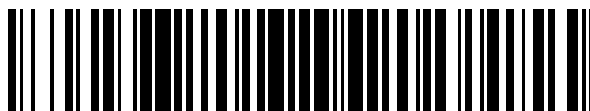


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 602**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C09B 44/16 | (2006.01) |
| A61Q 5/06 | (2006.01) |
| A61Q 5/10 | (2006.01) |
| C09B 55/00 | (2006.01) |
| C09B 56/18 | (2006.01) |
| C09B 49/00 | (2006.01) |
| C09B 29/36 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2007 PCT/EP2007/058224**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2008 WO08019977**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2007 E 07802535 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2052034**

54 Título: **Colorantes derivados de tiol**

30 Prioridad:

17.08.2006 EP 06119052

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

22.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 590 602 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 derivados de tiol

5 La presente invención se refiere a nuevos colorantes derivados tiol, composiciones de los mismos, a procedimientos para su preparación y a su uso para el teñido de materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contienen queratina, algodón o nailon, y preferiblemente pelo, más preferiblemente cabello humano.

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

El documento WO2007/039527 divulga colorantes específicos que son útiles para el teñido de materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contienen queratina, algodón o nailon, y preferiblemente pelo, más preferiblemente cabello humano.

15 El documento WO2006/136617 divulga mezclas de colorantes de sulfuro y composiciones de teñido que comprenden mezclas de colorantes de sulfuro. Las mezclas de colorantes son útiles para el teñido de materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, preferiblemente cabello humano.

El documento EP-A-0970664 divulga composiciones para el teñido de fibras de queratina, y en particular cabello humano que contiene colorante catiónico directo específico.

20 El documento WO2005097051 divulga colorantes de sulfuro, composiciones de los mismos, hasta procedimientos para su preparación y para su uso para el teñido de materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, más preferiblemente cabello humano.

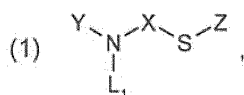
25 El documento EP1153599 divulga composiciones para teñido del cabello que contienen colorantes directos catiónicos. Esta composición para teñido del cabello está, incluso a un pH básico, libre de la pérdida de color durante el almacenamiento y por lo tanto puede mantener su poder de teñido, es capaz de teñir el cabello en un tono de color natural, profundo, entre marrón y negro, y tiene una excelente firmeza del color a la luz, al lavado con champú y a la fricción.

El documento WO2005/012437 divulga colorantes catiónicos de imidazol. Se utilizan para el teñido de material orgánico, tales como queratina, y preferiblemente cabello humano.

30 El documento EP1153599 divulga composiciones de teñido del cabello que comprenden colorantes catiónicos. Estas composiciones colorantes para el cabello están, incluso a un pH básico, libres de la pérdida de color durante el almacenamiento y por lo tanto puede mantener su poder de teñido, es capaz de teñir el cabello en un tono de color natural, profundo, entre marrón y negro, y tiene una excelente firmeza del color a la luz, al lavado con champú y a la fricción.

35 El problema técnico es proporcionar colorantes que se distingan por una tinción profunda que tenga buenas propiedades de firmeza con respecto al lavado, la luz, el champú y el frotamiento.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula

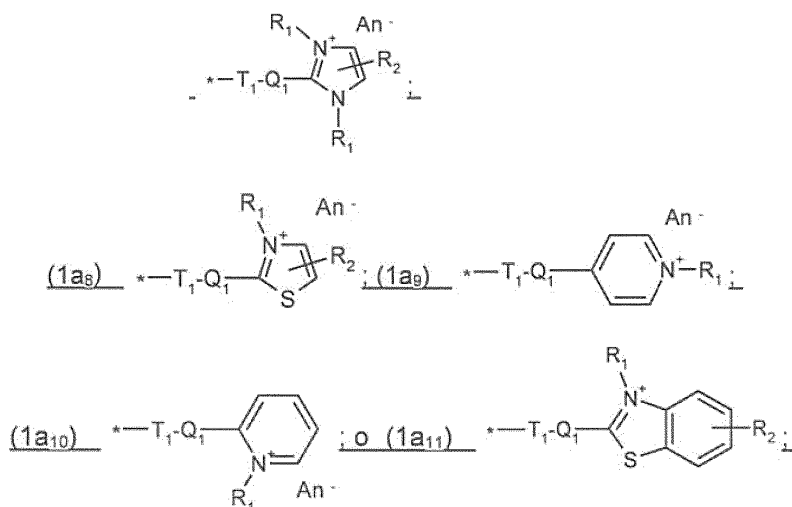


en donde

L₁ es hidrógeno; alquilo C₁-C₁₂; o fenil-alquilo C₁-C₄;

40 X es alquilenilo C₁-C₁₂, alquenileno C₂-C₁₂, cicloalquilenilo C₅-C₁₀, arileno C₅-C₁₀, o arileno C₅-C₁₀-alquilenilo C₁-C₁₀, que puede estar interrumpido por -O-, -NH-, -S-, -CO- o -SO₂-;

Y es el residuo de un colorante orgánico seleccionado del radical de fórmula



en donde

- 5 R_1 y R_2 son independientemente uno del otro hidrógeno; halógeno; alquilo C_1 - C_{16} , que está saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, o interrumpido o no interrumpido con heteroátomos; fenilo, que está sustituido o no sustituido; un radical de ácido carboxílico; radical de ácido sulfónico; hidroxilo; nitrilo; alcoxi C_1 - C_{16} , (poli)-hidroxi-alcoxi C_2 - C_4 ; halógeno; sulfonilamino; SR_{33} ; $NR_{33}R_{34}$; OR_{33} ; SO_2 ; $COOR_{33}$; $NR_{33}COR_{34}$; o $CONR_{33}$;

Q_1 es un radical bivalente seleccionado de $-N=N-$; $-CR_d=N-$; $-N=CR_d-$; $-NR_d=N=CR_e-$; y $-R_dC=N-NR_e-$;

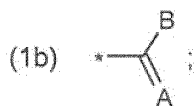
- 10 T_1 es un radical bivalente de un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido;

R_d y R_e son independientemente uno del otro hidrógeno; alquilo C_1 - C_{14} sustituido o no sustituido; alqueno C_2 - C_{14} ; arilo C_5 - C_{10} ; alquil C_1 - C_{10} -arilo C_5 - C_{10} ; o aril C_5 - C_{10} -alquilo C_1 - C_{10} ;

- 15 R_{33} y R_{34} son independientemente uno del otro hidrógeno; alquilo C_1 - C_{12} , que puede estar sustituido por uno o más alquilo C_1 - C_5 , alcoxi C_1 - C_5 , hidroxilo o $-(CO)-H$; $-(CO)-$ alquilo C_1 - C_5 ; fenilo o fenil-alquilo C_1 - C_4 , en donde la fracción fenilo puede estar sustituida por uno o más alquilo C_1 - C_5 , alcoxi C_1 - C_5 , halógeno, $-NH_2$, mono-alquilamino C_1 - C_5 , di-alquilamino C_1 - C_5 , $-NO_2$, carboxilo o hidroxilo;

An es un anión;

Z es un grupo de fórmula



- 20 o $-C\equiv N$; en donde

A es O; S; o $N-L_2$;

B es L_3 : $-OL_3$; $-NL_3L_4$; o $-SL_3$; y

L_2 , L_3 y L_4 , son independientemente uno del otro hidrógeno; alquilo C_1 - C_{12} ; arilo C_6 - C_{12} ; o aril C_6 - C_{12} -alquilo C_1 - C_{12} .

- 25 Alquilo C_1 - C_{14} 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 o dodecilo.

Alquilenos C_1 - C_{12} es por ejemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, terc-butileno, n-pentileno, 2-pentileno, 3-pentileno o 2,2'-dimetilpropileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilputileno, 2-etilhexileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno.

5 Alquileno puede ser de cadena lineal, ramificada, o, alquilo C₅ hacia arriba, monocíclico o policíclico, y puede estar interrumpido por heteroátomos, tales como O, S, -CO-, N, NH, NR₅₄,-OCO-, -CO(OR₄)-, -CONR₄-, -(R₅)NC(O)-; por ejemplo alquileno C₁-C₁₀ puede ser un residuo tal como: -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-OCH₂-, -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-NHCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONHCH₃-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONCH₃, CH₃-CH₂-CH₂-, -CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, o -CH₂CH₂-NHCO-CH₂-, -CH₂CH₂-CONH-CH₂- o -CH₂-CONH-CH₂CH₂-.

Cicloalquileno C₅-C₁₀ es por ejemplo ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, cicloactileno, ciclononileno o ciclodecileno.

10 Arileno C₅-C₁₀ es por ejemplo fenileno o naftileno.

Aril-alquileno es por ejemplo aril C₅-C₁₀-alquileno C₁₀.

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

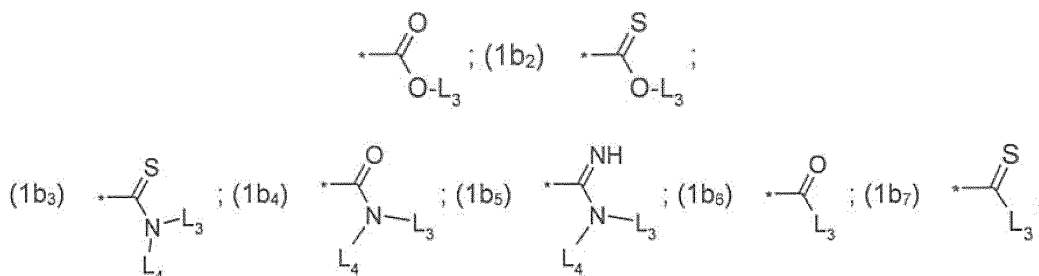
Preferiblemente, en los compuestos de fórmula (1)

X es alquileno C₁-C₁₂; y más preferiblemente

15 X es etileno.

Preferiblemente, en los compuestos de fórmula (1)

Z se selecciona de los radicales de las fórmulas (1b1)

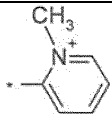
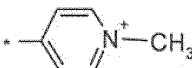
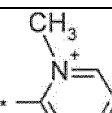
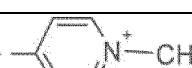
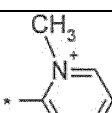
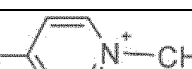
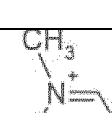

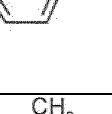
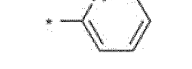

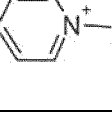
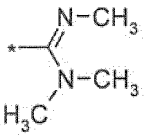
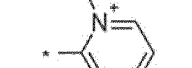


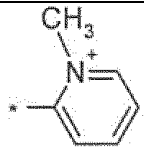
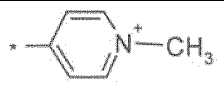
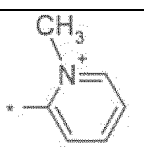
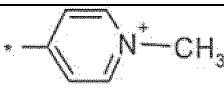
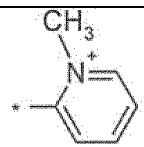
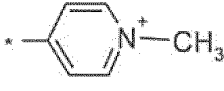
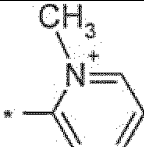
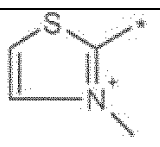
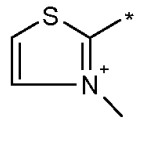
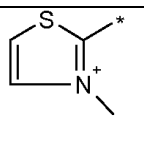
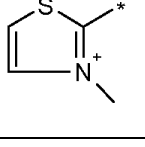
20 o (1b8) *-C≡N; en donde

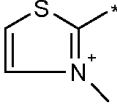
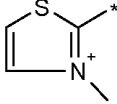
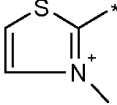
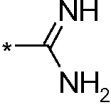
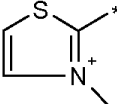
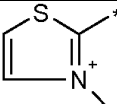
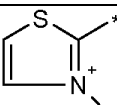
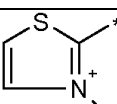
L₃ y L₄ se definen como en la fórmula (1).

Los Ejemplos de compuestos de la presente invención se representan en la tabla 1 a continuación:

| Tabla 1: Ejemplos de compuestos de la presente invención | | | | |
|--|---|---|-------------------------------------|--|
| | | | | |
| Compuesto de la formula | Y | L ₁ | X | Z |
| (3) | | H CH ₃ C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)H -(CO)CH ₃ -(CO)C ₆ H ₅ |

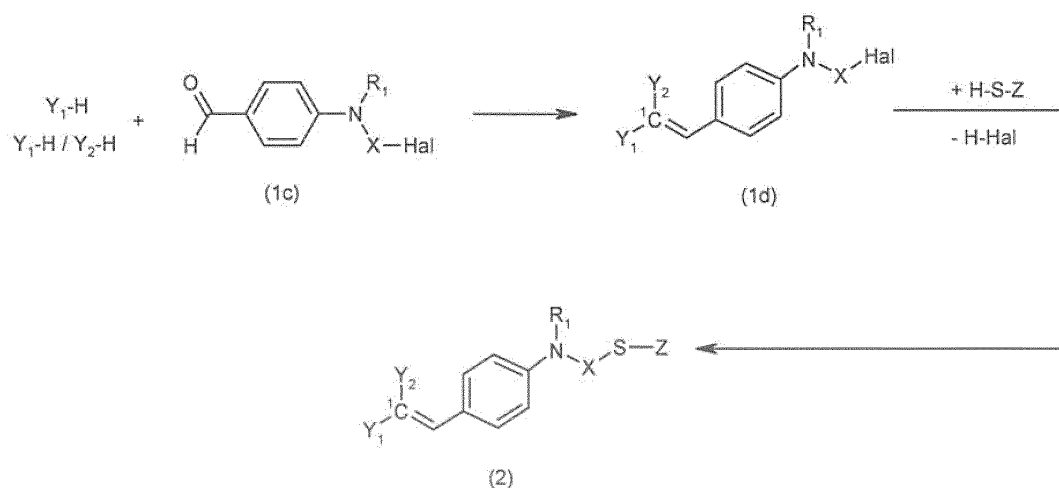
| Compuesto de la formula | Y | L1 | X | Z |
|-------------------------|---|-----------------|-------------------------------------|---|
| (4) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)H -(CO)CH ₃ |
| (9) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)H -(CS)CH ₃ |
| (10) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)H -(CS)CH ₃ |
| (15) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)N(CH ₃) ₂ |
| (16) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)N(CH ₃) ₂ |
| (21) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)N(CH ₃) ₂ |
| (22) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)N(CH ₃) ₂ |
| (27) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)N(CH ₃) ₂ |
| (28) |  | CH ₃ | CH ₂ -CH ₂ | -(CO)N(CH ₃) ₂ |
| (33) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - |  |
| (34) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - |  |
| (39) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | *-C≡N |

| Compuesto de la formula | Y | L1 | X | Z |
|-------------------------|---|--|-------------------------------------|--|
| (40) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | *-C≡N |
| (45) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)O-C ₂ H ₅ |
| (46) |  | CH ₃ | CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)O-CH ₃ |
| (51) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ | -(CS)O-CH ₃ |
| (52) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)O-CH ₃ |
| (57) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)S-C ₂ H ₅ |
| (58) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)S-CH ₃ |
| (63) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)N(CH ₃) ₂ |
| (64) |  | H CH ₃ C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)H -(CO)CH ₃ -(CO)C ₆ H ₅ |
| (65) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)H -(CS)CH ₃ |
| (66) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)N(CH ₃) ₂ |

| Compuesto de la formula | Y | L1 | X | Z |
|-------------------------|---|-----------------|-------------------------------------|---|
| (67) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)N(CH ₃) ₂ |
| (68) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)N(CH ₃) ₂ |
| (69) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - |  |
| (70) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -C≡N |
| (71) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CO)O-C ₂ H ₅ |
| (72) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)O-CH ₃ |
| (73) |  | CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | -(CS)S-C ₂ H ₅ |

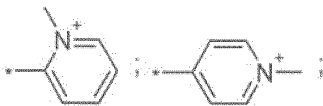
Una realización adicional de la presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de los colorantes de fórmula (1).

5 En general, el procedimiento comprende la condensación el compuesto metilénico Y₁ con el compuesto amino benzofenona de la fórmula (1c) hasta el compuesto de fórmula (1d) y posteriormente la reacción de este compuesto para producir el compuesto de fórmula (2) de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



en donde

Y_1 se selecciona de



y Y_2 es simultáneamente hidrógeno; o

5 Hal es un átomo de halógeno; y

R_1 , X y Z se definen como en la fórmula (1).

La reacción se inicia generalmente poniendo en contacto, por ejemplo mediante la mezcla de los compuestos de partida o por adición gota a gota de un compuesto de partida al otro.

10 Habitualmente, la temperatura está en el intervalo de 250 a 400 K, preferiblemente en el intervalo de 270 a 300 K durante la mezcla de los compuestos de partida.

El tiempo de reacción es generalmente dependiente de la reactividad de los compuestos de partida, de la temperatura de reacción seleccionada y de la conversión deseada. El tiempo de reacción está normalmente en el intervalo de 3 horas a 3 días.

15 La presión de reacción seleccionada está generalmente en el intervalo de 50 kPa a 3 MPa, especialmente de 100 kPa a 1 MPa, y es más especialmente la presión atmosférica.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

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

Se prefieren los catalizadores básicos como aminas terciarias o catalizadores ácidos, HA y ácidos de Lewis como Ag^+ .

20 Además, la reacción puede llevarse a cabo con o sin un disolvente, pero se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente, preferiblemente disolventes orgánicos o mezclas de disolventes.

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

El producto preparado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención puede ser ventajosamente elaborado y aislado, y si se desea, purificado.

Habitualmente, la elaboración se inicia mediante la disminución de la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 350 a 273 K, especialmente en el intervalo de 320 a 273 K.

30 Puede ser ventajoso disminuir la temperatura lentamente durante un período de tiempo de varias horas.

En general, el producto de reacción se separa por filtración y luego se seca posteriormente.

La filtración se lleva a cabo normalmente en un equipo de filtración estándar, por ejemplo embudos Büchner, filtros prensa, filtros de succión presurizados, preferiblemente al vacío.

35 La temperatura para el secado depende de la presión aplicada. El secado se lleva a cabo usualmente al vacío a 50-200 mbar.

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

Ventajosamente, el producto se purifica por recristalización después de aislamiento.

5 Los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con la invención son adecuados para el teñido de materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nailon, y preferiblemente cabello humano. Los colorantes obtenidos se distinguen por su profundidad de tono y sus buenas propiedades de firmeza al lavado, tales como, por ejemplo, firmeza a la luz, el champú y el frotamiento. La estabilidad, en particular la estabilidad durante el almacenamiento de los colorantes de acuerdo con la invención es excelente.

Generalmente, los agentes para el teñido del cabello sobre una base sintética se pueden clasificar en tres grupos:

- 10 - agentes de coloración temporal
- Agentes de coloración semipermanente, y
- agentes de coloración permanente.

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

15 Por lo tanto los colorantes de fórmula (1) de la presente invención se pueden combinar con colorantes de la misma u otra clase de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes de oxidación; combinaciones precursoras de coloración de un compuesto acoplador así como un compuesto diazotado, o un compuesto diazotado protegido; y/o colorantes reactivos catiónicos.

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

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

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

30 Los ejemplos de colorantes directos 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, capítulo 7, páginas 248-250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por La Comisión Europea, que puede obtenerse en forma de disquete a través de la Bundesverband der deutschen Industrie-und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel eV, Mannheim.

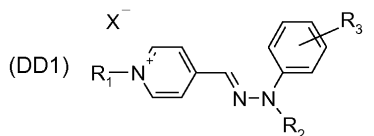
35 Los colorantes directos más preferidos que son útiles para la combinación con al menos un único colorante de fórmula (1), especialmente para el teñido semipermanente, son: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidroxiethylamino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxiethylen-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxiethyl-picrámico, 2,6-diamino-3-((piridin-3-il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilnilina, 3-metilamino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenileneamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalina, clorhidrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxiethyl-amino-2-nitrobenzeno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxiethyl)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxiethyl-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxi-propilamina-3-nitrofenol, hidroxiantrilaminopropilmetil morfolino metosulfato, 4-nitrofenil-aminoethylurea, 6-nitro-p-toluidina, *Acid Blue 62*, *Acid Blue 9*, *Acid Red 35*, *Acid Red 87* (Eosina), *Acid Violet 43*, *Acid Yellow 1*, *Basic Blue 3*, *Basic Blue 6*, *Basic Blue 7*, *Basic Blue 9*, *Basic Blue 12*, *Basic Blue 26*, *Basic Blue 99*, *Basic Brown 16*, *Basic Brown 17*, *Basic Red 2*, *Basic Red 22*, *Basic Red 76*, *Basic Violet 14*, *Basic Yellow 57*, *Basic Yellow 9*, *Disperse Blue 3*, *Disperse Orange 3*, *Disperse Red 17*, *Disperse Violet 1*, *Disperse Violet 4*, *Disperse Black 9*, *Fast Green FCF*, *HC Blue 2*, *HC Blue 7*, *HC Blue 8*, *HC Blue 12*, *HC Blue 12*, *HC Orange 1*, *HC Orange 2*, *HC Red 1*, *HC Red 10-11*, *HC Red 13*, *HC Red 16*, *HC Red 3*, *HC Red BN*, *HC Red 7*, *HC Violet 1*, *HC Violet 2*, *HC Violet 5*, *HC Yellow 5*, *HC Yellow 5*, *HC Yellow 6*, *HC Yellow 7*, *HC Yellow 9*, *HC Yellow 12*, *HC Red 8*, hidroxiethyl-2-nitro-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxiethyl)-2-nitro-p-fenilendiamina, *HC Violet BS*, Ácido Picrámico, *Solvent Green 7*.

40

45

Además, los colorantes de fórmula (1) se pueden combinar con al menos un colorante azoico catiónico, por ejemplo el compuesto divulgado 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 allí, e incluso más preferido con colorantes catiónicos tales como *Basic Yellow 87*, *Basic Orange 31* o *Basic Red 51*, o con colorantes catiónicos

como se describe en el documento WO 01/66646, especialmente el ejemplo 4, con o 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



5

en donde

R₁ y R₂ son cada uno independientemente del otro, un alquilo C₁-C₈; o un bencilo sustituido o no sustituido;

R₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₈; alcoxi C₁-C₈; cianuro; o haluro; preferiblemente hidrógeno; y

X⁻ es un anión; y preferiblemente un compuesto de fórmula (DD1), en donde

10 R₁ es metilo; R₂ es bencilo; R₃ es hidrógeno; y X⁻ es un anión; o en donde

R₁ es bencilo; R₂ es bencilo; R₃ es hidrógeno; y X⁻ es un anión; o en donde

R₁ es bencilo; R₂ es metilo; R₃ es hidrógeno; y X⁻ es un anión.

15 Además, los colorantes catiónicos nitroanilina y antraquinona son útiles para combinación con un colorante de la fórmula (1), por ejemplo los colorantes que se describen en las siguientes especificaciones de patentes: US-5 298 029, especialmente en la columna 2, línea 33 hasta la columna 5, línea 38; US-5 360 930, especialmente en la columna 2, línea 38 hasta la columna 5, línea 49; US-5 169 403, especialmente en la columna 2, línea 30 hasta la columna 5, línea 38; US-5 256 823, especialmente en la columna 4, línea 23 hasta la columna 5, línea 15; US-5 135 543, especialmente en la columna 4, línea 24 hasta la columna 5, línea 16; EP-A-818 193, especialmente en la página 2, línea 40 a página 3, línea 26; US-5 486 629, especialmente en la columna 2, línea 34 hasta la columna 5, línea 29; y el documento EP-A-758 547, especialmente en la página 7, línea 48 hasta la página 8, línea 19.

20

Los colorantes de fórmula (1) también pueden combinarse con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes que son conocidos por sus nombres internacionales (Índice de color), o nombres comerciales.

25 Los colorantes ácidos preferidos que son útiles para la combinación con un colorante de fórmula (1) se describen en la patente estadounidense No. 6.248.314. Ellos incluyen Color Rojo No. 120, Color Amarillo No. 4, Color Amarillo No. 5, Color Rojo No. 201, Color Rojo No. 227, Color Naranja No. 205, Color Marrón No. 201, Color Rojo No. 502, Color Rojo No. 503, Color Rojo No. 504, Rojo Color No. 506, Color Naranja No. 402, Color Amarillo No. 402, Color Amarillo No. 406, Color Amarillo No. 407, Color Rojo No. 213, Color Rojo No. 214, Color Rojo No. 3, Color Rojo No. 104, Color Rojo No. 105 (1), Color Rojo No. 106, Color Verde No. 2, Color Verde No. 3, Color Naranja No. 207, Color Amarillo No. 202 (1), Color Amarillo No. 202 (2), Color Azul No. 202, Color Azul No. 203, Color Azul No. 205, Color Azul No. 2, Color Amarillo No. 203, Color Azul No. 201, Color Verde No. 201, Color Azul No. 1, Color Rojo No. 230 (1), Color Rojo No. 231, Color Rojo No. 232, Color Verde No. 204, Color Verde No. 205, Color Rojo No. 401, Color Amarillo No. 403 (1), Color Verde No. 401, Color Verde No. 402, Color Negro No. 401 y Color Púrpura No. 401, especialmente Color Negro No. 401, Color Púrpura No. 401, Color Naranja No. 205.

30

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

35 Las composiciones para tinción del cabello que comprenden un colorante ácido son conocidas. Se describen por ejemplo en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, páginas 248-250, especialmente en las páginas 253 y 254.

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

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

- colorantes ácidos y un carbonato de alquileo, como se describe en la patente US 6.248.314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;

- composiciones para tinción del cabello que comprenden diversos tipos de disolventes orgánicos representados por alcohol bencílico como un disolvente penetrante tienen buena penetrabilidad en el cabello, como se describe en las solicitudes de patente japonesa abiertas a inspección pública Nos. 210023/1986 y 101841/1995;
- 5 - composiciones ácidas para tinción del cabello con un polímero soluble en agua o similar para evitar la caída de la composición de tinte para el cabello, como se describe por ejemplo en las solicitudes de patente japonesas abiertas a inspección pública Nos. 87450/1998, 255540/1997 y 245348/1996;
- composiciones ácidas para tinción del cabello con un polímero soluble en agua de alcoholes aromáticos, carbonatos de alquileño inferior, o similares como se describe en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 53970/1998 y la patente de invención japonesa No. 23911/1973.
- 10 Los colorantes de fórmula (1) también se pueden combinar con colorantes no cargados, por ejemplo seleccionados del grupo de las nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenazinas, fenotiazinas, bispirazolonas, derivados de bispirazol aza y metinas.
- Además, los colorantes de fórmula (1) también se pueden utilizar en combinación con sistemas de colorantes de oxidación.
- 15 Los colorantes de oxidación, que, en el estado inicial, no son colorantes sino precursores de colorantes se clasifican de acuerdo con sus propiedades químicas en compuestos desarrolladores y acopladores.
- Los colorantes de oxidación adecuados se describen por ejemplo en
- DE 19 959 479, especialmente en la columna 2, línea 6 hasta la columna 3, línea 11;
 - "Dermatology", editada por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, vol. 7, Ch.
- 20 Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, en las páginas 264 - 267 (colorantes de oxidación);
- Los compuestos desarrolladores preferidos son, por ejemplo, aminas aromáticas primarias, que están sustituidas en la posición orto o para con un residuo hidroxilo o amino sustituido o no sustituido, o derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, o aldehídos insaturados como se describe en el documento DE 19 717 224, especialmente en la página 2, línea 50 hasta la línea 66 y en la página 3, línea 8 hasta la línea 12, o compuestos desarrolladores catiónicos como se describe en el documento WO 00/43367, especialmente en la página 2, línea 27 hasta la página 8, línea 24, en particular, en la página 9, línea 22 hasta la página 11, línea 6.
- 25 Además, se puede utilizar los compuestos desarrolladores en su forma de sal de adición de ácido fisiológicamente compatible, tal como clorhidrato de o sulfato. Los compuestos desarrolladores, que tienen radicales OH aromáticos también son adecuados en su forma de sal junto con una base, tal como fenolatos de metal alcalino.
- 30 Los compuestos desarrolladores preferidos se describen en el documento DE 19959479, página 2, líneas 8 - 29.
- Los compuestos desarrolladores más preferidos son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-aminofenol, m-aminofenol o aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-p-fenilendiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxi-etilaminoanisol, hidroxi-etil-3,4-metilendioxi-anilina, 1-(2'-hidroxi-etil)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, clorhidrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxi-etil-p-fenilendiamina), sulfato de hidroxi-etil-p-fenilendiamina, 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 Los compuestos acopladores preferidos son derivados de m-fenilendiamina, naftol, resorcina y derivados de resorcina, pirazolona y derivados de m-aminofenol, y lo más preferible los compuestos acopladores divulgados en el documento DE 19959479, página 1, línea 33 hasta la página 3, línea 11.
- Los colorantes de fórmula (1) también se pueden usar junto con aldehídos insaturados como se divulga en el documento DE 19 717 224 (página 2, línea 50 a línea 66 y en la página 3, línea 8 hasta la línea. 12) que pueden utilizarse como colorantes directos o, alternativamente junto con precursores del colorante de oxidación.
- 45 Se prefieren además para una combinación con un colorante de fórmula (1) los siguientes precursores del colorante de oxidación:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

40 (DC-02): documento US 6.843.256, en donde se divulgan colorantes catiónicos, especialmente los compuestos de fórmulas (1), (2), (3) y (4) (columna 1, línea 27 - columna 3, línea 20, y preferiblemente los compuestos preparados en los ejemplos 1 a 4 (columna 10, línea 42 a columna 13, línea 37; formulaciones columna 13, línea 38 hasta la columna 15, línea 8;

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

- (DC-04): documento DE-A-19 713 698, en donde se describen colorantes directos, especialmente página 2, línea 61 a página 3, línea 43; formulaciones página 5, línea 26 a 60;
- (DC-05): documento US 6.368.360, en donde se divulgan los colorantes dirigidos (columna 4, línea 1 a columna 6, línea 31) y agentes oxidantes (columna 6, líneas 37 -39); formulaciones columna 7, línea 47 hasta la columna 9, línea 4;
- 5 (DC-06): documento EP 1 166 752, en donde se divulgan los colorantes catiónicos (página 3, línea 22 - página 4, línea 15) y aniónicos absorbentes de UV (página 4, líneas 27 - 30); formulaciones página 7, línea 50 - página 9, línea 56;
- (DC-07): documento EP 998 908, en donde se divulgan los colorantes de oxidación que comprenden un colorante directo catiónico y pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas (página 2, línea 48 - página 4, línea 1); formulaciones colorantes página 47, línea 25 a página 50, línea 29;
- 10 (DC-08): documento FR-2788432, en donde se divulgan las combinaciones de colorantes catiónicos con Arianors, especialmente página 53, línea 1 a página 63, línea 23, más especialmente página 51 a 52, lo más especialmente *Basic Brown 17*, *Basic Brown 16*, *Basic Red 76* y *Basic Red 118*, y/o al menos un *Basic Yellow 57*, y/o al menos un *Basic Blue 99*; o combinaciones de Arianors y/o colorantes oxidativos, especialmente página 2, línea 16 a página 3, línea 16; formulaciones colorantes en la página 53, línea 1 hasta la página 63, línea 23;
- 15 (DC-09): documento DE-A-19 713 698, en donde se divulgan las combinaciones de colorantes directos y fijadores de ondas permanentes que comprenden un agente de oxidación, un colorante de oxidación y un colorante directo; especialmente página 4, línea 65 hasta la página 5, línea 59;
- (DC-10): documento EP 850 638, en donde se divulgan compuestos desarrolladores y agentes oxidantes; especialmente página 2, línea 27 hasta la página 7, línea 46 y preferiblemente página 7, línea 20 hasta la página 9, línea 26; formulaciones colorantes página 2, líneas 3-12 y línea 30 hasta la página 14, y página 28, línea 35 - página 30, línea 20; preferiblemente página 30, línea 25 - página 32, línea 30;
- 20 (DC-11): documento US 6,190,421 en donde se divulgan mezclas extemporáneas de una composición (A) que contiene uno o más precursores de colorantes de oxidación y opcionalmente uno o más acopladores, de una composición (B), en forma de polvo, que contiene uno o más colorantes directos (columna 5, línea 40 - columna 7, línea 14), opcionalmente dispersos en un excipiente orgánico en polvo y/o un excipiente mineral en polvo, y una composición (C) que contiene uno o más agentes oxidantes; formulaciones columna 8, línea 60 - columna 9, línea 56;
- 25 (DC-12): documento US 6.228.129, en donde se divulgan una composición lista para usar que comprende al menos una base de oxidación, al menos un colorante directo catiónico y al menos una enzima del tipo de la oxidorreductasa de 2 electrones en presencia de al menos un donante para dicha enzima; especialmente columna 8, línea 17 - columna 13, línea 65; formulaciones colorantes en la columna 2, línea 16 a la columna 25, línea 55, se describe un dispositivo colorante de varios compartimientos en la columna 26, línea 13 - 24;
- 30 (DC-13): documento WO 99/20235, en donde se describen composiciones de al menos un colorante catiónico y al menos un colorante de benceno nitrado con colorantes directos catiónicos y colorantes directos de nitrobenzono; en la página 2, línea 1 hasta la página 7, línea 9, y página 39, línea 1 hasta la página 40, línea 11, preferiblemente página 8, línea 12 hasta la página 25, línea 6, página 26, línea 7 hasta la página 30, línea 15; página 1, línea 25 hasta la página 8, línea 5, página 30, línea 17 hasta la página 34, línea 25, página 8, línea 12 hasta la página 25, línea 6, página 35, línea 21 a 27, especialmente en la página 36, línea 1 hasta la página 37;
- 35 (DC-14): documento WO 99/20234, en donde se describen composiciones que comprenden al menos un colorante catiónico directo y al menos un colorante autooxidable, especialmente benceno, derivados de indol y de indolina, preferiblemente colorantes directos en la página 2, línea 19 hasta la página 26, línea 4, y colorantes autooxidables como se divulga especialmente en la página 26, línea 10 hasta la página 28, línea 15; formulaciones colorantes especialmente en la página 34, línea 5 hasta la página 35, línea 18;
- 40 (DC-15): documento EP 850 636, en donde se divulgan composiciones de coloración de oxidación que comprende al menos un colorante directo y al menos un derivado de meta-aminofenol como componente acoplador y al menos un compuesto desarrollador y un agente oxidante, especialmente página 5, línea 41 hasta la página 7, línea 52, formulaciones colorantes página 19, línea 50 - página 22, línea 12;
- 45 (DC-16): documento EP-A-850 637, en donde se divulgan las composiciones colorantes de oxidación que comprenden al menos una base de oxidación seleccionada entre las 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, al menos un colorante directo catiónico, y al menos un agente oxidante, especialmente página 6, línea 50 hasta la página 8, línea 44; formulaciones colorantes página 21, línea 30 - página 22, línea 57;
- 50

(DC-17): documento WO 99/48856, en donde se divulgan composiciones de coloración de oxidación que comprenden acopladores catiónicos, especialmente página 9, línea 16 - página 13, línea 8, y página 11, línea 20 - página 12, línea 13; formulaciones colorantes página 36, línea 7 - página 39, línea 24;

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

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

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

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

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

20 Las formas técnicas de las formulaciones son por ejemplo una solución, especialmente una solución alcohólica acuosa o acuosa espesada, 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 en una temperatura de 15 a 50°C, preferiblemente de 20 a 40°C.

25 Las formas preferidas de formulaciones son composiciones listas para ser usadas o dispositivos colorantes de múltiples compartimentos o 'kits' o cualquiera de los sistemas de empaque de múltiples con compartimentos como se describe por ejemplo en el documento US 6.190.421, columna 2, líneas 16 a 31.

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

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

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

Las formulaciones en polvo se utilizan preferiblemente si se presentan problemas de estabilidad y/o solubilidad como por ejemplo se describe en el documento DE 197 13 698, página 2, línea 26 a 54 y página 3, línea 51 hasta la página 4, línea 25, y página 4, línea 41 hasta la página 5, línea 59.

35 Las formulaciones cosméticas adecuadas para el cuidado del cabello son preparaciones para el tratamiento del cabello, por ejemplo preparaciones para el lavado del cabello en el forma de champú y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones de pretratamiento o productos que no se deben enjuagar tales como lo aplicados con atomizadores, cremas, geles, lociones, espumas y aceites, tónicos capilares, cremas estilizadoras, geles estilizadores, pomadas, enjuagues para el cabello, paquetes de tratamiento, tratamientos intensivos para el
40 cabello, preparaciones para estructuración del cabello, por ejemplo, preparaciones para ondular el cabello para obtener ondulado permanente (ondulado intenso, ondulado moderado, ondulado suave), preparaciones para alisado del cabello, preparaciones líquidas fijadoras para el cabello, espumas para el cabello, lacas para el cabello, preparaciones blanqueadoras, por ejemplo, soluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclaradores, cremas blanqueadoras, polvos blanqueadores, pastas o aceites blanqueadores, colorantes para el cabello temporales, semipermanentes o permanentes, preparaciones que contienen tintes autooxidantes, o colorantes naturales para el cabello, tales como
45 henna o manzanilla.

Para el uso en el cabello humano, las composiciones colorantes de la presente invención pueden generalmente ser incorporadas en un vehículo cosmético acuoso. Los vehículos cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo emulsiones W/O, O/W, O/W/O, W/O/W, o PIT y todos los tipos de microemulsiones, cremas, aerosoles, emulsiones,

- 5 geles, polvos y también soluciones espumantes que contienen surfactante, por ejemplo, champús u otras preparaciones, que son adecuadas para uso en fibras que contienen queratina. Tales formas de uso se describen en detalle en Research Disclosure 42448 (agosto de 1999). Si es necesario, también es posible incorporar las composiciones colorantes en portadores anhidros, como se describe, por ejemplo, en el documento US-3.369.970, especialmente en la columna 1, línea 70 hasta la columna 3, línea 55. Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención también son excelentemente adecuadas para el método de tinción que se describe en el documento DE-A-3 829 870 utilizando un peine de tintura o un cepillo de tintura.
- 10 Los constituyentes del vehículo acuoso 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 espesantes en concentraciones de 0,1 a 25% en peso de la composición colorante total.
- Otros vehículos para las 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, capítulo 7, páginas 248-250, especialmente en la página 243, línea 1 hasta la página 244, línea 12.
- 15 Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición:
- 0,01 a 5% en peso de un colorante de fórmula (1);
- 8% en peso de laurilcitrato sulfosuccinato disódico PEG-5, lauret sulfato de sodio;
- 20% en peso de cocoanoacetato de sodio;
- 0,5% en peso de metoxi PEG/PPG-7/3 aminopropil dimeticona;
- 20 0,3% en peso de cloruro de hidroxipropil guar hidroxipropitrimonio;
- 2,5% en peso de palmato de glicerilo hidrogenado PEG-200; cocoato de glicerilo PEG-7;
- 0,5% en peso de diestearato de PEG-150;
- 2,2% en peso de ácido cítrico;
- perfume, conservantes; y
- 25 agua hasta completar el 100%.
- Los colorantes de fórmula (1) se puede almacenar en una preparación entre líquida a pastosa de la preparación (acuosa o no acuosa) o en la forma de un polvo seco.
- Cuando los colorantes y adyuvantes se almacenan juntos en una preparación líquida, la preparación debe ser sustancialmente anhidra con el fin de reducir la reacción de los compuestos.
- 30 Las composiciones colorantes de acuerdo con la invención pueden comprender cualquier ingrediente activo, aditivos o adyuvantes conocidos para tales preparaciones, tales como surfactantes, disolventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizadores de luz.
- Los siguientes adyuvantes se utilizan preferiblemente en las composiciones colorantes del cabello de la presente invención:
- 35 - polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de polivinilpirrolidona y vinilpirrolidona/acetato de vinilo y polisiloxanos;
- polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, como el que se encuentra comercialmente disponible bajo el nombre Merquat® 280 y el uso del mismo en la tinción del cabello como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A-4 421 031, especialmente página 2, línea 20 a 49, o el documento EP-A-953 334;
- 40

ES 2 590 602 T3

- copolímeros de cloruro de acilamida/dimetildialilamonio, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo sulfato de dietilo cuaternizado/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolinio;
- alcohol polivinílico cuaternizado:
- 5 - polímeros zwitteriónicos y anfóteros, tales como copolímeros de cloruro de acilamido-propiltrimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de terc-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo;
- polímeros aniónicos, tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos entrecruzados, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de metil vinil éter/anhídrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butil acrilamida;
- 10 - espesantes, tales como agar, goma guar, alginatos, goma de xantano, goma arábica, goma karaya, harina de algarrobo, gomas de linaza, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo, metil celulosa, hidroxialquil celulosa y carboximetil celulosa, fracciones y derivados de almidón, tales como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas, por ejemplo, bentonita o hidrocoloides totalmente sintéticos tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico;
- agentes estructurantes, tales como glucosa y ácido maleico;
- 15 - compuestos acondicionadores del cabello, tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo, cefalinas, aceites de silicona, y compuestos acondicionadores, tales como los descritos en el documento DE-A-19 729 080, especialmente página 2, líneas 20 a 49, el documento EP-A-834 303, especialmente página 2, línea 18 - página 3, línea 2, o el documento EP-A-312 343, especialmente página 2, línea 59 - página 3, línea 11;
- hidrolizados de proteína, especialmente de elastina, colágeno, queratina, proteína de leche, proteína de soja e hidrolizados de proteína de trigo, productos de condensación de los mismos con ácidos grasos y también hidrolizados de proteína cuaternizados;
- 20 - aceites esenciales, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas,
- solubilizantes, tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y dietilenglicol,
- ingredientes activos anticaspa, tales como piroctonas, olaminas y omadina de zinc,
- 25 - sustancias para ajustar el valor de pH;
- pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidonacarboxílicos y sales de los mismos, extractos de plantas y vitaminas;
- colesterol;
- estabilizantes de luz y absorbentes de UV que se enumeran en la tabla a continuación:

30 Tabla 2: absorbentes de UV que se pueden usar en las composiciones colorantes de la presente invención

| No. | Nombre químico | CAS No. |
|-----|---|------------|
| 1 | (+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metilen]biciclo-[2.2.1]heptan-2-ona | 36861-47-9 |
| 2 | 1,7,7-trimetil-3-(fenilmetilen)biciclo[2.2.1]heptan-2-ona | 15087-24-8 |
| 3 | (2-Hidroxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona | 1641-17-4 |
| 4 | 2,4-dihidroxibenzofenona | 131-56-6 |
| 5 | 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona | 131-55-5 |
| 6 | 2-Hidroxi-4-metoxi benzofenona; | 131-57-7 |

ES 2 590 602 T3

| No. | Nombre químico | CAS No. |
|-----|--|-------------|
| 7 | 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona | 131-54-4 |
| 8 | 2,2'-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona | 131-53-3 |
| 9 | 1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona | 70356-09-1 |
| 10 | 3,3,5-Trimetil ciclohexil-2-hidroxi benzoato | 118-56-9 |
| 11 | Isopentil p-metoxicinamato | 71617-10-2 |
| 12 | Mentil-o-aminobenzoato | 134-09-8 |
| 13 | Mentil salicilato | 89-46-3 |
| 14 | 2-Etilhexil 2-ciano,3,3-difenilacrilato | 6197-30-4 |
| 15 | 2- etilhexil 4-(dimetilamino)benzoato | 21245-02-3 |
| 16 | 2- etilhexil 4-metoxicinamato | 5466-77-3 |
| 17 | 2- etilhexil salicilato | 118-60-5 |
| 18 | Ácido benzoico, 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triiltriimino)tris-tris(2-etilhexil)éster; 2,4,6- Trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina | 88122-99-0 |
| 19 | Ácido benzoico, 4-amino-, etil éster, polímero con oxirano | 113010-52-9 |
| 20 | 2-Propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2.2.1]hept-2-iliden)metil]fenil]metil]-, homopolímero | 147897-12-9 |
| 21 | Trietanolamina salicilato | 2174-16-5 |
| 22 | 2,2'-Metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenol] | 103597-45-1 |
| 23 | 2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxi-fenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S) | 187393-00-6 |
| 24 | Ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]-fenil]amino]1,3,5-triazin- 2,4-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)oxi]disiloxanil]propil]- | 155633-54-8 |
| 26 | Dimeticodietilbezalmalonato | 207574-74-1 |
| 27 | Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, hexil éster | 302776-68-7 |
| 28 | 1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris(4-metoxifenil)- | 7753-12-0 |
| 29 | 1,3,5-Triazine, 2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)oxi]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 |

| No. | Nombre químico | CAS No. |
|-----|--|--------------|
| 34 | Ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, etil éster | 5232-99-5 |
| 35 | Ácido antranílico, p-ment-3-il éster | 134-09-8 |
| 36 | 1,3,5-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-metoxi benzofenona-5-sulfónico | 4065-45-6 |
| 38 | Ácido alfa-(2-oxoborn-3-iliden)toluen-4-sulfónico y sus sales | 56039-58-8 |
| 39 | Metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-iliden)metil]anilinio sulfato; | 52793-97-2 |
| 40 | Ácido 4-aminobenzóico | 150-13-0 |
| 41 | Ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfónico | 27503-81-7 |
| 42 | Ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetilen)bis[7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]heptano-1- metanosulfónico] | 90457-82-2 |
| 43 | Ácido 1 H-Benzimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenilene)bis-, sal disódica | 180898-37-7 |
| 44 | Ácido bencenosulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-, sal monosódica | 92484-48-5 |
| 45 | 1-Dodecanaminio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil]N,N-dimetil-, sal con ácido 4-metilbencenesulfónico (1:1) | 156679-41-3 |
| 46 | 1-Propanaminio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)-amino]-, cloruro | 177190-98-6 |
| 47 | Ácido 1H-benzimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenilen)bis- | 170864-82-1 |
| 48 | 1-Propanaminio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetil-etil)-4- hidroxifenil]-1-oxopropil] amino]-N,N-dietil-N-metil-, metil sulfato (sal) | 340964-15-0 |
| 49 | Ácido 2,2'-bis(1,4-fenilen)-1H-benzimidazol-4,6-disulfónico, sal monosódica o fenil dibenzimidazol tetrasulfonato disódico o Neoheliopan AP | 349580-12-7, |

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

5 Además, se pueden usar los siguientes absorbentes de UV o combinaciones en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención:

- absorbentes de UV benzotriazol catiónicos como se describe por ejemplo en el documento WO 01/36396 especialmente en la página 1, línea 20 hasta la página 2, línea 24, y preferiblemente en las páginas 3 a 5, y en las páginas 26-37;

10 - absorbentes de UV benzotriazol catiónicos en combinación con antioxidantes como se describe en el documento WO 01/36396, especialmente en la página 11, línea 14 hasta la página 18;

- absorbentes de UV en combinación con antioxidantes como se describe en la patente estadounidense No. 5 922 310, especialmente en la columna 2, línea 1 a 3;

15 - absorbentes de UV en combinación con antioxidantes como se describe en la patente estadounidense No. 4 786 493, especialmente en la columna 1, línea 42 hasta la columna 2, línea 7, y preferiblemente en la columna 3, línea 43 hasta la columna 5, línea 20;

- Combinación de absorbentes de UV como se describe en la patente US 5 830 441, especialmente en la columna 4, línea 53 a 56;
 - combinación de absorbentes de UV como se describe en el documento WO 01/36396, especialmente en la página 11, líneas 9 a 13; o
 - 5 - derivados de triazina como se describe en el documento WO 98/22447, especialmente en la página 1, línea 23 hasta la página 2, línea 4, y preferiblemente en la página 2, línea 11 hasta la página 3, línea 15 y lo más preferido en las páginas 6 a 7, y 12 a 16.
- Las preparaciones cosméticas adecuadas pueden contener usualmente desde 0,05 hasta 40% en peso, preferiblemente de 0,1 a 20% en peso, con base en el peso total de la composición, de uno o más absorbentes de UV;
- 10 - reguladores de consistencia, tales como ésteres de azúcar, ésteres de poliol o éteres alquílicos de poliol;
 - grasas y ceras, tales como esperma de ballena, cera de abejas, cera de montana, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos;
 - alcanolamidas grasas;
 - 15 - polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50.000, por ejemplo tal como aquellos descritos en el documento EP-A-801 942, especialmente página 3, líneas 44 a 55,
 - agentes complejantes, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,
 - sustancias de hinchamiento y de penetración, tales como polioles y poliol éteres, enumeradas ampliamente, por ejemplo, en el documento EPA 962 219, especialmente página 27, línea 18 a 38, por ejemplo glicerol, propilenglicol, propilenglicol monoetil éter, glicol butílico, alcohol bencílico, carbonatos, hidrógeno carbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol;
 - 20 - opacificantes, tales como látex;
 - agentes de perlado, tales como mono y diestearato de etilenglicol;
 - propelentes, tales como mezclas de propano-butano, N₂O, dimetil éter, CO₂ y aire;
 - 25 - antioxidantes; preferiblemente los antioxidantes fenólicos y compuestos nitroxilo impedidos descritos en ip.com (IPCOM # 000033153D);
 - polímeros que contienen azúcar, como se describe en el documento EP-A-970 687;
 - sales de amonio cuaternario, como se describe en el documento WO 00/10517;
 - 30 - agentes inhibidores de bacterias, como conservantes que tienen una acción específica contra las bacterias Gram positivas, tales como 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) o TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Un gran número de sustancias aromáticas y aceites etéreos también tienen propiedades antimicrobianas. Ejemplos típicos son los ingredientes activos eugenol, mentol y timol en aceite de clavo, aceite de menta y aceite de tomillo. Un agente desodorante natural de interés es el alcohol terpeno farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente en el aceite de flor de lima. El monolaurato de glicerol también ha demostrado ser un agente bacteriostático. La cantidad presente de agentes adicionales inhibidores de bacterias es normalmente de 0,1 a 2% en peso, con base en el contenido de sólidos de las preparaciones.
 - 35

Las composiciones colorantes de acuerdo con la presente invención generalmente comprenden al menos un surfactante.

Los agentes surfactantes adecuados son zwitteriónicos o anfólicos, o más preferiblemente surfactantes aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.

- 40 Los surfactantes aniónicos adecuados en las composiciones colorantes de acuerdo con la presente invención incluyen todas las sustancias aniónicas de superficie activa que son adecuadas para su uso en el cuerpo humano. Tales sustancias se caracterizan por un grupo aniónico que imparte solubilidad en agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipofílico que tiene aproximadamente de 10 a 22 átomos de carbono. Además, los grupos glicol o poliglicol éter, éster, éter y los grupos amida y también los grupos hidroxil pueden estar

ES 2 590 602 T3

presentes en la molécula. Los siguientes son ejemplos de surfactantes aniónicos adecuados, cada uno en la forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales mono, di o tri-alcanolamonio que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:

- ácidos grasos lineales con 10 a 22 átomos de carbono (jabones),
- 5 - ácidos de éter carboxílico de fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, en la que R es un grupo alquilo lineal que tiene 10 a 22 átomos de carbono y $x = 0$ o de 1 a 16,
- acil sarcósidos con 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- acil táuridos con 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- acil isotionatos con 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- 10 - mono y di-alquil ésteres sulfosuccínicos con 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y monoalquil-polioxietyl ésteres sulfosuccínicos con 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y de 1 a 6 grupos oxietilo,
- alcano sulfonatos lineales con 12 a 18 átomos de carbono,
- α -olefina sulfonatos lineales con 12 a 18 átomos de carbono,
- α -sulfo metil ésteres de ácido graso de ácidos grasos con 12 a 18 átomos de carbono,
- 15 - sulfatos de alquilo y sulfatos de alquil poliglicol éter de fórmula $R'-O-(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, en la que R' es preferiblemente un grupo alquilo lineal con 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 hidroxialquilenpropilén glicol éteres de acuerdo con el documento DE-A-3 723 354, especialmente página 4, línea 42 a 62,
- 20 - sulfonatos de ácidos grasos insaturados con 12 a 24 átomos de carbono y 1 a 6 dobles enlaces de acuerdo con el documento DE-A-3 926 344, especialmente página 2, líneas 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 con 8 a 22 átomos de carbono, o
- 25 - surfactantes aniónicos, como se describe en el documento WO 00/10518, especialmente página 45, línea 11 a página 48, línea 3.

Los surfactantes aniónicos preferidos son sulfatos de alquilo, sulfatos de alquil poliglicol éter y ácidos éter carboxílicos con 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicol éter en la molécula, y también especialmente sales de ácidos carboxílicos C_8-C_{22} especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.

Los compuestos de superficie activa que portan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $-COO-$ o $-SO_3$ en la molécula son surfactantes que terminan en zwitterión. Se da preferencia a las denominadas betaínas, tales como los N-alquil-N,N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoalquildimetilamonio glicinato, N-acilaminopropil-N, N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoacilaminopropildimetilamonio glicinato, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxietilimidazolina con 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetil glicinato. Un surfactante zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido por el nombre CTFA cocoamidopropil betaína.

Los surfactantes anfólicicos son compuestos de superficie activa que, además de un grupo acilo o alquilo C_8-C_{18} contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo $-COOH$ o $-SO_3H$ en la molécula y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de surfactantes anfólicicos adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, cada uno de los cuales tiene aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Surfactantes anfólicicos a los que se da especial preferencia son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato y acilsarcosina $C_{12}-C_{18}$.

Los surfactantes no iónicos adecuados se describen en el documento WO 00/10519, especialmente página 45, línea 11 hasta la página 50, línea 12. Los surfactantes no iónicos adecuados contienen como grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo polioliol, un grupo polialquilenglicol éter o una combinación de grupos polioliol y poliglicol éter. Tales compuestos son, por ejemplo:

- 5 - productos de adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 mol de óxido de propileno con alcoholes grasos lineales que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen 12 a 22 átomos de carbono y con alquilfenoles que tienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,
- mono y diésteres de ácido graso C₁₂-C₂₂ y de productos de adición de 1 a 30 mol de óxido de etileno con glicerol,
- mono y do-oligo-glicósidos C₈-C₂₂ y análogos etoxilados de los mismos,
- 10 - productos de adición de 5 a 60 mol de óxido de etileno con aceite de ricino y aceite de ricino hidrogenado,
- productos de adición de óxido de etileno con ésteres de ácidos grasos de sorbitán,
- productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácidos grasos.

Los agentes surfactantes que son productos de adición de óxido de etileno y/o propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden o bien ser productos que tienen una distribución "normal" de homólogos o productos que tienen una distribución restringida de homólogos. Distribución "normal" de homólogos son mezclas de homólogos obtenidos en la reacción de alcohol graso y óxido de alquileo utilizando metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Las distribuciones restringidas de homólogos, por otro lado, se obtienen cuando, por ejemplo, se usan como catalizadores hidrotalcitas, sales de metal alcalino de ácidos éter carboxílicos, óxidos de metal alcalino, hidróxidos o alcoholatos.

20 El uso de productos que tienen distribución restringida de homólogos puede ser preferido.

Los ejemplos de surfactantes catiónicos que se pueden utilizar en las composiciones colorantes de acuerdo con la invención son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a haluros de amonio, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio. Otros surfactantes catiónicos que se pueden utilizar de acuerdo con la invención son hidrolizados de proteína cuaternizada.

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

Las alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácidos grasos, como la estearilamidopropildimetilamina obtenible bajo el nombre Tego Amid® 18 son también preferidas como surfactantes en las presentes composiciones colorantes. Se distinguen no sólo por una buena acción acondicionadora sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

Los compuestos éster cuaternarios, los denominados "esterquats", tales como los metil hidroxialquildialcoiloxi-alquilamonio metosulfatos comercializados bajo la marca Stepantex®, son también muy fácilmente biodegradables.

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

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

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

Una realización preferida adicional de la presente invención se refiere a un método de tratamiento de fibras que contienen queratina con un colorante tiol de fórmula (1).

El procedimiento comprende

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

5 (b) dejar las fibras permanecer en ese estado, y

(c) a continuación, enjuagar la fibra.

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

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

10 Los agentes reductores preferidos son por ejemplo ácido tioglicólico o sales del mismo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio o hidroquinona.

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

(a) opcionalmente un agente reductor,

15 (b) al menos un único colorante tiol de fórmula (1) como se definió anteriormente, y

(c) con un agente oxidante.

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

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

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

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

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

25 Los colorantes de 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.

Se prefiere adicionalmente un procedimiento para el teñido de fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra que contiene queratina con al menos un colorante de fórmula (1), una base y un agente oxidante.

30 El proceso de coloración por oxidación usualmente involucra un aclaramiento, es decir, que consiste en aplicar a las fibras que contienen queratina, a pH básico, una mezcla de bases y una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, dejando la mezcla aplicada reposar sobre el cabello y luego enjuagar el cabello. Permite, en particular en el caso de teñido del cabello, aclarar la melanina y el cabello que se va a teñir.

El aclaramiento de la melanina tiene el efecto ventajoso de crear una tintura unificada en el caso de las canas, y, en el caso de cabello naturalmente pigmentado, de resaltar el color, es decir, de hacerlo más visible.

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

Los agentes oxidantes son por ejemplo persulfato o soluciones diluidas de peróxido de hidrógeno, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metal alcalinotérreo, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melamina, o fijadores de bromato de metal alcalino también son aplicables si se usa un polvo matizador con base en colorantes directos semipermanentes para el cabello.

Otros agentes oxidantes preferidos son

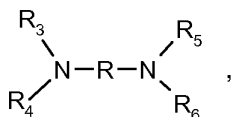
- agentes oxidantes para lograr una coloración más clara, como se describe en el documento WO 97/20545, especialmente página 9, líneas 5 a 9,

5 - agentes oxidantes en forma de una solución de fijación de ondas permanentes, como se describe en el documento DE-A-19 713 698, especialmente página 4, línea 52 a 55, y línea 60 y 61 o el documento EP-A-1062940, especialmente página 6, líneas 41 a 47 (y en el documento equivalente WO 99/40895).

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

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

15 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), alcohol aminas, tales como mono, di o trietanolamina, hidróxidos de metales alcalinos (sodio), hidróxidos de metales alcalinotérreos o compuestos de la fórmula



en donde

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

20 R₃, R₄, R₅ y R₆ son independientemente o en forma dependiente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o hidroxi-alquilo (C₁-C₄).

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

25 En un método preferido de aplicar formulaciones que comprenden los colorantes de fórmula (1) en la fibra que contiene queratina, preferiblemente al cabello, es mediante el uso de un dispositivo o "kit" de teñido de múltiples compartimientos o cualquier otro sistema de empaque de múltiples compartimientos, como se describe por ejemplo en el documento WO 97/20545 en la página 4, línea 19 a línea 27.

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

Una realización preferida adicional de la presente invención se refiere a un método para teñir cabello con tintes oxidantes, que comprende

35 (a) mezclar al menos un colorante de fórmula (1) y opcionalmente al menos un compuesto acoplador y al menos un compuesto desarrollador, y un agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un colorante adicional, y

(b) poner en contacto las fibras que contienen queratina con una mezcla como la preparada en la etapa (a).

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

40 Preferiblemente, se prepara una composición lista para uso de acuerdo a una primera realización preferida mediante un proceso que comprende una etapa preliminar que consiste en almacenar por separado, por una parte, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para el tinte, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado entre 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 (1), por otra parte, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para el colorante, al menos un agente oxidante y mezclar (A) y (B) juntos inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

5 De acuerdo con una segunda forma de realización preferida para la preparación de la composición colorante lista para usar, el proceso incluye una etapa preliminar que implica almacenar por separado, por una parte, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para el tinte, al menos un compuesto desarrollador, especialmente seleccionado entre para-fenilendiaminas y bis-(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición de las mismas, al menos un compuesto acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de los mismos; por otra parte, una composición (A') que comprende, en un medio que es adecuado para el tinte, al menos un colorante de fórmula (1), y, por último, una composición (B) que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un agente oxidante tal como se definió anteriormente, y la mezcla de los mismos en el momento del uso inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

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

15 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 entrecruzados y no entrecruzados, polisacáridos tales como celulosas y almidones modificados o no modificados, así como productos naturales tales como aserrín y gomas vegetales (goma guar, goma de algarrobo, goma de xantano, etc.).

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

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

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

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

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

(a) tratar las fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotado 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 (1); y

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

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

El compuesto diazotado protegido y el compuesto acoplador y opcionalmente el agente oxidante y el compuesto revelador se pueden aplicar en cualquier orden deseado sucesivamente, o simultáneamente.

40 Preferiblemente, el compuesto diazotado protegido y el compuesto acoplador se aplican simultáneamente, en una sola composición.

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

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

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

La relación de la cantidad de la composición de coloración alcalina aplicada en la primera etapa a aquella de la composición del colorante ácido aplicada en la segunda etapa, es preferiblemente aproximadamente de 1:3 a 3:1, especialmente aproximadamente 1:1.

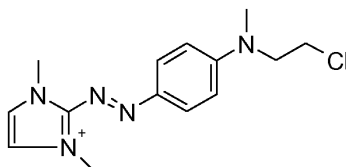
5 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para el teñido de fibras que contienen queratina con los colorantes de fórmula (1) y al menos un colorante ácido.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar los procesos para el teñido sin limitar los procesos a los mismos. A menos que se especifique lo contrario, las partes y porcentajes se refieren al peso. Las cantidades de colorante especificadas son con relación al material que está siendo coloreado. t, s, d, q y J, en donde t es un triplete, s es un singlete, d es doblete, q es un cuarteto, y J es una constante de acoplamiento, definen los valores de los espectros de RMN.

10 Ejemplos

Ejemplos A. Ejemplos de preparación

Ejemplo A-1: Preparación del compuesto de fórmula (101)

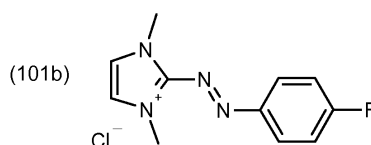


A-1.1 monoazo

15 Se añaden 62 g de 4-fluoroanilina a una solución agitada de 125 ml de agua y 12 ml de ácido clorhídrico al 32% a 295 K. A continuación, se enfría la mezcla de reacción a 273 K y se añaden 95 ml solución 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 la adición de la solución de nitrito de sodio se agita la mezcla durante una hora. Si no se detecta exceso de nitrito durante una hora (detección mediante el uso de una tira de yoduro de potasio), se añaden cantidades adicionales de solución de nitrito de sodio. Después de esta hora, se reduce el exceso restante de nitrito con ácido sulfámico. A continuación, se añade la solución diazo obtenida a una solución fría a 273 K de 38 g de imidazol en 30 ml de agua, por lo que el pH de la solución se mantiene en el intervalo de pH de 10 a 11 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de completar la adición de diazo se calienta la suspensión obtenida hasta 295 K, se ajusta el pH a 10,5 con solución de hidróxido de sodio al 36%. Después de una hora de agitación a este pH y temperatura, se separa por filtración la suspensión y después se lava dos veces con 250 ml de agua para obtener 250 g del producto húmedo.

20 Este producto húmedo se introduce en un recipiente de reacción de 500 ml de agua, se añade la torta del filtrado de la etapa anterior y se suspende mediante agitación. Se añaden sulfato de dimetilo (DMS) e hidróxido de sodio, manteniendo el pH a 10-10,3 y la temperatura a 25-30°C. Se añaden 2,6 equivalentes de sulfato de dimetilo (DMS) durante aproximadamente 5 horas. Se mantiene la temperatura durante una hora más para finalizar la hidrólisis del exceso de DMS. Se controla la desaparición del DMS. A continuación, se añaden 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 por filtración y se lava con una solución fría de cloruro de sodio/potasio.

30 Se obtienen aproximadamente 200 g del producto de la torta con la siguiente fórmula



35 Se añaden 19,9 g de N-metil-2-cloroetilamina a 293 K, bajo atmósfera de nitrógeno, con agitación a 120 g de isopropanol y 22 g del compuesto anterior.

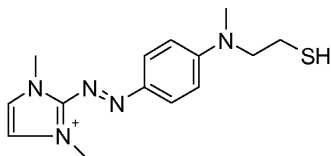
40 A continuación, se eleva entonces la temperatura a 333 K, y disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 5 h. A continuación, se agita la masa de reacción durante 4 h mientras se disminuye la temperatura a 295 K. Se filtra la masa de reacción y se lava el residuo del filtro con 45 ml de isopropanol. A continuación, se seca el material al vacío para obtener 26 g de producto.

El producto se caracteriza por los siguientes datos:

Datos de RMN ^1H en cloroformo deuterado (128 barridos) / 360 MHz

| | | | | | |
|---|-------|---|-----|-------|--------------|
| | 8,003 | d | 6,7 | 2,00 | Phe |
| | 7,576 | s | | 2,01 | imidazol |
| 5 | 7,026 | d | 6,9 | 2,01 | Phe |
| | 4,072 | s | | 6,00 | metilo |
| | 4,002 | t | 6 | 2,03 | etileno |
| | 3,855 | t | 6 | 2,05 | etileno |
| | 2,289 | s | | 3,087 | metil(amina) |

10 **Ejemplo A2:** Preparación del compuesto de fórmula (102)



A-2.1 Alquilación

Se disuelve un equivalente (6,0 g) de tiourea en 30 g del colorante de alquilación anterior usando etanol absoluto como disolvente. Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 48 horas.

15 A-2.2 Hidrólisis

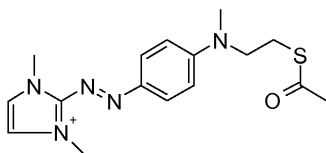
Se disuelve un equivalente (4,0 g) de hidróxido de sodio en la sustancia anterior con etanol absoluto como disolvente. La temperatura se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 h. El producto se cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezcla, que se separa por filtración, se lava y se seca en un secador de vacío.

El producto se caracteriza por los siguientes datos:

20 Datos de RMN ^1H en cloroformo deuterado (128 barridos) / 360 MHz

| | | | | | |
|----|-------|---|-----|------|--------------|
| | 8,003 | d | 6,7 | 2,00 | Phe |
| | 7,576 | s | | 2,01 | imidazol |
| | 7,000 | d | 6,9 | 2,01 | Phe |
| | 4,060 | s | | 6,00 | metilo |
| 25 | 4,002 | t | 6 | 2,03 | etileno |
| | 3,343 | s | | 3,08 | metil(amina) |
| | 2,703 | t | 6 | 2,05 | etileno |

Ejemplo A-3: Preparación del compuesto de fórmula (103)



A-3.1 Alquilación

Se disuelve un equivalente (10,0 g) de tioacetato de potasio en 30 g del colorante de alquilación anterior con 75 ml de etanol como disolvente. Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 h.

5 El producto se caracteriza por los siguientes datos:

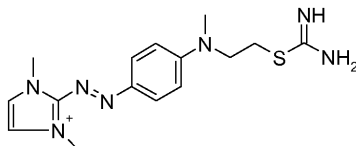
Datos de RMN ¹H en cloroformo deuterado (128 barridos) / 360 MHz

10

| | | | | |
|-------|---|-----|-------|----------|
| 8,003 | d | 6,7 | 2,00 | Phe |
| 7,578 | s | | 2,01 | imidazol |
| 7,060 | d | 6,9 | 2,01 | Phe |
| 4,074 | s | | 6,00 | metilo |
| 3,352 | t | 6 | 2,03 | etileno |
| 3,085 | t | 6 | 2,05 | etileno |
| 2,289 | s | | 3,087 | acetato |

Ejemplo A-4: Preparación del compuesto de fórmula (104)

15



A-4.1 Alquilación

Se disuelve un equivalente (8,0 g) de tiourea en 30 g del colorante de alquilación anterior con etanol absoluto como disolvente. Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 48 h.

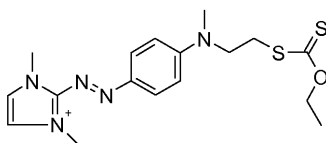
20

El producto se cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezcla, luego se separa por filtración, se lava y se seca en la secadora de vacío.

El producto se caracteriza por los datos de RMN.

Ejemplo A-5: Preparación del compuesto de fórmula (105)

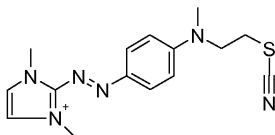
25



Se disuelve un equivalente (14,0 g) de xantogenato de etilo en el colorante de alquilación anterior con etanol absoluto como disolvente. Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 2 horas. El producto es cristaliza por enfriamiento a temperatura ambiente bajo mezcla que se separa por filtración, se lava y se seca en la secadora al vacío.

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

Ejemplo A-6: Preparación del compuesto de fórmula (106)

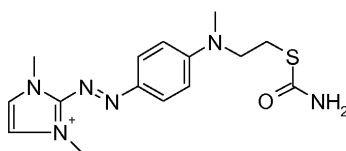


A-6-1. Alquilación

- 5 Se disuelve un equivalente (10,0 g) de tiocianato de potasio en 30 g del colorante de alquilación anterior con 75 ml de etanol como disolvente. Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 h.

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

Ejemplo A-7: Preparación del compuesto de fórmula (107)

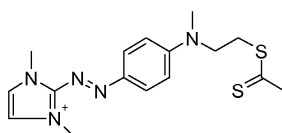


- 10 A-7.1. Alquilación

Se disuelve un equivalente (10,0 g) de tiocianato de potasio en 30 g del colorante de alquilación anterior con 75 ml de etanol como disolvente. Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 h. Luego se añaden ácido sulfúrico y agua y se lleva a cabo la hidrólisis del tiocarbamato.

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

- 15 **Ejemplo A-8:** Preparación del compuesto de fórmula (108)



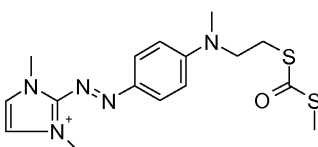
A-8.1 Alquilación

Se disuelve un equivalente (13,0 g) de ditioacetato de potasio en 30 g del colorante de alquilación anterior con 75 ml de etanol como disolvente. Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 3 h.

- 20 El producto se caracteriza por los siguientes datos:

Datos de RMN ¹H en cloroformo deuterado (128 barridos) / 360 MHz

Ejemplo A-9: Preparación del compuesto de fórmula (109)



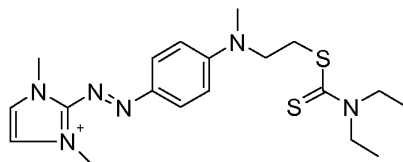
A-9.1 Alquilación

- 25 Se disuelve un equivalente (15,0 g) de metiltiocarbonato de potasio en 30 g del colorante de alquilación anterior con 75 ml de etanol como disolvente. Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 h.

El producto se caracteriza por los siguientes datos:

Datos de RMN ¹H en cloroformo deuterado (128 barridos) / 360 MHz

Ejemplo A-10: Preparación del compuesto de fórmula (110)



5 A-10.1 Alquilación

Se disuelve un equivalente (15,0 g) de dietilaminoditiocarbamato de potasio en 30 g del colorante de alquilación anterior con 75 ml de etanol como disolvente. Se eleva la temperatura hasta reflujo y se mantiene a 80°C durante las siguientes 4 h.

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

10 **B. Ejemplos de aplicación**

La firmeza al lavado del cabello teñido se analiza mediante la escala de grises de acuerdo con pigmentos orgánicos industriales de Herbst & Hunger, 2ª ed. inglesa S. 61) Nr 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe ", ISO 105-A02-1993.

A continuación se utilizan ejemplos de composiciones dentro de las definiciones dadas a continuación:

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

Agua, tioglicolato de amonio, bicarbonato de amonio, etoxidiglicol, hexilén glicol, ácido tioglicólico; ácido tioláctico, aceite de ricino hidrogenado PEG-60, Glicina, ácido etridónico, Isoceteth-20, polisilicona-9, copolímero de estireno / PVP, trideceth-12, amodimeticona, cloruro de cetrimonio, hidróxido de amonio, poliquaternio-6, alcohol isopropílico, alcohol desnaturalizado, simeticona, perfume

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

Con base en:

Agua, peróxido de hidrógeno, propilén glicol, proteína de trigo hidrolizada de laurildimonio hidroxipropilo, PEG-5 cocamida, sodio cocoanfoacetato, poliquaternio-35, coco-betaína, acetaminofén, ácido fosfórico, cloruro de sodio, perfume.

25 Solución 3 (solución colorante):

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

Ejemplo B1:

30 Se disuelven 50 mg del compuesto de fórmula (103) en 2 g de etanol y luego se añaden 30 g de agua: Esta solución colorante roja se aplica sobre el cabello seco (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio y dos dañados) y se deja reposar durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación, los mechones se enjuagan con agua del grifo y se secan durante 12 h.

Firmeza al lavado: 10 lavados con champú

| Resultados: | | |
|-------------|---------------------|-------------------|
| Mechón | Resultado del color | Firmeza al lavado |
| rubio | Rosado/bueno | 2-3 |

| Resultados: | | |
|-------------|--------------|-----|
| medio rubio | Rosado/bueno | 3-4 |
| dañado | Rosado/bueno | 3 |

Ejemplo B2:

5 Se aplica la solución del material colorante al 0,1% en peso del ejemplo B1 sobre el cabello seco (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio y dos dañados) y se deja reposar durante 20 minutos a temperatura ambiente. Luego se enjuagan los mechones y los mechones secados mediante una toalla seca se tratan con la solución 2 (fijación permanente) y se dejan reposar durante 10 min.

A continuación, se enjuagan los mechones con agua del grifo y se secan durante 12 h a temperatura ambiente.

Firmeza al lavado: 10 lavados con champú

| Resultados: | | |
|-------------|---------------------|-------------------|
| Mechón | Resultado del color | Firmeza al lavado |
| rubio | Rosado/bueno | 2-3 |
| medio rubio | Rosado/bueno | 3-4 |
| dañado | Rosado/bueno | 3 |

10 **Ejemplo B3:**

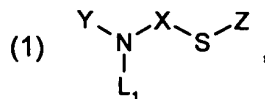
15 Se aplica una solución 1 (loción permanente) sobre el cabello lavado con champú a temperatura ambiente (dos mechones de cabello rubio, dos medio rubio y dos dañados) y se deja reposar durante 10 minutos. A continuación, se enjuagan los mechones con agua del grifo y se tratan los mechones secados con una toalla seca con la solución de material colorante al 0,1%, en peso del ejemplo B1, se dejan reposar durante 20 minutos y luego se enjuagan. A continuación, se tratan los mechones secados con toalla con la solución 2 (fijación permanente) a temperatura ambiente y se dejan reposar durante 10 min. A continuación, se enjuagan los mechones con agua del grifo y se secan durante 12 horas a temperatura ambiente.

Firmeza al lavado: 10 lavados con champú

| Resultados: | | |
|-------------|---------------------|-------------------|
| Mechón | Resultado del color | Firmeza al lavado |
| rubio | Rosado/bueno | 3-4 |
| medio rubio | Rosado/bueno | 3-4 |
| dañado | Rosado/bueno | 2-3 |

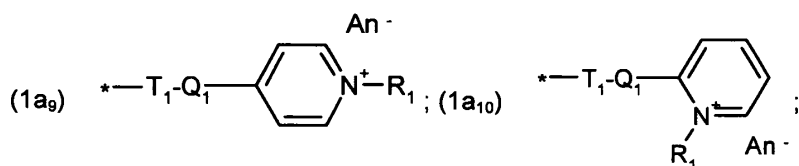
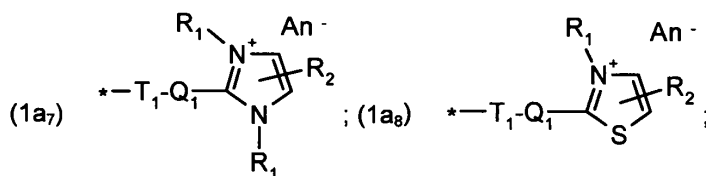
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula



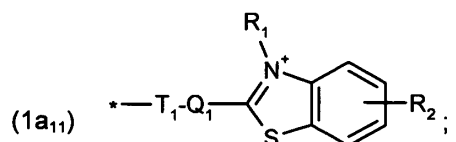
en donde

- 5 L_1 es hidrógeno; alquilo C_1-C_{12} ; o fenil-alquilo C_1-C_4 ;
 X es alquileno C_1-C_{12} , alquenileno C_2-C_{12} , cicloalquileno C_5-C_{10} , arileno C_5-C_{10} , o arileno C_5-C_{10} -alquileno C_1-C_{10} ,
 que puede estar interrumpido por $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO-$ o $-SO_2-$;
 Y es el residuo de un colorante orgánico seleccionado del radical de fórmula



10

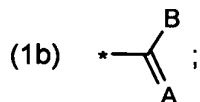
o



en donde

- 15 R_1 y R_2 son independientemente uno del otro hidrógeno; halógeno; alquilo C_1-C_{16} , que está saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, o interrumpido o no interrumpido con heteroátomos; fenilo, que está sustituido o no sustituido; un radical de ácido carboxílico; radical de ácido sulfónico; hidroxilo; nitrilo; alcoxi C_1-C_{16} , (poli)-hidroxialcoxi C_2-C_4 ; halógeno; sulfonilamino; SR_{33} ; $NR_{33}R_{34}$; OR_{33} ; SO_2 ; $COOR_{33}$; $NR_{33}COR_{34}$; o $CONR_{33}$;
 Q_1 es un radical bivalente seleccionado de $-N=N-$; $-CR_d=N-$; $-N=CR_d-$; $-NR_d=N=CR_e-$; y $-R_dC=N-NR_e-$;
 T_1 es un radical bivalente de un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido;
 20 R_d y R_e son independientemente uno del otro hidrógeno; alquilo C_1-C_{14} sustituido o no sustituido; alqueno C_2-C_{14} ; arilo C_5-C_{10} ; alquil C_1-C_{10} -arilo C_5-C_{10} ; o aril C_5-C_{10} -alquilo C_1-C_{10} ;
 R_{33} y R_{34} son independientemente uno del otro hidrógeno; alquilo C_1-C_{12} , que puede estar sustituido por uno o más alquilo C_1-C_5 , alcoxi C_1-C_5 , hidroxilo o $-(CO)-H$; $-(CO)$ -alquilo C_1-C_5 ; fenilo o fenil-alquilo C_1-C_4 , en donde la fracción fenilo puede estar sustituida por uno o más alquilo C_1-C_5 , alcoxi C_1-C_5 , halógeno, $-NH_2$, mono-alquilamino C_1-C_5 , di-alquilamino C_1-C_5 , $-NO_2$, carboxilo o hidroxilo;
 25 An es un anión;

Z es un grupo de fórmula



o $-\text{C}\equiv\text{N}$; en donde

A es O; S; o N-L₂;

5 B es L₃; -OL₃; -NL₃L₄; o -SL₃; y

L₂, L₃ y L₄, son independientemente uno del otro hidrógeno; alquilo C₁-C₁₂; arilo C₆-C₁₂; o aril C₆-C₁₂-alquilo C₁-C₁₂.

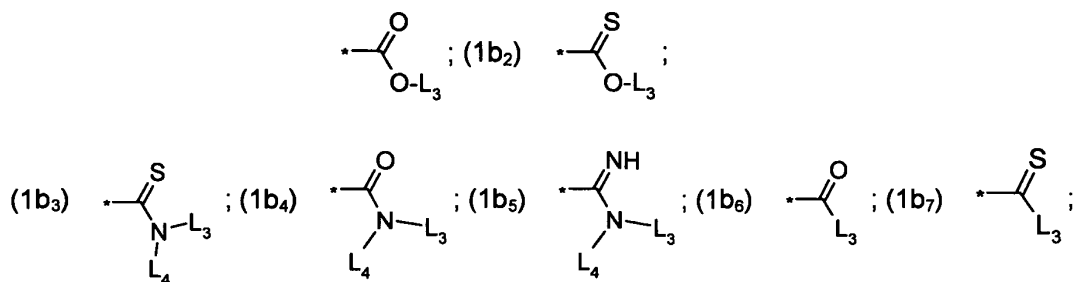
2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la fórmula (1)

X es alquileo C₁-C₁₂.

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

10 X es etileno.

4. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde Z se selecciona de los radicales de las fórmulas (1 b₁)



15 o (1b₈) $-\text{C}\equiv\text{N}$; en donde

L₃ y L₄, se definen como en la reivindicación 1.

5. Un método de tinción de fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra con al menos un colorante de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la tinción se lleva a cabo en ausencia de un agente reductor.

20 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la tinción se lleva a cabo en presencia de un agente reductor.

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

25 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, que comprende el tratamiento de la fibra que contiene queratina

(a) opcionalmente con un agente reductor, y

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

30 (c) opcionalmente con un agente oxidante.

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