

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 179**

51 Int. Cl.:

A61Q 5/06 (2006.01)

C09B 44/10 (2006.01)

C09B 55/00 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2008 E 08701619 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2124873**

54 Título: **Colorantes catiónicos**

30 Prioridad:

31.01.2007 EP 07101501

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

20.04.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 567 179 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 catiónicos

5 La presente invención se refiere a colorantes catiónicos, a composiciones de los mismos y a su uso para tinturar materiales orgánicos tales como fibras de queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contienen queratina, algodón y preferiblemente pelo, más preferiblemente cabello humano.

Se conoce, por ejemplo, a partir de la WO 95/01772, que pueden usarse colorantes catiónicos para tinturar material orgánico, por ejemplo queratina, seda, celulosa o derivados de celulosa y también fibras sintéticas, por ejemplo poliamidas. Los colorantes catiónicos exhiben tonos muy brillantes. Una desventaja es su insatisfactoria solidez, o inalterabilidad, al lavado.

10 La EP 0 319 620 divulga cromoforos de oxazina y tiazina-urea que son útiles como etiquetas fluorescentes para sustancias orgánicas.

La US 6,251,687 divulga micropartículas fluorescentes, capaces de cargarse, que comprenden un donante de energía y al menos un receptor de energía. Al menos uno de los componentes es un derivado de ftalocianina con un ligando axial.

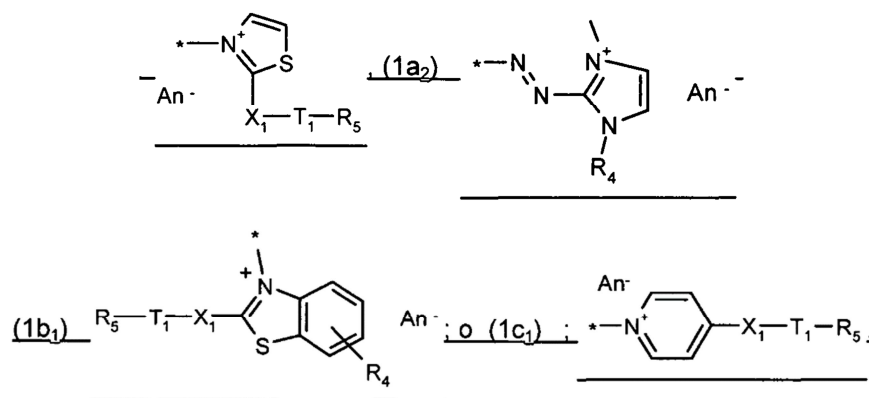
15 El problema técnico es suministrar colorantes que se distinguen por tinturar profundamente y que tienen buenas propiedades de solidez con respecto al lavado, la luz, el lavado con champú y al frotamiento.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a colorantes catiónicos, para el cabello, de fórmula



en la cual

20 D es un radical de (1a₁)



donde

X₁ es un radical bivalente seleccionado de -N=N-; -CR₈=N-; -N=CR₈-; -NR₈-N=CR₉-; y -R₈C=N-NR₉-;

25 T₁ es un radical bivalente o un compuesto aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido;

R₄ y R₅ independientemente entre sí son hidrógeno; halógeno, alquilo de C₁-C₁₆, que puede estar interrumpido con heteroátomos; fenilo; un radical de ácido carboxílico; un radical de ácido sulfónico; hidroxilo; nitrilo; alcoxi de C₁-C₆; (poli)-hidroxi-alcoxi de C₂-C₄; halógeno; SO₂NR₆R₇; SR₆; NR₆R₇; OR₆; SO₂; COOR₆; NR₆COR₇; o CONR₆;

30 R₆ y R₇ independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo de C₁-C₁₂, que puede estar sustituido por uno o más alquilo de C₁-C₅, alcoxi de C₁-C₅ o hidroxilo; -(CO)-H; -(CO)-alquilo de C₁-C₅; fenilo o fenilo-alquilo de C₁-C₄, en cuyo caso el residuo fenilo puede estar sustituido por uno o más de alquilo de C₁-C₅, alcoxi de C₁-C₅, halógeno, -NH₂, mono- alquilamino de C₁-C₅, dialquilamino de C₁-C₅, -NO₂, carboxilo o hidroxilo;

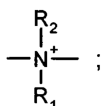
R₈ y R₉ independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo de C₁-C₁₄; alqueno de C₂-C₁₄; arilo de C₅-C₁₀; alquilo de C₁-C₁₀; arilo de C₅-C₁₀; o arilo de C₅-C₁₀-alquilo de C₁-C₁₀; y

An es un anión:

- 5 Q es alqueno de C₁-C₃₀, alqueno de -C₂-C₁₂, arileno de -C₅-C₁₀-, cicloalqueno de C₅-C₁₀- o alqueno de C₁-C₁₀(arileno de C₅-C₁₀) que pueden estar interrumpidos y/o terminados en uno o en ambos extremos por uno o más de uno de -O-, -S-, -N=, -N(R₁)-, SO₂, -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-, -C(O)-alqueno de C₁-C₁₂, -C(O)O-, -OCO-



- 10 -CON(R₁)-, -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-, -CSR₁- o un radical bivalente, aromático o no aromático ((hetero)cíclico), fusionado o no aficionado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo; -O-; -S-; -N(R₁)-; SO₂; -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-; -C(O)-alqueno de C₁-C₁₂; -C(O)O-, -OCO-



- 15 -CON(R₁)-; -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-; CSR₁; radical bivalente aromático o no aromático, fusionado o no fusionado, saturado o insaturado, que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo, el cual está sustituido opcionalmente por alquilo de C₁-C₃₀, alcoxi de C₁-C₃₀, alqueno de C₂-C₁₂, arilo de C₅-C₁₀, cicloalquilo de C₅-C₁₀, alquilo de C₁-C₁₀(arileno de C₅-C₁₀), hidroxilo o D⁺;

R₁ y R₂ independientemente entre sí son hidrógeno; o alquilo de C₁-C₁₄, no sustituido o sustituido, de cadena recta o ramificada, monocíclico o policíclico; hidroxialquilo de C₁-C₁₄; aminoalquilo de C₁-C₁₄; alqueno de C₂-C₁₄; arilo de C₆-C₁₀; arilo de C₆-C₁₀-alquilo de C₁-C₁₀; o alquilo de C₅-C₁₀-(arilo de C₅-C₁₀).

- 20 Alquilo de C₁-C₁₄ es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter-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 o tetradecilo.

- 25 Alqueno de C₂-C₁₂ es, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, ter-butileno, n-pentileno, 2-pentileno, 3-pentileno o 2,2'-dimetilpropileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilbutileno, 2-etilhexileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno.

- 30 Alqueno puede ser de cadena recta, ramificada o de alquilo de C₅ hacia arriba, monocíclico o policíclico y puede estar interrumpido por heteroátomos tales como O, S, -CO-, N, NH, NR_a, -OCO-, -CO(OR_a)-, -CONR_a-, -(R_b)NC(O)-; por ejemplo, alqueno de C₁-C₁₀ puede ser un residuo tal como: -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-CH(N(CH₃)₂)-CH₂-CH₂-, CH₂-NH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃-CH₂CH₂-, -CO-CH₂-, -CH₂CO-, -CH₂CH₂-NHCOCH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONH-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONCH₃-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NHCO-CH₂-, -CH₂CH₂-CONH-CH₂- o -CH₂-CONH-CH₂CH₂-.

- 35 R_a y R_b, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo de C₁-C₁₂, que puede estar sustituido por uno o más alquilo de C₁-C₅, alcoxi de C₁-C₅ o hidróxido; -(CO)-H; -(CO)-alquilo de C₁-C₅; fenilo o fenil-alquilo de C₁-C₄, en cuyo caso el residuo Fenilo puede estar sustituido por uno o más alquilo de C₁-C₅, alcoxi de C₁-C₅, halógeno, -NH₂, monoalquilamino de C₁-C₅, di-alquilamino de C₁-C₅, -NO₂, carboxi o hidroxilo.

Cicloalqueno de C₅-C₁₀ es, por ejemplo, ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno, ciclonoileno o ciclodecileno.

Arileno de C₅-C₁₀ es, por ejemplo, fenileno o naftileno.

- 40 Aril-alqueno es, por ejemplo, arilo de C₅-C₁₀-alqueno de C₁-C₁₀.

Alquil-arileno es, por ejemplo, alquilo de C₁-C₁₀-arileno de C₅-C₁₀.

- 45 "Anión" significa, por ejemplo, un anión orgánico o inorgánico, tal como haluro, preferiblemente cloruro y fluoruro, sulfato, hidrosulfato, fosfato, tetrafluoruro de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato o sulfato de alquilo de C₁-C₈, especialmente sulfato de metilo, sulfato de etilo; anión también significa lactato, formiato, acetato, propionato o un anión complejo tal como las sales dobles de cloruro de zinc.

El anión es especialmente un haluro, preferiblemente cloruro, bromuro o fluoruro, sulfato hidrosulfato, bencenosulfonato, tosilato, metilo-sulfato, etilo-sulfato, fosfato, formiato, acetato o lactato.

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

Los más preferidos son de la fórmula (1), en la cual

- 5 X_1 es un radical bivalente seleccionado de $-N=N-$; $-CR_8=N-$; y $-N=CR_8-$;

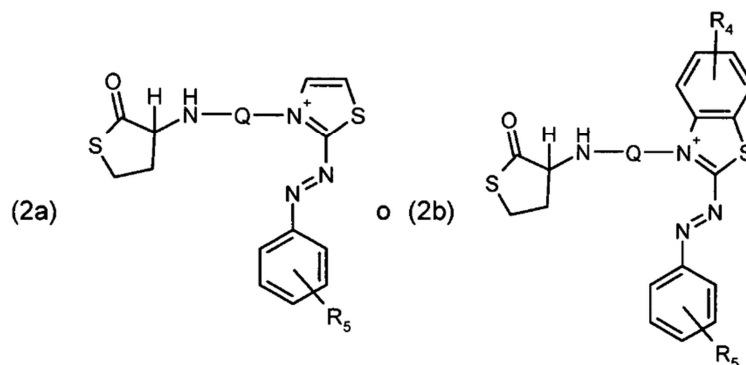
T_1 es fenileno;

R_5 es NR_6R_7 ; OR_6 ; o SO_2 ;

R_6 y R_7 independientemente entre sí son hidrógeno; o alquilo de C_1-C_{12} , que puede estar sustituido por uno o más grupos hidroxilo; y

- 10 R_8 es hidrógeno; o alquilo de C_1-C_{14} .

Los colorantes más preferidos de acuerdo con la presente invención corresponden a las fórmulas



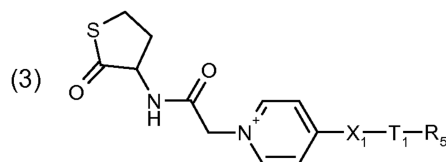
donde

Q es alquilenno de C_1-C_{30} ; alquilenno de C_2-C_{12} , arileno de C_5-C_{10} , $-C(O)-$; o $-C(O)-$ alquilenno de C_2-C_{12} ;

- 15 R_4 es hidrógeno; alquilo de C_1-C_{16} ; o alcoxi de C_1-C_{16} ;

R_5 es NR_6R_7 ; y

R_6 y R_7 independientemente entre sí son hidrógeno; o alquilo de C_1-C_{12} , que puede estar sustituido por uno o más hidroxilos; y a la fórmula



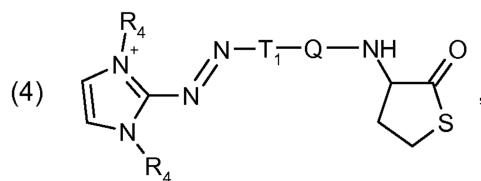
- 20 en la cual

X_1 es un radical bivalente seleccionado de $-N=N-$; $-CR_8=N-$;

R_5 es NR_6R_7 ;

R_8 es hidrógeno; o alquilo de C_1-C_{14} ; y

R_6 y R_7 independientemente entre si hidrógeno; alquilo de C_1-C_{12} ; o fenilo; y a la fórmula



en la cual

T₁ es un radical bivalente de un compuesto aromático sustituido o no sustituido;

Q es alqueniлено de C₂-C₁₂, que puede estar interrumpido por uno o más de un -NR₃-;

5 R₃ es hidrógeno; o alquilo de C₁-C₁₄; y

R₄ es hidrógeno; o alquilo de C₁-C₁₆.

Ejemplos de los colorantes de la fórmula (1) están listados en la tabla 1 a continuación:

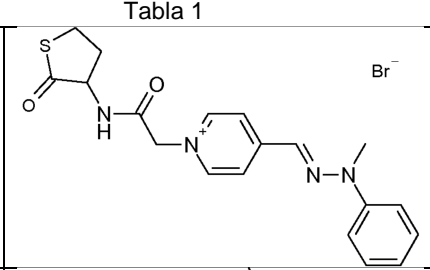
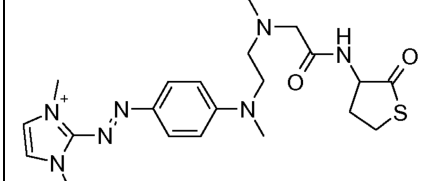
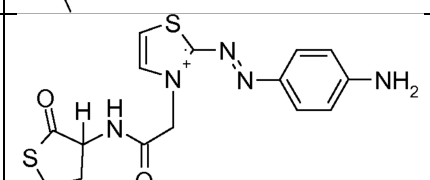
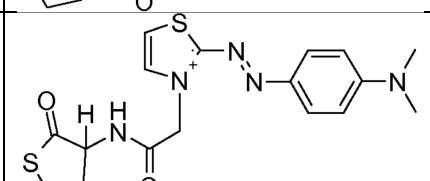
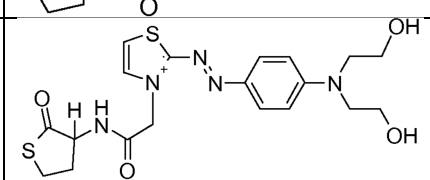
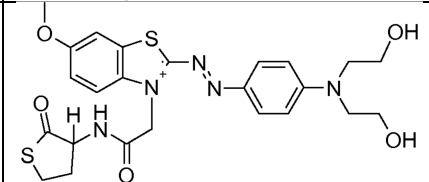
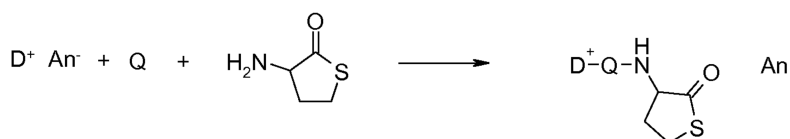
Tabla 1	
CT-01	
CT-02	
CT-03	
CT-04	
CT-05	
CT-06	

Tabla 1	
CT-07	
CT-08	
CT-09	

Todos los compuestos de la presente invención mencionados antes pueden existir como hidratos o solvatos.

Otra modalidad de la presente invención se refiere a procesos para la preparación de los colorantes de la fórmula (1).

- 5 En términos generales, el proceso comprende hacer reaccionar el producto intermedio de colorante con 3-amino-dihidro-tiofenona, el cual es un tioderivado cíclico de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



La reacción se inicia en términos generales poniendo en contacto, por ejemplo mezclando conjuntamente, los compuestos iniciales o mediante adición gota a gota de un compuesto inicial al otro.

- 10 Habitualmente, la temperatura se encuentra en el intervalo de 263-363 K, preferiblemente en el intervalo de 263-330 K durante la mezcla de los compuestos iniciales.

El tiempo de reacción depende generalmente de la reactividad de los compuestos iniciales, de la temperatura de reacción seleccionada y de la conversión deseada. El tiempo de reacción se encuentra usualmente en el intervalo de 1 hora a 3 días.

- 15 La presión de reacción seleccionada se encuentra generalmente en el intervalo de 10 kPa a 1 MPa, especialmente desde 50 kPa hasta 150 kPa, y más especialmente es la presión atmosférica.

De manera preferible, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

La proporción molar del compuesto de fórmula (1 b) al catalizador se selecciona generalmente en el intervalo de 10:1 a 1:5, especialmente en el intervalo de 10:1 a 1:1.

- 20 Se prefieren catalizadores ácidos, HA y ácidos de Lewis tales como Ag^+ o catalizadores básicos tales como bases terciarias de nitrógeno.

En adición, la reacción puede llevarse a cabo con o sin un solvente, pero preferiblemente se lleva a cabo en presencia de un solvente, preferiblemente solventes orgánicos o mezclas de solventes.

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

El producto preparado de acuerdo con el proceso de la presente invención puede procesarse y aislarse ventajosamente y, si se desea, puede purificarse.

Habitualmente el procesamiento comienza disminuyendo la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 350 a 273 K, especialmente en el intervalo de 320 a 273 K.

- 5 Puede ser ventajoso disminuir la temperatura lentamente por un período de varias horas.

En general, el producto de reacción se retira mediante filtración y se seca a continuación.

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

- 10 La temperatura para secar depende de la presión aplicada. El secado se lleva a cabo habitualmente al vacío a 50-200 mbar.

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

Ventajosamente, el producto se purifica mediante recristalización después de aislarlo.

- 15 Los colorantes de la fórmula (1) de acuerdo con la invención son adecuados para tinturar materiales orgánicos tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nailon y preferiblemente pelo humano. Las tinturas obtenidas se distinguen por su profundidad de tono y sus buenas propiedades de solidez frente al lavado, por ejemplo solidez a la luz, al tratamiento con champú y al frotamiento.

En términos generales, los agentes para tinturar el cabello a base sintética pueden clasificarse en tres grupos:

- agentes de tintura temporal

- 20 - agentes de tintura semipermanente, y

- agentes de tintura permanente.

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

- 25 Por lo tanto, los colorantes de la fórmula (1) de la presente invención pueden combinarse con colorantes de las mismas clases o de otras clases de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes de oxidación; combinaciones de precursores de colorante de un compuesto acoplador así como también un compuesto diazotizado, o un compuesto diazotizado tapado; y/o colorantes catiónicos reactivos.

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

- 30 Los colorantes de la fórmula (1) pueden usarse en combinación con al menos un colorante directo individual de los colorantes de la fórmula (1).

Los colorantes directos no requieren adición alguna de un agente de oxidación para desarrollar su efecto colorante. Por consiguiente, los resultados de tintura son menos permanentes que aquellos obtenidos con composiciones colorantes permanentes. Por lo tanto, los colorantes directos se utilizan preferiblemente para tinturas semipermanentes de cabello.

- 35 Ejemplos de tinturas directas se describen en "Dermatology", editada por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care (La ciencia del cuidado del cabello), capítulo 7, p. 248-250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicada por la Comisión Europea, obtenible en forma de disquete en la Bundesverband der deutschen Industrie- und Hielsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

- 40 Además, los colorantes de la fórmula (1) pueden combinarse con al menos un colorante azoico catiónico, por ejemplo los compuestos divulgados en GB-A-2 319 776, así como también los colorantes de oxazina descritos en la DE-A-299 12 327 y mezclas de los mismos con los otros colorantes directos mencionados allí.

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

- 45 Los colorantes de la fórmula (1) también pueden combinarse con colorantes no cargados.

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

Además, pueden utilizarse compuestos autooxidables en combinación con los colorantes de la fórmula (1).

5 Los colorantes de la fórmula (1) también pueden usarse en combinación con colorantes que se encuentran en la naturaleza.

Además, los colorantes de la fórmula (1) también pueden utilizarse en combinación con compuestos diazotizados tapados.

10 Compuestos diazotizados adecuados son, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas (1) - (4) en WO 2004/019897 (entre las páginas 1 y 2) y los correspondientes componentes hidrosolubles de acoplamiento (I) -(IV) tal como se divulgan en la misma referencia en las páginas 3 a 5.

La presente invención también se refiere a formulaciones que se usan para tinturar materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y más preferiblemente cabello humano, las cuales comprenden al menos un colorante de la fórmula (1).

15 Preferiblemente, los colorantes de la fórmula (1) se incorporan a la composición para tratar material orgánico, preferiblemente para tinturar en cantidades de 0.001 - 5% en peso (en lo sucesivo indicado simplemente mediante "%"), particularmente 0.005 - 4%, más particularmente 0.2 - 3%, con base en el peso total de la composición.

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

20 Las formas técnicas de formulaciones son, por ejemplo, una solución, especialmente una solución es pesada o una 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 g.

25 Las formas preferidas de formulaciones son composiciones listas para usar o dispositivos de tintura de múltiples compartimientos o 'kits' o cualquiera de los sistemas de empaque de compartimientos múltiples, con compartimientos tales como se describen, por ejemplo, en US 6,190,421, columna 2, líneas 16 a 31.

El valor de pH de las composiciones colorantes listas para usar se encuentra habitualmente entre 2 y 11, preferiblemente desde 5 a 10.

Las composiciones colorantes de la presente invención se aplican sobre el cabello en un intervalo de temperatura de 25 a 200, preferiblemente 18 a 80 de la manera más preferible desde 20 hasta 40 °C.

30 Una modalidad preferida de la presente invención se refiere a la formulación de colorantes, en cuyo caso los colorantes de la fórmula (1) se encuentran en forma de polvo.

Las formulaciones en polvo se usan preferiblemente si existen problemas de estabilidad y/o solubilidad tal como se describen, por ejemplo, en DE 197 13 698, p. 2, líneas 26 a 54 y p. 3, líneas 51 a p. 4, líneas 25, y p. 4, líneas 41 a p. 5 línea 59.

35 Las formulaciones cosméticas adecuadas para el cuidado del cabello son preparaciones para el tratamiento del cabello, por ejemplo preparaciones para lavar el cabello en forma de champús y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones pre-tratamiento o productos para dejar encima tales como espráis, cremas, geles, lociones, mousses y aceites, tónicos para el cabello, cremas para el peinado, geles para peinar, pomadas, enjuagues para el cabello, paquetes de tratamiento, tratamientos intensivos del cabello, 40 preparaciones para estructurar el cabello, por ejemplo preparaciones para ondular el cabello para ondas permanentes (onda caliente, onda tibia, onda fría), preparaciones para alisar el cabello, preparaciones líquidas para fijar el cabello, espumas para el cabello, espráis para el cabello, preparaciones de blanqueamiento, por ejemplo soluciones de peróxido de hidrógeno, champús para aclarar, cremas para blanquear, polvos para blanquear, pastas o aceites para blanquear, colorantes temporales, semipermanente o permanentes para el cabello, preparaciones 45 que contienen colorantes autooxidables o colorantes naturales del cabello tales como henna o manzanilla.

50 Para uso en cabello humano, las composiciones colorantes de la presente invención pueden incorporarse habitualmente a un soporte cosmético acuoso. Los soportes cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo, emulsiones de agua en aceite, de aceite en agua, de aceite-agua y aceite, de agua-aceite-agua o de PIT (por Phase Inversion Temperature o temperatura de inversión de fase) y todo tipo de microemulsiones, cremas, espráis, emulsiones, geles, polvos y también soluciones espumantes que contienen surfactante, por ejemplo champús u

- 5 otras preparaciones, que son adecuadas para usar en fibras que contienen queratina. Tales formas de uso se describen detalladamente en Research Disclosure 42448 (agosto 1999). Si es necesario también es posible incorporar las composiciones colorantes a soportes anhidros, tal como se describe, por ejemplo, en US-3 369 970, especialmente en la columna 1, línea (l.) 70 a columna 3, l. 55. Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención también son adecuadas de manera excelente para el método de tintura descrito en DE-A-3 829 870 el cual utiliza un peine de tintura o un cepillo de tintura.
- 10 Los componentes del soporte acuoso están presentes en las composiciones colorantes de la presente invención en las cantidades habituales; por ejemplo, en las composiciones colorantes pueden estar presentes emulsionantes en concentraciones desde 0.5 a 30 % en peso y espesantes en concentraciones desde 0.1 a 25 % en peso de la composición colorante total.
- 15 Otros soportes para composiciones colorantes se describen, por ejemplo, en "Dermatology", editada por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care (La ciencia del cuidado del cabello), capítulo 7, p. 248-250, especialmente en la página 243, líneas 1 a p. 244, línea 12.
- Si los colorantes de la fórmula (1) se usan conjuntamente con colorantes de oxidación y/o sales de adición de los mismos con un ácido, pueden almacenarse por separado o juntos. Preferiblemente, los colorantes de oxidación y los colorantes directos que no son estables ante la reducción se almacenan por separado.
- 20 Los colorantes de la fórmula (1) pueden almacenarse en una preparación líquida similar a una pasta (acuosa o no acuosa) o en forma de un polvo seco.
- Cuando los colorantes se almacenan por separado, los componentes reactivos se mezclan íntimamente entre sí de manera directa antes de usar. En caso de almacenamiento seco habitualmente se adiciona una cantidad definida de agua caliente (desde 50 hasta 80 °C) y se prepara una mezcla homogénea antes de usar.
- 25 Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención pueden comprender cualquier ingrediente activo aditivo coadyuvante conocido para tales preparaciones, tales como surfactantes, solventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y fotoestabilizantes.
- 30 Preferiblemente se usan los siguientes adyuvantes en las composiciones para tinturar cabello de la presente invención: polímeros no iónicos, polímeros catiónicos, copolímeros de acrilamida/cloruro de dimetilalilamonio, copolímeros cuaternizados de dietilo-sulfato metacrilatos de dimetilamonioetilo/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolio; alcohol polivinílico cuaternizado, polímeros zwitteriónicos y anfóteros, polímeros aniónicos, espesantes, agentes de estructuración, compuestos acondicionadores de cabello, hidrolizados de proteína, aceites de perfume, dimetilo-isosorbitol y ciclodextrinas, solubilizantes, ingredientes activos anticasma, sustancias para ajustar el valor de pH, pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidona-carboxílicos y sales de los mismos, extractos vegetales y vitaminas, colesterol; fotoestabilizantes y absorbentes de radiación ultravioleta, reguladores de consistencia, grasas y ceras, alcanolamidas grasas, glicoles de polietileno y glicoles de polipropileno que tienen un peso molecular desde 150 hasta 50,000, agentes formadores de complejos, sustancias de hinchamiento y penetración, opacificantes, agentes perlificantes, propelentes, antioxidantes, polímeros que contienen azúcar, sales de amonio cuaternario y agentes inhibidores de bacterias.
- 35 Las composiciones colorantes de acuerdo con la presente invención comprenden generalmente al menos un surfactante. Surfactantes adecuados son surfactantes zwitteriónicos o anfólicos, o más preferiblemente aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.
- 40 Otra modalidad de la presente invención se refiere a la tintura de fibras que contienen queratina.
- El proceso comprende
- (a) tratar la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de la fórmula (1) y
- (b) dejar la fibra en reposo y luego enjuagar la fibra.
- 45 Los colorantes de la fórmula (1) son adecuados para tinturar por todas partes el cabello, es decir cuando se tintura el cabello en una primera ocasión y también para re-tinturar a continuación o tinturar mechones o partes del cabello.
- Los colorantes de la fórmula (1) se aplican sobre el cabello, por ejemplo, mediante masaje con la mano, un peine, un cepillo, o una botella, que se combina con un peine o una boquilla.
- En el proceso para tinturar de acuerdo con la invención, la decisión de tinturar en presencia de otro colorante dependerá del tono de color que vaya obtenerse.

Además, se prefiere un proceso para tinturar fibras que contienen queratina el cual comprende tratar las fibras que contienen queratina con al menos un colorante de la fórmula (1), una base y un agente oxidante.

Una modalidad preferida para tinturar fibras que contienen queratina, en particular cabello humano, con un colorante de fórmula (1) y un agente oxidante, comprende

5 a1) tratar la fibra que contiene queratina con el agente oxidante, el cual contiene opcionalmente al menos un colorante de fórmula (1),

b1) tratar la fibra que contiene queratina con una composición que no tiene agente oxidante, la cual opcionalmente contiene al menos un colorante de la fórmula (1); o de manera alternativa

10 a2) tratar la fibra que contiene queratina con una composición sin agente oxidante, la cual contiene opcionalmente al menos un colorante de la fórmula (1);

b2) tratar la fibra que contiene queratina con un agente oxidante, que opcionalmente contiene al menos un colorante de la fórmula (1), con la condición de que un colorante de la fórmula (1) se encuentra presente en al menos uno de los pasos del proceso a1), a2), b1) o b2).

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

La composición libre de agente oxidante comprende habitualmente adyuvantes y/o aditivos habituales. Se prefieren aquellos que se describen en la solicitud de patente alemana, en la columna 3, líneas 17 a línea 41.

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

20 Una modalidad preferida del proceso es, después de tinturar, lavar el cabello con un champú y/o un ácido débil tal como ácido cítrico o ácido tartárico.

Los colorantes de la fórmula (1) que son estables ante la reducción pueden almacenarse conjuntamente con la composición libre de agente oxidante y pueden aplicarse como una sola composición.

25 De manera ventajosa, las composiciones que comprenden un colorante de fórmula (1) que no son estables ante la reducción se preparan con la composición libre de agente oxidante precisamente antes del proceso de tinturado.

En otra modalidad, el colorante de la fórmula (1) y la composición libre de agente oxidante pueden aplicarse simultáneamente o sucesivamente.

De manera habitual, la composición que contiene agente oxidante se aplica de manera uniforme en una cantidad suficiente relacionada con la cantidad de cabello, usualmente en cantidades de 30 a 200 g.

30 Los agentes oxidantes son, por ejemplo, soluciones diluidas de peróxido de hidrógeno o persulfato, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metales alcalinotérreos, peróxidos orgánicos tales como peróxidos de un día, peróxidos de melamina o también son aplicables fijaciones de bromato de metal alcalino si se utiliza un polvo de tonalidad a base de pinturas semipermanentes, directas para el cabello.

Otros agentes oxidantes preferidos son

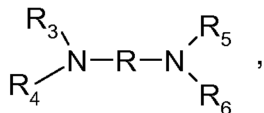
35 - agentes oxidantes para lograr una coloración aclarada, tal como se describe en WO 97/20545, especialmente en la página 9, líneas 5 a 9,

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

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

45 Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0.01 % a 6 %, especialmente de 0.01 % a 3 %, con base en la composición colorante total.

En general, el tinturado con un agente oxidante se lleva a cabo en presencia de una base, por ejemplo amonio, carbonatos de metal alcalino (potasio o litio), carbonatos de metal alcalinotérreo, alcanolaminas tales como mono-, di- o trietanolamina, hidróxidos de metal alcalino (sodio) hidróxidos de metal alcalinotérreo o compuestos de la fórmula



5

en la cual

R es un residuo de propileno que puede estar sustituido con OH o alquilo de C₁-C₄,

R₃, R₄, R₅ y R₆ son, independientemente o dependientemente entre sí, hidrógeno, alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄.

10 El valor de pH de la composición que contiene agente oxidante se encuentra usualmente alrededor de 2 a 7, y en particular alrededor de 2 a 5.

15 Un método preferido para aplicar las formulaciones que comprenden los colorantes de la fórmula (1) sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello, es utilizando un dispositivo para tinturar de compartimientos múltiples o "kit" o cualquier otro sistema de empaques de compartimientos múltiples, tal como se describe, por ejemplo, en WO 97/20545 en la p. 4, línea 19 a la línea 27.

Por lo general, el cabello se enjuaga después del tratamiento con una solución para tinturado y/o solución para ondulado permanente.

Otra modalidad preferida de la presente invención se refiere a un método para tinturar cabello con colorantes oxidantes, el cual comprende

20 a. Mezclar al menos un colorante de la fórmula (1) y opcionalmente al menos un compuesto acoplador y al menos un compuesto desarrollador y un agente oxidante que opcionalmente contiene al menos otro colorante, y

b. Poner en contacto las fibras que contienen queratina con la mezcla, tal como se prepara en el paso a.

Para ajustar el valor de pH son adecuados ácidos orgánicos o inorgánicos tal como se describen, por ejemplo, en la DE 199 59 479, columna 3, l. 46 hasta la l. 53.

25 Además, la presente invención se refiere a un proceso para tinturar las fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1) con compuestos autos oxidables y opcionalmente otros colorantes.

El proceso comprende

a. Mezclar al menos un compuesto autooxidable y al menos un compuesto desarrollador y al menos un colorante de la fórmula (1) y opcionalmente otros colorantes, y

30 b. Tratar la fibra que contiene queratina con la mezcla preparada en el paso a.

Además, la presente invención se refiere a un proceso para tinturar fibras que contienen queratina con los colorantes de la fórmula (1) y compuestos diazotizados tapados, que comprende

35 a. Tratar las fibras que contienen queratina en condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotizado tapado y un compuesto acoplador y opcionalmente un compuesto desarrollador, y opcionalmente un agente oxidante, y opcionalmente en presencia de otro colorante, y opcionalmente con al menos un colorante de la fórmula (1), y

b. Ajustar el pH en el intervalo de 6 a 2 mediante tratamiento con un ácido, opcionalmente presencia de otro colorante, y opcionalmente al menos un colorante de la fórmula (1),

con la condición de que al menos en un paso a. o b. se encuentra presente al menos un colorante de la fórmula (1).

40 El compuesto diazotizado tapado y el compuesto acoplador, y opcionalmente el agente oxidante y el compuesto desarrollador pueden aplicarse en cualquier orden, de manera sucesiva o simultánea.

Preferiblemente, el compuesto diazotizado tapado y el compuesto acoplador se aplican simultáneamente, en una sola composición.

"Condiciones alcalinas" significan un pH en el intervalo de 8 a 10, preferiblemente 9-10, especialmente 9.5-10, las cuales se logran mediante la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, hidróxido de amonio o de sodio.

Las bases pueden adicionarse al cabello, a los precursores de la tintura, el compuesto diazotizado tapado y/o el agente de acoplamiento hidrosoluble, o a las composiciones de tintura que comprenden los precursores de tintura.

- 5 Los ácidos son, por ejemplo, ácido tartárico o ácido cítrico, un gel de ácido cítrico, una solución adecuada para amortiguar el pH, opcionalmente con un colorante ácido.

La proporción de la cantidad de composición colorante alcalina aplicada en la primera etapa a que ella de la composición colorante ácida aplicada en la segunda etapa es preferiblemente de alrededor de 1:3 a 3:1, especialmente alrededor de 1:1.

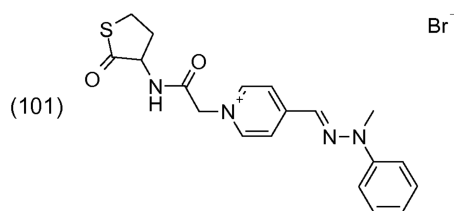
- 10 Las composiciones colorantes alcalinas del paso a. y las composiciones colorantes ácidas del paso b. se dejan sobre la fibra durante 5 a 60 minutos a 15 a 45°C, en particular durante 5 a 45 minutos a 20 a 30°C.

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

- 15 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar los procesos para tinturar, pero no limitan los procesos a los mismos. A menos que se especifique de otra manera, las partes y porcentajes se refieren al peso. Las cantidades de colorante especificada son relativas al material que está siendo tinturado. El tinturado se lleva a cabo en presencia de un agente de reducción.

Ejemplos de preparación A

Ejemplo A1:



- 20
1. Formación de la hidrazona
- 14 g de ácido sulfúrico se adicionan a 42g de agua y se enfrían a 20°C. Luego se adicionan 24 g de N-metil-fenil hidrazina (100%) mientras se agita. Se adicionan gota a gota 24.5 g de 4-piridina-aldehído durante 15 minutos y continúa agitándose por 1 hora. El pH se incrementa a 2.2 adicionando una solución de hidróxido de sodio al 36% en agua. Se adicionan 2.7 g de cloruro de sodio a la temperatura de 60 °C y se agita por una hora más a esta temperatura. El lodo se separa mediante filtración, la torta del filtro se seca a 70 °C al vacío para producir 42 g de un polvo color naranja.
- 25

2. Agente de alquilación

- 30 Una mezcla de 52.0 g de 3-amino-dihidro-tiofenona racémica en 120 ml de cloroformo y 74.1 g de piridina se enfría mientras se agita a 0 °C y luego se adicionan 58.0 g de cloruro de ácido bromoacético en pequeñas cantidades mientras se mantiene la temperatura. Después de terminar de adicionar, la mezcla se deja por una noche en el refrigerador y se termina la reacción. La mezcla de reacción se mezcla con agua/ácido clorhídrico y lodo helado; se separan las fases, se lavan con agua y se secan; el solvente se evapora hasta secar el producto que se utiliza en el siguiente paso.

35 3. Alquilación

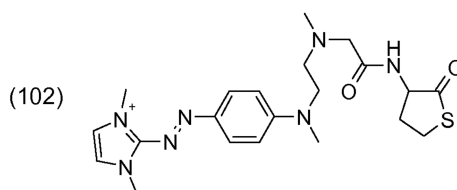
La hidrazona anterior se disuelve en cloroformo mientras se agita con la cantidad equivalente de agente de alquilación a una temperatura de 20°C.

- 40 La temperatura se mantiene a 20°C durante las siguientes 48 horas. Se filtran los cristales separados en el lodo. El producto se lava con 50 ml de cloroformo y se seca al vacío para obtener 59 g de un producto sólido color naranja. El producto se recrystaliza dos veces a partir de metanol.

El producto se caracteriza por los siguientes datos: datos de 1H-RMN en metanol deuterado (32 barridos)/360MHz

8,564	d	6,8	2,00	py
8,102	d	6,7	2,00	py
7,677	s		0,994	hidrazona
7,540	d	6,1	1,97	phe
7,414	t	6,1	2,025	phe
7,154	t	6,4	1,005	phe
5,356	s		1,72	metileno
4,750	q	12; 7	1,00	tiolactona
3,615	s		3,05	me-hidrazona
3,464	he		1,047	tiolactona
3,35	M,	sobrepuesto		tiolactona
2,672	m		1,02	tiolactona
2,326	s		0,927	tiolactona

Ejemplo A2:



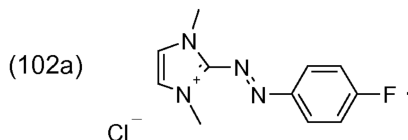
5 1. Monoazo

12.4 g de 4-fluoroanilina se adicionan a una solución agitada de 25 ml de agua y 25 ml de ácido clorhídrico al 32 % a 295 K. Luego, la mezcla de reacción se enfría a 273 K y se adicionan gota a gota 19 ml de nitrito de sodio al 36 % a una velocidad tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el intervalo de 273 a 276 K. Después de adicionar la solución de nitrito de sodio, la mezcla se agita por una hora. Si no se detecta exceso de nitrito durante una hora (detección usando un papel de yoduro de potasio), se adicionan más cantidades de solución de nitrito de sodio. Después de esta hora, el exceso restante de nitrito se reduce con ácido sulfámico.

Luego, la solución de compuesto diazoico obtenida se adiciona gota a gota a una solución fría, a 273 K, de 7.4 g de imidazol en 30 ml de agua, por lo cual el pH de la solución se mantiene en el intervalo de pH 10 a 11 adicionando solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de completar la adición de compuesto diazoico, la suspensión obtenida se calienta a 295 K y el pH se ajusta a 10.5 con solución de hidróxido de sodio al 36%.

Después de agitar una hora a este pH y esta temperatura, la suspensión se filtra y se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 55 g del producto húmedo. Se introducen 500 ml de agua en un recipiente de reacción, se adiciona la torta del filtro del paso anterior y se suspende mediante agitación. La adición de sulfato de dimetilo se inicia y simultáneamente la de hidróxido de sodio, manteniendo el pH a 10-10.3 y la temperatura a 25-30°C.

Se adiciona la cantidad de 3 equivalentes de sulfato de dimetilo (DMS) durante 5 horas. Se mantiene por una hora más para terminar la hidrólisis del exceso de DMS. Se controla la desaparición de DMS. Luego se adicionan 100 g de cloruro de sodio y 50 g de cloruro de potasio y se enfría a 0 °C. Después de 16 horas se separa el producto mediante filtración y se lava con una solución fría de cloruro de sodio/potasio. Se obtienen alrededor de 20 g de producto molar de torta con la siguiente fórmula



Se adicionan 19,9 g de N,N'-dimetil-etilendiamina, a 293 K en una atmósfera de nitrógeno mientras se agita, a 120 g de isopropanol y al compuesto anterior de la fórmula (102a). Luego se incrementa la temperatura hasta 333 K y la viscosidad de la mezcla de reacción disminuye. La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 25 horas. Luego la masa de reacción se agita por 4 horas mientras disminuye la temperatura a 295 K.

La masa de reacción se retira mediante filtración y el residuo de filtro se lava con 45 ml de isopropanol. Luego, el material se seca al vacío para obtener 16 g de producto.

2. Agente de alquilación

Una mezcla de 52.0g de 3-amino-dihidro-tiofenona racémica como clorhidrato en 120 ml de cloroformo y 54.1 g de trietilamina se enfría mientras se agita a 0°C y luego se adicionan 58.0 g de cloruro de ácido bromo acético en pequeñas cantidades manteniendo la temperatura.

- 5 Después de terminar la adición la mezcla se deja por una noche en el refrigerador y se termina la reacción. La mezcla de reacción se mezcla con agua/ácido clorhídrico y un lodo helado; las bases se separan, se lavan con agua, se secan y el solvente se evapora hasta secar el producto que se usa como tal en el siguiente paso.

3. Alquilación

- 10 Un equivalente del compuesto monoazoico precedente se disuelve mediante agitación en la solución de agente de alquilación equivalente en cloroformo.

La temperatura se incrementa a 60 °C y durante las siguientes 20 horas.

Los cristales separados en el lodo se filtran.

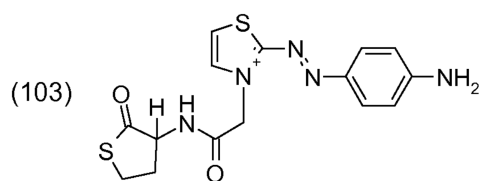
El producto se lava con 5 ml de cloroformo y se seca al vacío para obtener 80 g de un producto sólido oscuro.

El producto se recrystaliza dos veces a partir de metanol.

- 15 El producto se caracteriza por los siguientes datos: datos de 1H-RMN en metanol deuterado (32 barridos)/ 360MHz

8,046	d	7,3	2,00	fenileno
7,605	S		1,92	imidazol
7,102	d	7,8	2,06	fenileno
4,705	q	12;6	0,97	tiolactona
4,084	s		6,06	dimetilo
3,86	t	6	2,02	metileno
3,595	s		1,982	metileno
3,26			3,03	metilo
2,672	m		1,01	tiolactona
2,259	s		3,10	Metilo
2,204	m		0,98	tiolactona

Ejemplo A3:



1. Monoazo

- 20 50.0 g de 2-amino-tiazol se adicionan a una solución agitada de 135 ml de ácido sulfúrico al 60% a 293-310K. Luego la mezcla de reacción se enfría a 273K y se adicionan gota a gota 81 ml de ácido nitrosilsulfúrico a 40% a tal velocidad que la temperatura de la mezcla se mantiene en el intervalo de 273 a 276 K mediante enfriamiento.

Después de la adición, la mezcla se agita durante 4 horas.

- 25 La solución se adiciona gota a gota a una mezcla bien agitada de agua helada (400 g) que contiene 2.5 g de ácido amido-sulfúrico.

A la solución diazoica obtenida (a 273 K, se adiciona hielo si se necesita) se adicionan 45.5 g de anilina.

Luego se incrementa el pH de la solución en el intervalo de 5 a 6 adicionando una solución de hidróxido de sodio al 36%.

- 30 Después de una hora de agitar a este pH y temperatura, se filtra la suspensión y luego se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 155 g del producto húmedo.

Después de secar se obtienen 90 g de colorante monoazoico.

2. Agente de alquilación

Se utiliza el mismo agente de alquilación que en los ejemplos previos.

3. Alquilación

- 5 El compuesto monoazoico precedente (30g) se disuelve agitando en 150 ml de metanol.

Se adiciona la cantidad equivalente del agente de alquilación. La temperatura se incrementa 60 °C.

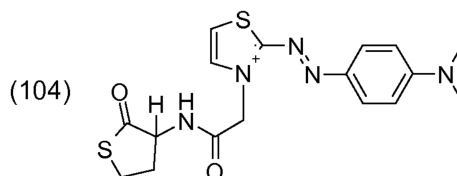
La temperatura se mantiene durante las siguientes 30 horas.

- 10 Los cristales separados en el lodo se filtran después de enfriar. El producto se lava con 50 ml de metanol y se seca al vacío para obtener 49 g de un producto sólido de color rojizo oscuro. El producto se recristaliza dos veces a partir de metanol.

El producto se caracteriza por datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 barridos)/ 360MHz

8,244	d	J = 8,6;	1,007	fenileno
7,848	d	J=4,2	1,00	tiazol
7,761	d	J = 8,5	1,10	fenileno
7,500	d	J = 4,3	0,98	tiazol
6,914	d	J = 8,6	2,00	fenileno
5,320	s		1,908	metileno
4,733	q	12; 7	1,01	tiolactona
3,426	He		1,02	tiolactona
3,361	m	sobrepuesto	1,01	tiolactona
2,640	m		1,00	tiolactona
2,201	oct		1,10	tiolactona

Ejemplo A4:



- 15 1. Monoazo

50.0 g de 2-amino-tiazol se adicionan a una solución agitada de 135 ml de ácido sulfúrico al 60% a 293-310K. Luego se enfría la mezcla de reacción a 273 K y se adicionan gota a gota 81 ml de un ácido nitrosilsulfúrico al 40% a tal velocidad que la temperatura de la mezcla se mantiene en el intervalo de 273 a 276 K mediante enfriamiento.

Después de la adición, la mezcla se agita durante 4 horas.

- 20 La solución se adiciona gota a gota a una mezcla de agua helada bien agitada (400 g) que contiene 2.5 g de ácido amido-sulfúrico.

A la solución diazoica obtenida (a 273 K, se adiciona hielo si se necesita), se adiciona gota a gota 60. 5 g de di-metil-anilina.

- 25 Luego se incrementa el pH de la solución al intervalo de 5 hasta 6 adicionando solución al 36% de hidróxido de sodio.

Después de 1 hora de agitar a este pH temperatura, se filtra la solución y luego se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 200 g del producto húmedo.

Después de secar se obtienen 100 g de colorante monoazoico.

2. Agente de alquilación

Se utiliza el mismo agente de alquilación que en los ejemplos previos.

3. Alquilación

El compuesto monoazoico precedente (28 g) se disuelve agitando en 150 ml de metanol. Se adiciona la cantidad equivalente de agente de alquilación.

- 5 La temperatura se incrementa 60 °C y se mantiene durante las siguientes 24 horas.

Los cristales separados en el lodo se filtran después de enfriar.

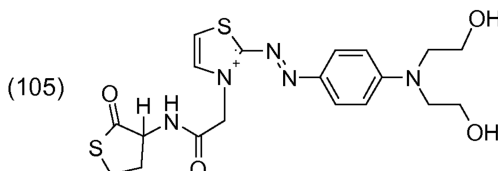
El producto se lava con 50 ml de metanol y se seca al vacío para obtener 45 g de un producto sólido de color violeta oscuro.

El producto se recrystaliza dos veces a partir de metanol.

- 10 El producto se caracteriza por datos de ¹H-RMN en metanol deuterado (128 barridos)/360MHz

8,242	d	J = 8,6;	1,007	fenileno
7,818	d	J=4,2	1,00	tiazol
7,786	d	J = 8,5	1,10	fenileno
7,505	d	J = 4,3	1,03	tiazol
7,273	d	J = 8,6	2,00	fenileno
5,322	s		1,908	metileno
4,738	q	12; 7	1,01	tiolactona
3,448	He		1,02	tiolactona
3,34	m	sobrepuesto	1,01	tiolactona
3,27	s		6,05	metilo
2,364	m		1,00	tiolactona
2,208	oct		1,10	tiolactona

Ejemplo A5



1. Monoazo

- 15 50.0 g de 2-amino-tiazol se adicionan a una solución agitada de 135 ml de ácido sulfúrico al 60% a 293-310K. Luego la mezcla de reacción se enfría a 273 K y se adicionan gota a gota 81 ml de ácido nitrosilsulfúrico al 40% a tal velocidad que la temperatura de la mezcla se mantiene en el intervalo de 273 a 276 K mediante enfriamiento.

Después de la adición, la mezcla se agita por 4 horas.

- 20 La solución se adiciona gota a gota a una mezcla de agua helada bien agitada (400 g) que contiene 2.5 g de ácido amido-sulfúrico.

A la solución diazoica obtenida (a 273 K, se adiciona hielo si se necesita), se adicionan gota a gota 90.5 g de dihidroxietil-anilina.

Luego, el pH de la solución se incrementa al intervalo de 5 a 6 adicionando solución de hidróxido de sodio al 36%.

- 25 Después de 1 hora de agitar a este pH y temperatura, se filtra la suspensión y luego se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 255 g del producto húmedo.

Después de secar se obtienen 140 g de colorante monoazoico.

2. Agente de alquilación

Una mezcla de 52.0 g de 3-amino-dihidro-tiofenona racémica en 120 ml de cloroformo y 74.1g de piridina se enfrían mientras se agitan a 0 °C y luego se adicionan 58.0 g de cloruro de ácido bromo-acético en pequeñas cantidades, manteniendo la temperatura.

Después de terminar la adición, la mezcla se deja en el refrigerador y la reacción se termina.

- 5 La mezcla de reacción se mezcla con agua/ácido clorhídrico y lodo helado, las fases se separan, se lavan con agua, se secan, se evapora el solvente hasta secar el producto utilizado como tal en el siguiente paso.

3. Alquilación

El compuesto monoazoico precedente (30g) se disuelve agitando en 150 ml de metanol.

Se adiciona la cantidad equivalente del agente de alquilación.

- 10 La temperatura se incrementa 60 °C.

La temperatura se mantiene a 60 °C durante las siguientes 30 h. Los cristales separados en el lodo después de enfriarse se filtran.

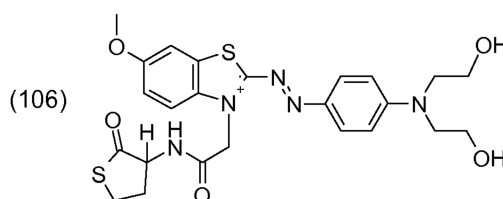
El producto se lava con 50 ml de metanol y se seca al vacío para obtener 59 g de un producto sólido de color violeta oscuro.

- 15 El producto se recristaliza dos veces a partir de metanol.

El producto se caracteriza por datos de 1H-NMR en metanol deuterado (128 barridos)/360MHz

8,214	d	J = 8,6;	1,007	fenileno
7,871	d	J=4,2	1,00	tiazol
7,781	d	J = 8,5	1,10	fenileno
7,520	d	J = 4,3	0,98	tiazol
7,267	d	J = 8,6	2,00	fenileno
5,322	s		1,908	metileno
4,738	q	12; 7	1,01	tiolactona
4,000	t	6	4,05	metileno
3,913	t	6	4,05	metileno
3,448	He		1,02	tiolactona
3,34	m	sobrepuesto	1,01	tiolactona
2,364	m		1,00	tiolactona
2,208	oct		1,10	tiolactona

Ejemplo A6:



- 20 50.0 g de 2-amino-metoxi benzotiazol se adicionan a una solución agitada de 135 ml de ácido sulfúrico al 60% a 293-310K.

Luego la mezcla de reacción se enfría a 273K y se adicionan gota a gota 61ml de ácido nitrosulfúrico al 40% a una velocidad tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el intervalo de 273 a 276K mediante enfriamiento.

Después de la adición, se agita la mezcla durante 4 horas.

- 25 La solución se adiciona gota a gota a una mezcla bien agitada de agua helada (400 g) que contiene 2.5 g de ácido amidosulfúrico.

A la solución diazoica obtenida (a 273 K, se adiciona hielo si se necesita) se adicionan gota a gota 50.5 g de dihidroietilanilina.

Luego el pH de la solución se incrementa al intervalo de 5 a 6 adicionando solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de una hora de agitar a este pH y temperatura, se filtra la suspensión y luego se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 15 g del producto húmedo.

Después de secar, se obtienen 95 g de colorante monoazoico.

5 2. Agente de alquilación

Una mezcla de 52.0 g de 3-amino-dihidro-tiofenona racémica en 120 ml de cloroformo y 74.1 g de piridina se enfrían mientras se agita a 0 °C y luego se adicionan 58.0 g de cloruro de ácido bromo acético en pequeñas cantidades manteniendo la temperatura.

Después de terminar la adición, la mezcla se deja en el refrigerador y se termina la reacción.

10 La mezcla de reacción se mezcla con agua/ácido clorhídrico y lodo de hielo, se separan las fases, se lavan con agua, se secan, se evapora el solvente hasta secar, el producto se usa como tal en el siguiente paso.

3. Alquilación

Los 39 g de compuesto monoazoico precedentes se disuelven agitando en la solución equivalente de alquilación en 100 ml de metanol.

15 La temperatura se incrementa a 60 °C y se mantiene durante las siguientes 60 horas.

Los cristales separados en el lodo se retiran mediante filtración.

El producto se lava con 50 ml de cloroformo y se seca al vacío para obtener 59 g de un producto sólido oscuro.

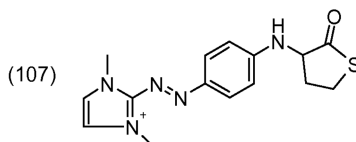
El producto se recrystaliza dos veces a partir de metanol.

El producto se caracteriza por datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 barridos)/360MHz

8,214	d	J = 8,6;	1,007	fenileno
7,871	d	J=6,2	2,00	benzotiazol
7,781	d	J = 8,5	1,10	fenileno
7,520	d	J = 6,3	1,98	benzotiazol
7,267	d	J = 8,6	2,00	fenileno
5,322	s		1,908	metileno
4,738	q	12; 7	1,01	tiolactona
4,000	t	6	4,05	metileno
3,913	t	6	4,05	metileno
3,448	He		1,02	tiolactona
3,34	m	sobrepuesto	1,01	tiolactona
2,364	m		1,00	tiolactona
2,208	oct		1,10	tiolactona

20

Ejemplo A7:



1. Monoazo

25 12.4 g de 4-fluoroanilina se adicionan a una solución agitada de 25 ml de agua y 25 ml de ácido clorhídrico al 32% a 295 K.

Luego se enfría la mezcla de reacción a 273 K y se adicionan gota a gota 19 ml de solución de nitrito de sodio al 36% a una velocidad tal que se mantiene la temperatura de la mezcla en el intervalo de 273 a 276 K.

Después de adicionar la solución de nitrito de sodio, la mezcla se agita por 1 hora.

ES 2 567 179 T3

Si no se detecta exceso de nitrito durante 1 hora (detección usando papel de yoduro de potasio), se adicionan más cantidades de solución de nitrito de sodio.

Después de esta 1 hora, se reduce el exceso restante de nitrito con ácido sulfámico.

- 5 Luego, la solución diazoica obtenida se adicionan gota a gota a una solución fría a 273 K de 7.4 g de imidazol en 30 ml de agua, en cuyo caso el pH de la solución se mantiene en el intervalo de pH 10 a 11 adicionando solución de hidróxido de sodio al 36%.

Después de terminar la adición del compuesto diazoico, la suspensión obtenida se calienta hasta 29 K y el pH se ajusta hasta 10.5 con solución de hidróxido de sodio al 36%.

- 10 Después de una hora de agitar a este pH y temperatura, la suspensión se filtra y luego se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 55 g del producto húmedo.

500ml de agua se introducen en un recipiente de reacción al cual se adiciona la torta del filtro del paso previo y se suspende mediante agitación.

Se inicia la adición de sulfato de dimetilo y simultáneamente la de hidróxido de sodio, manteniendo el pH a 10-10.3 y la temperatura a 25-30°C.

- 15 Se adiciona la cantidad de 3 equivalentes de sulfato de dimetilo (DMS) durante aproximadamente 5 horas.

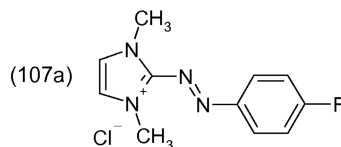
Se mantiene durante 1 hora para terminar la hidrólisis de exceso de DMS.

Se controla la desaparición de DMS.

Luego se adicionan 100 g de cloruro de sodio y 50 g de cloruro de potasio y se enfría a 0 °C.

- 20 Después de 16 horas se separa el producto mediante filtración y se lava con una solución fría de cloruro de sodio/potasio.

Se obtienen alrededor de 20 g de torta de producto molar.



20.8 g de 3-amino-dihidro-tiofenona se adicionan, a 29 K en una atmósfera de nitrógeno mientras se agita, a 120 g de isopropanol y la cantidad equivalente de trietilamina y el compuesto precedente de la fórmula (107a).

- 25 Luego se incrementa la temperatura a 333 K y se disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 5 horas.

Luego la masa de reacción se agita durante 4 horas mientras que la temperatura disminuye a 295 K.

La mezcla de reacción se filtra y el residuo del filtro se lava con 4 ml de isopropanol.

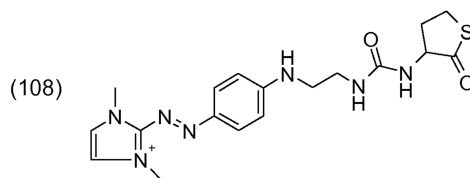
Luego se seca el material al vacío para obtener 26 g de producto.

- 30 El producto se caracteriza por los siguientes datos: datos de 1H-RMN en cloroformo deuterado (128 barridos)/360MHz

8,046	d	7,3	2,00	fenileno
7,605	S		1,92	imidazol
7,102	d	7,8	2,06	fenileno
4,705	q	12;6	0,97	tiolactona
4,084	s		12,06	dimetilo
3,86	t	6	2,02	metileno
3,595	s		1,982	metileno
3,26			3,03	metilo
2,672	m		1,01	tiolactona

2,259	s		3,10	metilo
2,204	m		0,98	tiolactona

Ejemplo A8:



1. Monoazo

- 5 12.4 g de 4-fluoroanilina se adicionan a una solución agitada de 2 ml de agua y 25 ml de ácido clorhídrico al 32% a 29 K.

Luego, la mezcla de reacción se enfría a 273K y se adiciona gota a gota 19 ml de una solución de nitrito de sodio al 36% a una velocidad tal que la temperatura de la mezcla se mantiene en el rango de 273 a 276K.

Después de la adición de la solución de nitrito de sodio, la mezcla se agita por 1 hora.

- 10 Si no se detecta exceso de nitrito durante 1 hora (detección usando un papel de yoduro de potasio), se adicionan más cantidades de solución de nitrito de sodio.

Después de 1 hora se reduce el exceso restante de nitrito con ácido sulfámico.

- 15 Luego, la solución diazoica obtenida se adiciona gota a gota a una solución fría a 273 K de 7.4 g de imidazol en 30 ml de agua, en cuyo caso el pH de la solución se mantiene en el intervalo de pH 10 a 11 adicionando solución de hidróxido de sodio al 36%.

Después de completar la adición de compuesto diazoico, la suspensión obtenida se calienta a 295 K y el pH se ajusta a 10.5 con solución de hidróxido de sodio al 36%.

Después de 1 hora de agitar a este pH y esta temperatura, la suspensión se filtra y luego se lava dos veces con 50 ml de agua para obtener 55 g del producto húmedo.

- 20 Se introducen 500 ml de agua a un recipiente de reacción, se adiciona la torta del filtro del paso previo y se suspende mediante agitación.

Se inicia la adición de sulfato de dimetilo y simultáneamente la de hidróxido de sodio manteniendo el pH en 10-10.3 y la temperatura en 25-30°C.

Se adiciona la cantidad de 3 equivalentes de sulfato de dimetilo (DMS) durante aproximadamente 5 horas.

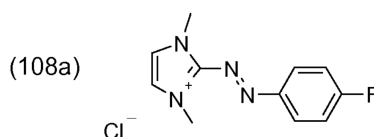
- 25 Se mantiene por 1 hora para terminar la hidrólisis del exceso de DMS.

Se controla la desaparición de DMS.

Luego se adicionan 100 g de cloruro de sodio y 50 g de cloruro de potasio y se enfrían a 0 °C.

Después de 16 horas se separa el producto mediante filtración y se lava con una solución fría de cloruro de sodio/potasio.

- 30 Se obtienen cerca de 20 g de torta de producto molar de la siguiente fórmula



2. Aminación

19.9 g de etilendiamina se adicionan, a 293K en una atmósfera de nitrógeno mientras se agita, a 120 g de isopropanol y el compuesto precedente de la fórmula (108a).

Luego se incrementa la temperatura a 333 K y disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción.

5 La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 25 horas. Luego la masa de reacción se agita durante 4 horas mientras la temperatura disminuye a 295 K.

La masa de reacción se retira mediante filtración y el residuo del filtro se lava con 45 ml de isopropanol.

Luego el material se seca al vacío para obtener 26 g de producto.

3. Derivación

10 25.9 g de 3-amino-dihidro-tiofenona racémicas se adicionan a 120 g de tolueno en una atmósfera de nitrógeno a 293 K mientras se agita.

Luego se introduce fosgeno por debajo de la superficie del líquido a 333 K.

Después de terminar la adición se deja la mezcla por 1 hora y se termina la reacción.

La mezcla de reacción se mezcla con agua/ácido clorhídrico y lodo de hielo, se separan las fases, se lavan con agua, se secan y el solvente se evapora hasta secarse.

15 El producto se usa como tal en el siguiente paso con el compuesto azoico precedente.

Ambos compuestos se suspenden en acetonitrilo. Luego la temperatura se incrementa a 303 K y se disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 5 horas. La masa de reacción se retira mediante filtración y el residuo del filtro se lava con 45 ml de acetonitrilo.

20 Luego, el material se seca al vacío para obtener 36 g de producto.

El producto se caracteriza por los siguientes datos: datos de 1H-RMN en metanol deuterado (128 barridos)/360MHz

8,046	d	7,3	2,00	fenileno
7,605	S		1,92	imidazol
7,102	d	7,8	2,06	fenileno
4,705	q	12;6	0,97	tiolactona
4,084	s		12,06	dimetilo
3,86	t	6	2,02	metileno
3,595	s		1,982	metileno
2,672	m		1,01	tiolactona
2,204	m		0,98	tiolactona

B. Ejemplos de aplicación:

Para los ejemplos de aplicación se han usado los siguientes tipos de cabello:

- 25
- 1 mechón de cabello rubio (cabello blanco VIRGEN de IMHAIR Ltd., mediante G. Verga 8, It 90134 Palermo, Italia)
 - 1 mechón de cabello rubio medio (UNA-Europ. Cabello natural, color rubio medio de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laufeim, Alemania)
- 30
- 1 mechón de cabello blanqueado (UNA-Europ. Cabello natural, color blanco descolorido de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laufeim, Alemania).

La solidez al lavado del cabello tinturado se analiza mediante la escala de grises de acuerdo con los Pigmentos orgánicos industriales de Herbst&Hunger, 2ª edición, inglés, página 61) No. 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

En las siguientes composiciones de ejemplos de aplicación se usan las definiciones dadas más adelante:

35 Solución 1 (loción permanente, pH 8.2):

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

5 Solución 2 (fijación permanente, pH 3.9):

a base de:

Aqua, peróxido de hidrógeno, propilenglicol, proteína de trigo hidrolizada de hidroxipropilo laurildimonio, PEG-5 cocamida, cocoanfoacetato de sodio, Polyquaternium-35, coco-betaina, acetaminofen, ácido fosfórico, cloruro de sodio, perfume.

10 Solución 3 (solución de tintura):

0.1 % del colorante se disuelve en una solución al 10% de un surfactante no iónico (Plantacare 200UP, Henkel) ajustado a pH 9.5 usando ácido cítrico o monoetanolamina.

Ejemplo B1:

15 5 mg de compuesto de la fórmula (101) de acuerdo con el ejemplo A1 se disuelven en 20 g de etanol y luego se adicionan 30 g de agua:

esta solución azul para tinturar se aplica sobre el pelo seco (dos mechones rubios, dos mechones rubios medios y dos mechones de cabello dañado) y se dejan en reposo durante 20 minutos a temperatura ambiente. Luego, los mechones se enjuagan con agua de acueducto y se secan durante 12 horas.

Solidez al lavado: se lavan 10 x con champú.

Resultados:		
Hebra	Color resultado	Solidez a lavado
rubio	azul/bueno	2-3
rubio medio	azul/bueno	3-4
dañado	azul/bueno	3

20

Ejemplo B2:

La solución al 0.1%, en peso de material colorante del ejemplo B1 se aplica sobre el pelo seco (dos hebras rubias, dos hebras medio rubias y dos hebras de cabello dañado) y se deja reposar durante 20 minutos a temperatura ambiente.

25 Luego se enjuagan las hebras y las hebras secadas con toalla se tratan con la solución 2 (fijación permanente) y se dejan en reposo por 10 minutos.

Luego las hebras se enjuagan bajo agua de acueducto y se secan durante 12 horas a temperatura ambiente.

Solidez al lavado: lavados 10 x con champú.

Resultados:		
Hebra	Color resultado	Solidez a lavado
rubio	azul/bueno	2-3
rubio medio	azul/bueno	3-4
dañado	azul/bueno	3

30 **Ejemplo B3:**

Una solución 1 (loción permanente) se aplica sobre el cabello tratado con champú (dos hebras rubias, dos hebras medio rubias y dos hebras de cabello dañado) y se deja en reposo durante 10 minutos.

Luego se enjuagan las hebras bajo agua de acueducto y las hebras secadas con toalla se tratan con la solución al 0.1 % en peso de material colorante del ejemplo B1, se dejan en reposo por 20 minutos y luego se enjuagan.

ES 2 567 179 T3

Luego, las hebras secas con toalla se tratan con la solución 2 (fijación permanente) y se dejan en reposo por 10 minutos.

Luego, las hebras se enjuagan con agua de acueducto y se secan durante 12 horas a temperatura ambiente.

Solidez al lavado: lavados 10 x con champú.

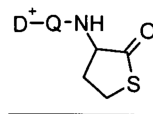
Resultados:		
Hebra	Color	Solidez a lavado
rubio	azul/bueno	3-4
rubio medio	azul/bueno	3-4
dañado	azul/bueno	2-3

5

REIVINDICACIONES

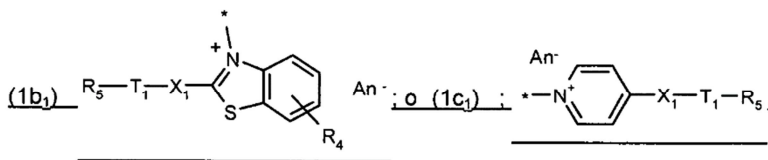
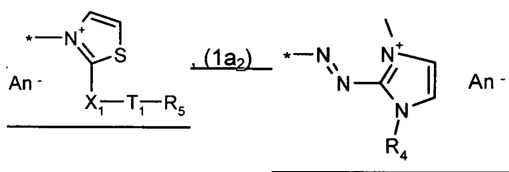
1. Colorantes de la fórmula

(1)



En la cual

5 D es un radical de fórmula (1a₁)



En la cual

X₁ es un radical bivalente seleccionado de -N=N-; -CR₈=N-; -N=CR₈-; -NR₈-N=CR₉-; y -R₈C=N-NR₉-;

10 T₁ es un radical bivalente de un compuesto aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido;

R₄ y R₅, independientemente entre sí, son hidrógeno; halógeno; alquilo de C₁-C₁₆, que puede estar interrumpido con heteroátomos; fenilo; un radical de ácido carboxílico; un radical de ácido sulfónico; hidroxilo; dinitrilo; alcoxi de C₁-C₁₆; (poli)-hidroxi-alcoxi de C₂-C₄; halógeno; SO₂NR₆R₇; SR₆; NR₆R₇; OR₆; SO₂; COOR₆; NR₆COR₇; o CONR₆;

15 R₆ y R₇, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo de C₁-C₁₂, el cual puede estar sustituido por uno o más de alquilo de C₁-C₅, alcoxi de C₁-C₅ o hidroxilo; -(CO)-H; -(CO)-alquilo de C₁-C₅; fenilo o fenil-alquilo de C₁-C₄, en cuyo caso el residuo fenilo puede sustituirse por uno o más de alquilo de C₁-C₅, alcoxi de C₁-C₅, halógeno, -NH₂, mono- alquilamino de C₁-C₅, di-alquilamino de C₁-C₅, -NO₂, carboxilo o hidroxilo; sustituido por uno o más de alquilo de C₁-C₅, alcoxi de C₁-C₅, halógeno, -NH₂, mono-alquilamino de C₁-C₅, di-alquilamino de C₁-C₅, -NO₂, carboxilo o hidroxilo

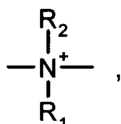
20 R₈ y R₉, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo de C₁-C₁₄; alquenilo de C₂-C₁₄; arilo de C₅-C₁₀; alquilo de C₁-C₁₀-arilo de C₅-C₁₀; o arilo de C₅-C₁₀-alquilo de C₁-C₁₀;

R₁₀ es hidrógeno; alquilo de C₁-C₁₄; alquenilo de C₁-C₁₄; arilo de C₆-C₁₀; arilo de C₅-C₁₀-(alquilo de C₁-C₁₀); o alquilo de C₁-C₁₀-(arilo de C₅-C₁₀);

y

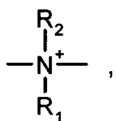
25 An es un anión:

Q es alquilenilo de C₁-C₃₀, alquenileno de C₂-C₁₂, arileno de C₅-C₁₀, cicloalquileno de C₅-C₁₀ o alquileno de C₁-C₁₀ (arileno de C₅-C₁₀) que puede estar interrumpido y/o terminado en uno o en ambos extremos por uno o más de uno de -O-, -S-, -N=, -N(R₁)-, SO₂, -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-, -C(O)-alquenileno de C₁-C₁₂, -C(O)O-, -OCO-,



30

-CON(R₁)-, -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-, -CSR₁- o un radical bivalente aromático o no aromático (hetero) cíclico), opcionalmente sustituido, saturado o insaturado, fusionado o no fusionado, que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo; -O-; -S-; -N(R₁)-; SO₂; -(CH₂CH₂-O)₁₋₅; -C(O)-; -C(O)-alqueniño de C₁-C₁₂; -C(O)O-, -OCO-;



- 5 -CON(R₁)-; -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-; CSR₁; radical bivalente aromático o no aromático, saturado o insaturado, fusionado o no fusionado, que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo; el cual esta opcionalmente sustituido por alquilo de C₁-C₃₀, alcoxi de C₁-C₃₀, alqueniño de C₂-C₁₂, arilo de C₅-C₁₀, cicloalquilo de C₅-C₁₀, alquilo de C₁-C₁₀(arileno de C₅-C₁₀), hidroxilo o D⁺;

- 10 R₁ y R₂, independientemente entre sí, son hidrógeno; o alquilo de C₁-C₁₄, no sustituido o sustituido, de cadena recta o ramificada, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido; hidroxialquilo de C₁-C₁₄; aminoalquilo de C₁-C₁₄; alqueniño de C₂-C₁₄; arilo de C₆-C₁₀; arilo de C₆-C₁₀-alquilo de C₁-C₁₀; o alquilo de C₅-C₁₀ (arilo de C₅-C₁₀).

2. Colorantes de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual

X₁ es un radical bivalente seleccionado de -N=N-; -CR₈=N-; y -N=CR₈-;

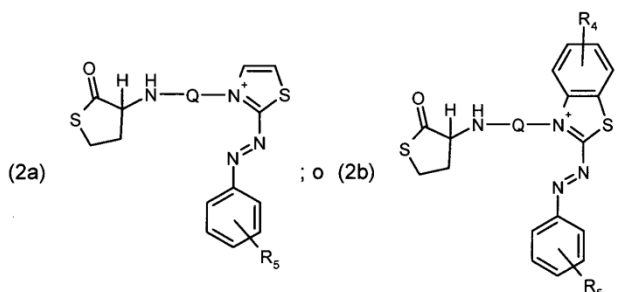
T₁ es fenileno;

- 15 R₅ es NR₆R₇; OR₆; o SO₂;

R₆ y R₇, independientemente entre sí, son hidrógeno; o alquilo de C₁-C₁₂, el cual puede estar sustituido por uno o más grupos hidroxilo; y

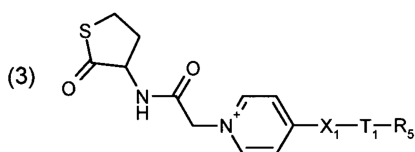
R₈ es hidrógeno; o alquilo de C₁-C₁₄.

3. Colorantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, los cuales corresponden a la fórmula



- 20 En la cual
- Q es alquilenno de C₁-C₃₀; alqueniño de C₂-C₁₂, arileno de C₅-C₁₀, -C(O)-; o -C(O)-alqueniño de C₂-C₁₂;
- R₄ es hidrógeno; alquilo de C₁-C₁₆; o alcoxi de C₁-C₁₆;
- R₅ es NR₆R₇; y
- 25 R₆ y R₇, independientemente entre sí, son hidrógeno; o alquilo de C₁-C₁₂, el cual puede estar sustituido por uno o más grupos hidroxilo.

4. Colorantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, los cuales corresponden a la fórmula



En la cual

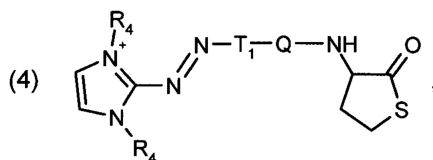
X₁ es un radical bivalente seleccionado de -N=N-; -CR₈=N-;

R₅ es NR₆R₇; y

R₆ y R₇, independientemente entre sí, son hidrógeno; alquilo de C₁-C₁₂; o fenilo; y

R₈ es hidrógeno; o alquilo de C₁-C₁₄.

5 5. Colorantes de acuerdo con la reivindicación 1, que corresponden a la fórmula



En la cual

T₁ es un radical bivalente de un compuesto aromático sustituido o no sustituido;

Q es alquileno de C₂-C₁₂, el cual puede estar interrumpido por uno o más de un -NR₃-;

10 R₃ es hidrógeno; o alquilo de C₁-C₁₄; y

R₄ es hidrógeno o alquilo de C₁-C₁₆.

6. Un método para tinturar fibras que contienen queratina el cual comprende tratar la fibra con un colorante tal como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

15 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el cual el tinturado se lleva a cabo en presencia de un agente de reducción.

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

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

(a) opcionalmente con un agente de reducción, y

(b) con un colorante tal como se definió en la reivindicación 1, y

(c) opcionalmente con un agente de oxidación.

25 10. Una composición que comprende un colorante tal como se definió en la reivindicación 1.

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

12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 que comprende al menos un colorante tal como se definió en la reivindicación 1 y un colorante directo y/o un colorante reactivo.