcano lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
- sulfonatos de  $\alpha$ -olefina lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
- ésteres metílicos de ácidos  $\alpha$ -sulfo grasos de ácidos grasos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono.
- sulfatos de alquilo y éter sulfatos de alquil poliglicol de fórmula  $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$ , en la que R' es. Preferentemente, un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 18 átomos de carbono y  $x' = 0$  o de 1 a 12,
- mezclas de hidroxisulfonatos de superficie activa de acuerdo con el documento DE-A-3 725 030;
- hidroxialquilpolietileno sulfatado y/o hidroxialquilenpropilenglicol éter de acuerdo con el documento DE-A-3 723 354, especialmente pág. 4, l. 42 a 62,
- sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen de 12 a 24 átomos de carbono y 1 a 6 dobles enlaces de acuerdo con el documento DE-A-3 926 344, especialmente pág. 2, l. 36 a 54,

- 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/u óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, o
- tensioactivos aniónicos, como se describen en el documento WO 00/10518, especialmente pág. 45, l. 11 a pág. 48, l. 3.

Tensioactivos aniónicos preferidos son sulfatos de alquilo, sulfatos de alquil poliglicol éter y otros ácidos carboxílicos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono del grupo alquilo y hasta 12 grupos glicol éter en la molécula, y también especialmente sales de ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> saturados y especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.

Compuestos de superficie activa que portan al menos un grupo de amonio cuaternario y al menos un grupo COO<sup>-</sup> o -SO<sub>3</sub> en la molécula son tensioactivos zwitteriónicos terminados. Se da preferencia a las denominadas betaínas, 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-hidroxiethylimidazolina que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también glicinato de cocoacilaminoethylhidroxiethylcarboximetilo. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es la amida de ácido graso derivada conocida por el nombre CTFA de cocoamidopropil betaína.

Tensioactivos anfólicos son compuestos de superficie activa que, además del grupo alquilo o acilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> y contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH o -SO<sub>3</sub>H en la molécula y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfólicos adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, teniendo cada uno aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Tensioactivos anfólicos que reciben preferencia especial son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoethylaminopropionato y acilsarcosina C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>.

Tensioactivos no iónicos adecuados se describen en el documento WO 00/10519, especialmente pág. 45, l. 11 a pág. 50, l. 12. Tensioactivos no iónicos contienen como grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo polioliol, un grupo polialquilen glicol éter o una combinación de grupos polioliol y poliglicol éter. Dichos compuestos son, por ejemplo:

- productos de adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno con alcoholes grasos lineales que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono y con alquilfenoles que tienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,
- mono y di-ésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> en productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno con glicerol,
- mono y oligoglicósidos de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> 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 sorbitano de ácidos grasos,
- productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácidos grasos.

Los tensioactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/o de propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden ser productos que tienen una distribución homóloga "normal" o productos que tienen una distribución homóloga restringida. La distribución homóloga "normal" son mezclas de homólogos obtenidas en la reacción de alcoholes grasos y óxido de alquilen utilizando metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Distribuciones homólogas restringidas, por otro lado, se obtienen cuando, por ejemplo, se utilizan como catalizador hidrotalcitas, sales de metales alcalinos de éteres de ácidos carboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos.

Puede preferirse el uso de productos que contienen distribución homóloga restringida.

Ejemplos de tensioactivos catiónicos que pueden usarse 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 trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetiltrimetilamonio. Tensioactivos catiónicos adicionales que pueden usarse de acuerdo con la invención son hidrolizados de proteínas cuaternizadas.

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



Alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácidos grasos, tales como la estearilamidopropildimetilamino obtenible con el nombre Tego Amid® 18 son también preferidos como tensioactivos en las presentes composiciones colorantes. Se distinguen no solamente por una buena acción acondicionadora sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

- 5 Los compuestos de éster cuaternarios, los denominados "estenquats", tales como hidroxialquildialcoiloxialquilamonio metosulfatos de metilo comercializado con el nombre comercial Stepantex®, también son muy fácilmente biodegradables.

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

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

- 15 Los colorantes de fórmula (2) son adecuados para el teñido de material orgánico, preferentemente fibras que contienen queratina.

Una realización preferida adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para tratar fibras que contienen queratina con los colorantes de sulfuro de fórmula (2).

El procedimiento comprende tratar el cabello en presencia de un agente reductor.

- 20 Los agentes reductores preferidos son, por ejemplo, ácido tioglicólico o sales del mismo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, homocisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico y las sales del mismo, tioglicerina, sulfito sódico, ditionita, sulfito amónico, bisulfito sódico, metabisulfito sódico, hidroquinona o fosfitos.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de

- 25 a. tratar las fibras que contienen queratina con un compuesto de fórmula (2),  
 b. dejar el cabello coloreado durante el periodo de tiempo deseado,  
 c. eliminar el color aplicado en la etapa a) del cabello poniendo en contacto el cabello con una composición de eliminación del color en base acuosa que contiene un agente reductor capaz de romper los enlaces S-S- entre la  
 30 molécula de colorante y la superficie de la fibra del cabello para hacer que la molécula colorante se disocie de la fibra del cabello.

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

- a) un agente reductor, y  
 b) al menos un único colorante de sulfuro de fórmula (2) como se ha definido anteriormente y, opcionalmente  
 c) con un agente oxidante.

- 35 La secuencia de las etapas de reacción generalmente no es muy importante, el agente reductor puede aplicarse primero o en una etapa final.

Se prefiere un procedimiento que comprende tratar el cabello

- 40 a<sub>1</sub>) con al menos un único colorante de fórmula (2), y  
 b<sub>1</sub>) después con un agente reductor; o  
 un procedimiento que comprende tratar el cabello  
 a<sub>2</sub>) con agente reductor, y  
 b<sub>2</sub>) después con al menos un único colorante de sulfuro de fórmula (2) como se ha definido anteriormente.

En la presente invención se prefiere adicionalmente un procedimiento que comprende poner en contacto el cabello

- 45 a) con un agente reductor,  
 b) a continuación con al menos un único colorante de fórmula (2), y  
 c) a continuación con un agente oxidante.

Un procedimiento adicional de la presente invención comprende tratar el cabello

- 50 a) con al menos un único colorante de fórmula (2),  
 b) a continuación con un agente reductor, y  
 c) a continuación con un agente oxidante.

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

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

La base es por ejemplo hidróxido sódico, amoníaco o monoetanolamina.

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

Los colorantes de fórmula (2) son adecuados para el teñido completo del cabello, es decir cuando el teñido del cabello se produce una primera vez, y también para volver a teñir posteriormente o teñir bloques o partes del cabello.

10 Los colorantes de fórmula (2) se aplican sobre el cabello, por ejemplo mediante un masaje con la mano, un peine, un cepillo, o una botella, que se combina con un peine o una boquilla.

En los procedimientos de teñido de acuerdo con la invención, se vaya a llevar a cabo o no el teñido en presencia de un colorante adicional, dependerá del tono de color deseado.

Se prefiere adicionalmente un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina, que comprende tratar la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de fórmula (2), una base y un agente oxidante.

15 El procedimiento de teñido por oxidación usualmente involucra aclaramiento, es decir implica aplicar a las fibras que contienen queratina, a pH básico, una mezcla de bases y solución de peróxido de hidrógeno acuoso, dejando la mezcla aplicada en reposo sobre el cabello y luego enjuagar el cabello. Permite, particularmente en el caso del teñido del cabello, que la melanina se aclare y el cabello se tiña.

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

En general, la composición que contiene agente oxidante se deja sobre la fibra durante de 0 a 15 minutos, en particular durante de 0 a 5 minutos a de 15 a 45°C, usualmente en cantidades de 30 a 200 g.

25 Los agentes oxidantes son, por ejemplo, soluciones de persulfato o de peróxido de hidrógeno diluidas, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metales alcalinotérreos, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melamina o fijaciones con bromato de metales alcalinos también son apropiadas si se usa un polvo de matización sobre la base de colorantes semipermanentes directos para el cabello.

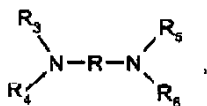
Agentes oxidantes preferidos adicionales son

30 - agentes oxidantes para alcanzar una coloración aclarada, como se describe en el documento WO 97/20545, especialmente pág. 9 / 5 a 9,  
 - agentes oxidantes en forma de una solución fijadora de ondas permanentes, tal como se describe en el documento DE-A-19 713 698, especialmente pág. 4, l. 52 a 55, y l. 60 y 61 o el documento EP-A-1062940, especialmente pág. 6, l. 41 a 47 (y en el documento equivalente WO 99/40895).

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

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

40 En general, el teñido 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) , alcanolaminas, tales como mono, di o trietanolamina, hidróxidos de metales alcalinos (sodio), hidróxidos de metales alcalinotérreos o compuestos de la fórmula



45 en la que

R es un residuo de propileno que puede estar sustituido 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 dependientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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

Un procedimiento preferido para aplicar formulaciones que comprenden los colorantes de fórmula (2) sobre la fibra que contiene queratina, preferentemente el cabello, es utilizando un dispositivo de teñido de múltiples compartimientos o "kit" o cualquier otro sistema de envase de múltiples compartimientos, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 97/20545 en la pág. 4, l. 19 a l. 27.

10 El primer compartimiento contiene, por ejemplo, al menos un colorante de fórmula (2) y, opcionalmente, colorantes directos adicionales y un agente basificante, y en el segundo compartimiento un agente oxidante; o en el primer compartimiento al menos un colorantes de fórmula (2) y opcionalmente colorantes directos, en el segundo compartimiento un agente basificante y en el tercer compartimiento un agente oxidante.

Generalmente, el cabello se aclara tras el tratamiento con la solución colorante y/o la solución de ondas permanente.

15 Una realización preferida adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para el teñido de cabello con colorantes oxidantes, que comprende

a. mezclar al menos un colorante de la fórmula (2) y opcionalmente al menos un compuesto de acoplamiento y al menos un compuesto desarrollador, y un agente oxidante, que opcionalmente contiene al menos un colorante adicional, y

20 b. poner en contacto las fibras que contienen queratina con la mezcla como se prepara en la etapa a

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

25 Preferentemente, se prepara una composición lista para el uso de acuerdo con una primera realización preferida mediante un procedimiento que comprende una etapa preliminar que implica almacenar separadamente, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis (fenil) alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de las mismas, al menos un acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de las mismas, y al menos un colorante de fórmula (2), por otro lado, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un agente oxidante y mezclar A) y (B) juntos  
30 inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

De acuerdo con una segunda realización preferida para la preparación de la composición colorante lista para el uso, el procedimiento incluye una etapa preliminar que implica almacenar separadamente, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un compuesto desarrollador, seleccionado especialmente de para-fenilendiaminas y bis- (fenil) alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de las mismas, al menos un compuesto acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de las mismas; por otro lado, una composición (A') que comprende, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un colorante de la fórmula (2) , y, finalmente, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un agente oxidante tal como se ha definido anteriormente, y mezclarlos juntos en el momento de uso inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.  
35  
40

La composición (A') usada de acuerdo con esta segunda realización puede estar opcionalmente en forma de polvo, constituyendo el o los colorantes de fórmula (2) (ellos mismos), en este caso, toda la composición (A') o estando dispersa opcionalmente en un excipiente pulverulento orgánico y/o inorgánico.

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

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.

50 Un excipiente muy adecuado para composiciones colorantes de acuerdo con la invención es el serrín.

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

Adicionalmente, la presente invención se refiere a un proceso para teñir fibras que contienen queratina de los colorantes de fórmula (2) y compuestos autooxidables y, opcionalmente, colorantes adicionales.

Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (2) y compuestos diazotizados protegidos, que comprende,

- 5 a. tratar las fibras que contienen queratina en condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotizado protegido y un compuesto acoplador, y, opcionalmente, un compuesto desarrollador y, opcionalmente, un agente oxidante, y, opcionalmente, en presencia de un colorante adicional, y, opcionalmente, con al menos un colorante de fórmula (2); y
- 10 b. ajustar el pH en el intervalo de 6 a 2 por tratamiento con un ácido, opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y, opcionalmente, al menos un colorante de fórmula (2),

con la condición de que al menos en una etapa a. o b. al menos un colorante de fórmula (2) esté presente.

El compuesto diazotizado protegido y el compuesto acoplador y, opcionalmente, el agente oxidante y el compuesto desarrollador pueden aplicarse en cualquier orden sucesiva o simultáneamente.

- 15 Preferentemente, el compuesto diazotizado protegido y el compuesto acoplador se aplican simultáneamente, en una composición individual.

"Condiciones alcalinas" indica un pH en el intervalo de 8 a 10, preferentemente 9-10, especialmente 9.5-10, que se logran mediante la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, amoníaco o hidróxido de sodio.

- 20 Las bases se pueden añadir al cabello, a los precursores de los colorantes, al compuesto diazotizado protegido y/o al componente de acoplamiento soluble en agua, o a las composiciones colorantes que comprenden los precursores colorantes.

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

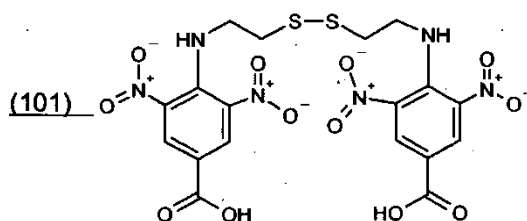
- 25 La relación de la cantidad de composición colorante alcalina aplicada en la primera etapa a la de composición colorante ácida aplicada en la segunda etapa es preferentemente de aproximadamente 1:3 a 3:1, especialmente de forma aproximada 1:1.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (2) y al menos un colorante ácido.

- 30 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar los procedimientos para teñir sin limitar los procedimientos a los mismos. A menos que se especifique otra cosa, las partes y porcentajes se relacionan con el peso. Las cantidades de colorante especificadas son relativas al material que se está tiñendo.

### Ejemplos A- Preparación de compuestos nuevos

#### Ejemplo 1: Preparación del compuesto de fórmula



- 35 2,0 g (8,1 mmol) de ácido 4-cloro-3,5-dinitro benzoico se llevan a 6 ml de acetona.  
0,092 g (8,1 mmol) de clorhidrato de cisteamina disueltos en 10 ml de H<sub>2</sub>O se añaden a la solución resultante. El valor de pH de esta mezcla se ajusta a 9 con hidróxido sódico 10 N. La solución de reacción se agita a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. El valor de pH es controlado a intervalos distintos mediante la adición de
- 40 hidróxido sódico 10 N y se ajusta a 9.  
Después del tiempo de reacción de 6 horas, la mezcla se acidifica con HCl 2 N y el precipitado se elimina mediante filtración.

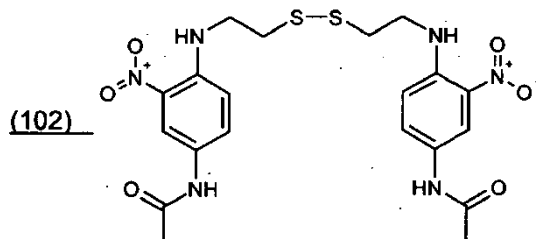
La torta del filtro se lava con HCl (10 N) y después con agua destilada.

El sólido se recrystaliza en agua/acetona.

- 45 Se obtienen 1,5 g de un sólido color amarillo-naranja.

Pf: 253 - 255°C.

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



5

Se distribuyen 5,66 g (25,2 mmol) de dihidrocloruro de cisteamina en 40 ml de dimetilsulfóxido.

Se agregan paso a paso 8,46 g (100,8 mmol) de hidrógeno carbonato de sodio.

Después se añaden, gota a gota, a 45°C 10,0 g (50,4 mmol) de 4-fluoro-3-nitrofenilacetamida, disueltos en 100 ml de dimetilsulfóxido.

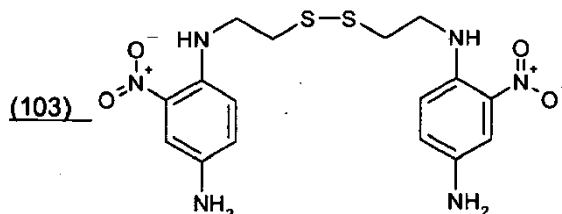
10 La mezcla de reacción se agita durante 7 horas a 80°C y se enfría hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se coloca en una mezcla agua/hielo y se ajusta a pH 3 mediante la adición de HCl concentrado.

El precipitado resultante se elimina mediante filtración, se lava con agua varias veces y se seca al vacío.

Se obtienen 12,4 g (97%) de un colorante rojo.

Pf: 199 - 201° C.

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



20 5,00 g (9,8 mmol) de disulfuro de di 2-[4-acetamino-2-nitrofenil]etilo se distribuyen en 50 ml de ácido clorhídrico al 20%.

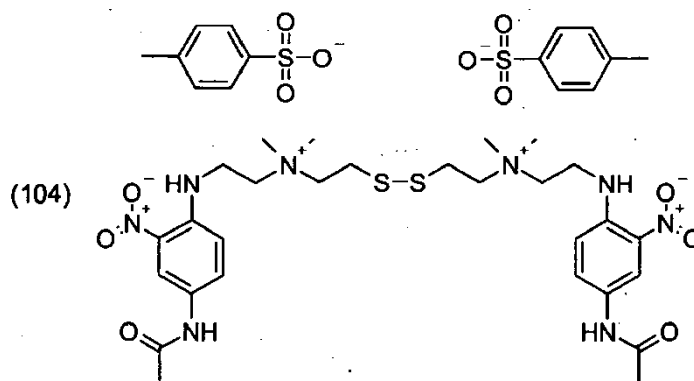
La suspensión obtenida se somete a reflujo durante 4 horas, tras lo cual el color de la mezcla de reacción cambia de rojo a naranja.

Luego la mezcla de reacción heterogénea se enfría hasta temperatura ambiente y el pH se ajusta a 4 con NaOH al 20%.

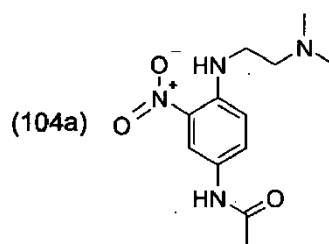
25 El precipitado se elimina mediante filtración y se lava con solución de hidrógeno carbonato de sodio al 10% y luego se neutraliza con agua.

Se obtienen 3,5 g (84%) de un colorante violeta.

Pf: 193 - 195°C

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

- 5 a. 20 g de 4-fluoro-3-nitrofenilacetamida, 8,48 g de carbonato de potasio y 9,07 g N, N-dimetil-etilendiamina se disuelven en 50 ml de dimetilsulfóxido. La mezcla de reacción se agita durante 3 días a 80°C y luego se enfría hasta la temperatura ambiente. La suspensión resultante se vierte en 300 ml de hielo y se filtra. El sólido recolectado se seca al vacío durante la noche a 60°C para producir 23,79 g de un polvo rojo.  
EM (ES-): m/z 265 (M<sup>-1</sup>). UV/VIS [nm] (agua): λ<sub>max</sub> 458



- 10 b. 34 g del compuesto de fórmula (104a) y 30 g del bis (toluolsulfonato) de (2-hidroxietyl) -disulfuro (RN 69981-39-1; preparada como se describe en Delacroix et al., Bull. Soc. Chim. France (1978) , (9-10, Pt. 2) , 481-4) se suspenden en 80 ml de NMP y se agitan durante 3 días a 45°C. Luego se añade lentamente 1 l de terc-butil metil éter a la mezcla de reacción y el precipitado resultante se recolecta mediante filtración. Luego el producto crudo se redisuelve en 200 ml de etanol y se precipita de nuevo mediante la adición de 150 ml de éter terc-butil metílico. El sólido se recolecta mediante filtración y se seca al vacío, para producir 22,6 g de un polvo color naranja que corresponde al compuesto de fórmula (104)
- 15 EM (ES+): m/z 326 (M<sup>2+</sup>), UV/VIS [nm] (agua): λ<sub>max</sub> 466.

**Ejemplo B/ Ejemplos de aplicación**

- 20 En los siguientes ejemplos de aplicación se usan las composiciones dentro de las definiciones que se proporcionan a continuación:

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

- 25 agua, tioglicolato amónico, bicarbonato amónico, etoxidiglicol, hexilenglicol, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, aceite de ricino hidrogenado PEG-60, glicina, ácido etidrónico, isoceteh-20, polisilicona-9, copolímero de estireno/PVP, trideceth-12, amodimeticona, cloruro de cetrimonio, hidróxido amónico, Polyquaternium-6, alcohol isopropílico, alcohol desnat., simeticona, perfume.

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

Basado en:

- 30 agua, peróxido de hidrógeno, propilenglicol, proteína de suero hidrolizada con laurildimoniohidroxipropilo, cocamida PEG-5, cocoanfoacetato sódico, Polyquaternium-35, coco-betaína, acetaminofen, ácido fosfórico, cloruro sódico, perfume.

Solución 3 (solución colorante):

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

**Ejemplo B1:**

La solución 3 que comprende 0,1% del compuesto de fórmula (104) se aplica sobre el cabello seco (dos hebras de cabello rubio, dos de rubio medio y dos dañadas) a temperatura ambiente, y se dejó reposar durante 20 minutos a temperatura ambiente.

- 5 Después, las hebras se enjuagan con agua corriente (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; caudal del agua: 5 - 6 l/min.) y se secan durante 12 horas.

Resistencia al lavado 10 x lavados con champú.

<u>Resultados:</u>		
<u>Hebra</u>	<u>Resultado del color</u>	<u>Resistencia al lavado</u>
rubia	Amarillo/bueno	4
Rubio medio	Amarillo/bueno	4
dañada	Amarillo/bueno	3
dañada	Naranja/bueno	3

**Ejemplo B2.**

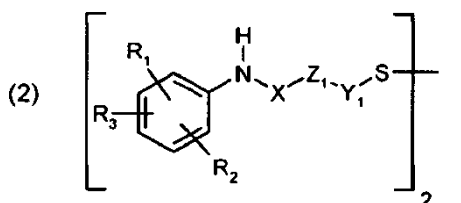
- 10 Una solución 1 (loción permanente) se aplica a cabello con champú (dos hebras de cabello rubio, dos de rubio medio y dos dañadas) a temperatura ambiente, y se deja reposar durante 10 minutos. Después, las hebras se enjuagan con agua corriente (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C ; caudal del agua: 5 - 6 l/min.) y las hebras secadas con toalla se tratan con 0,1 % en peso de la solución de material colorante, que comprende el compuesto de fórmula (104) para reposar durante 20 minutos y después se enjuaga en agua corriente (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; caudal del agua: 5 - 6 l/min.) Después, las hebras secadas con toalla se tratan con la solución 2 (fijación permanente) a temperatura ambiente y se dejan reposar durante 10 minutos.
- 15 Después, las hebras se enjuagan con agua corriente (temperatura del agua: 37°C +/- 1°C; caudal del agua: 5 - 6 l/min.) y se secan durante 12 horas a temperatura ambiente.

Resistencia al lavado 10 x lavados con champú.

<u>Resultados:</u>		
<u>Hebra</u>	<u>Color</u>	<u>Resistencia al lavado</u>
rubia	Amarillo/bueno	5
Rubio medio	Amarillo/bueno	5
dañada	Amarillo/bueno	5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para teñir fibras que contienen queratina, que comprende tratar la fibra con al menos un colorante de sulfuro de fórmula



5

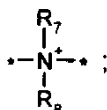
en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, con independencia uno de otro, son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; -C(O)H; -C(O)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; -C(O)OH; -C(O)O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; NO<sub>2</sub>; o -NH(CO)-CH<sub>3</sub>;

10 Y<sub>1</sub> es alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; cicloalquilenos 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>-(alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>);

X es el enlace directo; o alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

Z<sub>1</sub> es el enlace directo; o



y

15 R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son cada uno de forma independiente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>);

en la que al menos uno de los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub> es NO<sub>2</sub>;

con la condición de que el procedimiento no comprende poner en contacto el cabello con una enzima del tipo de una proteína disulfuroisomerasa (EC 5,3,4,1).

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

Y<sub>1</sub> es alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; o cicloalquilenos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que

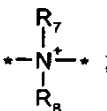
Y<sub>1</sub> es alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

25 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, con independencia uno de otro, son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; NO<sub>2</sub>; -NH(CO)-CH<sub>3</sub>; o -C(O)OH.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la fórmula (2)

Z<sub>1</sub> es el enlace directo; o



30 en la que

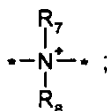
R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> se definen como en la reivindicación 1.

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la fórmula (2)

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> con independencia uno de otro, son hidrógeno; NO<sub>2</sub>; NH<sub>2</sub>; carboxi; -C(O)OH; o -NH(CO)-CH<sub>3</sub>;

Y<sub>1</sub> es alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

35 Z<sub>1</sub> es el enlace directo; o





y

R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> cada uno independientemente uno de otro son hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>.

7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el teñido se lleva a cabo en presencia de un agente reductor.

5 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el agente reductor está seleccionado de ácido tioglicólico o sales del mismo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, homocisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico y las sales del mismo, tioglicerina, sulfito sódico, ditionita, sulfito amónico, bisulfito sódico, metabisulfito sódico, hidroquinona y fosfitos.

10 9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende tratar la fibra que contiene queratina

a) opcionalmente con un agente reductor, y

b) al menos un único colorante de nitrosulfuro de fórmula (2) como se define en la reivindicación 1, y

c) opcionalmente con un agente oxidante.