

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 475**

51 Int. Cl.:

C09B 62/78 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.08.2011 PCT/EP2011/064022**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2012 WO12022709**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2011 E 11743242 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2606095**

54 Título: **Tintes capilares poliméricos de disulfuro o tiol**

30 Prioridad:

12.05.2011 US 201161485127 P

12.05.2011 EP 11165787

17.08.2010 EP 10173000

17.08.2010 US 374279 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)

Carl-Bosch-Strasse 38

67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

MARQUAIS-BIENEWALD, SOPHIE;

CREMER, CHRISTIAN y

FRÖHLING, BEATE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 612 475 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

Tintes capilares poliméricos de disulfuro o tiol

Descripción

5 La presente invención se refiere a tintes poliméricos novedosos referentes al producto de reacción de una estructura principal polimérica, un cromóforo y un compuesto que contiene sulfuro, a composiciones para teñir el cabello que comprenden estos productos de reacción, a un procedimiento para su preparación y a su uso para teñir materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, cuero, seda, celulosa o poliamidas, fibras naturales y sintéticas como lana o poliacrilonitrilo, papel o madera.

10 Se sabe bien que los compuestos catiónicos tienen una buena afinidad por la lana o el cabello cargado negativamente. Estas características se han usado para poner en contacto el cabello con moléculas pequeñas, pero también con polímeros.

Se han dado a conocer numerosos tintes poliméricos catiónicos para su uso como tinte para fibras que contienen queratina, por ejemplo en el documento US 4.228.259; el documento US 4.182.612 o el documento FR 2 456 764. Estas referencias enseñan que el resto de polímero tiene la carga catiónica.

15 El documento US6306182 se refiere a tintes capilares poliméricos que contienen grupos mercapto colgantes; véanse en particular los ejemplos 3 y 4. Los tintes poliméricos se obtienen partiendo de los elementos estructurales de acrilato respectivos.

20 El documento FR 2921256 da a conocer una composición para el teñido de fibras que contienen queratina que comprende al menos un tinte polimérico directo con función disulfuro/tiol y un polímero con función tiol. Tales composiciones para teñir. La introducción de grupos disulfuro o tiol mejora la solidez al lavado del cabello teñido.

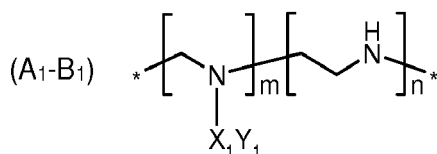
La mejora de las propiedades de tintes capilares se dirige ya hacia dos nuevas clases de tecnologías de teñir el cabello: tintes poliméricos y tintes de disulfuro.

Sin embargo, ambas tecnologías muestran limitaciones, especialmente solidez al lavado (tintes poliméricos) y problemas toxicológicos (tintes de disulfuro)

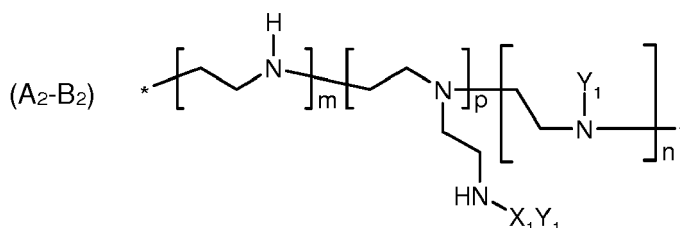
25 La presente invención se refiere a una nueva tecnología para la coloración del cabello. Un resto disulfuro se une covalentemente a un tinte polimérico.

Sorprendentemente se encontró que se obtienen muy buenos resultados de teñido con esta nueva tecnología.

Por tanto, la presente invención se refiere al producto de reacción de fórmula



30 o



con el compuesto que contiene sulfuro (C3) G-(Z₁)_r-X₃-S-S-X₄-(Z₂)_q-G, en las que

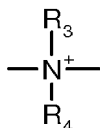
X₁ es el enlace directo; un radical bivalente opcionalmente sustituido, saturado o insaturado, condensado o no condensado, aromático o no aromático que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo; un radical

bivalente saturado o insaturado, condensado o no condensado, aromático o no aromático que comprende al menos un heteroátomo, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃₀, alcoxilo C₁-C₃₀, alquenilo C₂-C₁₂, arilo C₅-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₁₀, alquil C₁-C₁₀-(arileno C₅-C₁₀), hidroxilo o halógeno;

5 Y₁ es un residuo de un tinte orgánico cargado catiónicamente seleccionado de tintes azoicos, disazoicos, de azometina, hidrazometina, merocianina, metina, oxazina y estirilo;

m, n y p son un número de desde 0 hasta 50000; en el que la suma de m y n ≥ 3;

Z₁ y Z₂ independientemente entre sí son -C(O)-; -alquenilen C₂-C₁₂-; -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-; alquilen -C₁-C₁₀-(arilen C₅-C₁₀)-; -arilen C₅-C₁₀-; cicloalquilen -C₅-C₁₀-; -C(O)O-; -OCO-; -N(R₃)-;



10 ; -CON(R₄)-; -(R₅)NC(O)-; -CH₂C(O)N(R₆)-; -(R₆)NC(O)CH₂-; -O-; -S-; -S(O)-; o -S(O)₂-;

X₃ y X₄ independientemente entre sí son alquilen -C₁-C₁₀-; cicloalquilen -C₅-C₁₀-; arilen C₅-C₁₀; o -arilen -C₅-C₁₀- (alquilen C₁-C₁₀)- no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, interrumpido o no interrumpido;

15 G representa un grupo funcional que puede reaccionar con la estructura principal polimérica (A) seleccionado de haluro, metoxilo activado, hidroxilo, tosilato, mesilato, ácido carboxílico, cloruro de ácido carboxílico, éster carboxílico, cloruro de sulfonilo, vinilsulfona, acrilato, isocianato, epóxido, anhídrido, aminas primarias, secundarias o terciarias e hidroxilo;

q y r, independientemente entre sí, son 0 ó 1;

20 R₃, R₄, R₅ y R₆ independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₄; alquenilo C₂-C₁₄; arilo C₆-C₁₀; aril C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₀; o alquil C₅-C₁₀-(arilo C₅-C₁₀) no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido.

Alquilo C₁-C₁₄ es por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2"-dimetilpropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-hexilo, n-octilo, 1,1",3,3"-tetrametilbutilo o 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo o tetradecilo.

25 Alquenilo C₂-C₁₄ es por ejemplo aliilo, metalilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metil-but-2-enilo, n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, iso-dodecenilo, n-dodec-2-enilo o n-octadec-4-enilo.

Arilo C₆-C₁₀ es por ejemplo fenilo o naftilo.

Alquilen C₁-C₁₀ es por ejemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, terc-butileno, n-pentileno, 2-pentileno 3-pentileno, 2,2"-dimetilpropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, n-hexileno, noctileno, 1,1",3,3"-tetrametilbutileno, 2-etilhexileno, nonileno o decileno.

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

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

Compuestos heterocíclicos catiónicos más preferidos son imidazolilo, piridinilo, 1,3,4-triazolilo y 1,3-tiazolilo.

40 Un birradical o radical de un compuesto aromático es por ejemplo fenilo, naftilo, tiofenilo, 1,3-tiazolilo, 1,2-tiazolilo, 1,3-benzotiazolilo, 2,3-benzotiazolilo, imidazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,3,5-tiadiazolilo, 1,3,4-triazolilo, pirazolilo, bencimidazolilo, benzopirazolilo, piridinilo, quinolinilo, pirimidinilo e isoxazolilo, aminodifenilo, aminodifeniléter o azobencenilo.

El birradical o radical de un compuesto aromático o heterocíclico está no sustituido o mono o polisustituido, por

ejemplo con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, tioalquilo C₁-C₄, halógeno, por ejemplo flúor, bromo o cloro, nitro, trifluorometilo, CN, SCN, alquilsulfonilo C₁-C₄, fenilsulfonilo, bencilsulfonilo, dialquilaminosulfonilo C₁-C₄, alquil C₁-C₄-carbonilamino, alcoxisulfonilo C₁-C₄ o con di-(hidroxialquil C₁-C₄)-aminosulfonilo.

- 5 “Anión” indica, por ejemplo, un anión orgánico o inorgánico, tal como haluro, preferiblemente cloruro y fluoruro, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, tetrafluoruro de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato o sulfato de alquilo C₁-C₈, especialmente sulfato de metilo o sulfato de etilo; anión también indica lactato, formiato, acetato, propionato o un anión complejo, tal como la sal doble de cloruro de zinc.

Lo más preferiblemente Y₁, Y₂ y Y₃ tienen el mismo significado.

- 10 Preferiblemente el peso molecular del tinte polimérico es de desde 400 hasta 2*10⁶, lo más preferiblemente de desde 1000 hasta 500000.

“Anión” indica, por ejemplo, un anión orgánico o inorgánico, tal como haluro, preferiblemente cloruro y fluoruro, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, tetrafluoruro de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato o sulfato de alquilo C₁-C₈, especialmente sulfato de metilo o sulfato de etilo; anión también indica lactato, formiato, acetato, propionato o un anión complejo, tal como la sal doble de cloruro de zinc.

- 15 Una realización adicional de la presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de los productos de reacción según la invención.

Generalmente, el procedimiento comprende la reacción gradual o simultánea de la estructura principal polimérica (A), el cromóforo (B) o los elementos estructurales del cromóforo B' y B'' y el compuesto que contiene sulfuro (C) para dar un producto final ABC, tal como se muestra en las siguientes secuencias de reacción:

- 20
- a) A + B → AB (etapa 1)
 - AB + C → ABC (etapa 2) o
 - b) A + C → AC (etapa 1)
 - AC + B → ABC (etapa 2) o
 - c) A + B + C → ABC.

- 25 Preferiblemente los productos intermedios AB y AC pueden hacerse reaccionar para dar los productos finales sin aislarse. Puede ser ventajoso también aislar los productos intermedios AB y AC antes de que se hagan reaccionar para dar los productos finales.

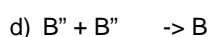
En las secuencias de reacción a), b), c) preferiblemente (A) tiene funcionalidades nucleófilas y B y C tienen al menos una funcionalidad electrófila.

- 30 Alternativamente (A) tiene funcionalidades electrófilas y (B) y (C) tienen al menos una funcionalidad nucleófila.

Las funcionalidades nucleófilas pueden seleccionarse de acetato, azlactonas, brosilato, mesilato, nosilato, tosilato, trifluoroacetato, trifluorosulfonato, cloro, bromo o yodo, ésteres de sulfato, vinilsulfonas, ácidos carboxílicos, sus ésteres o cloruros de ácido, epóxidos o éteres de halohidrina.

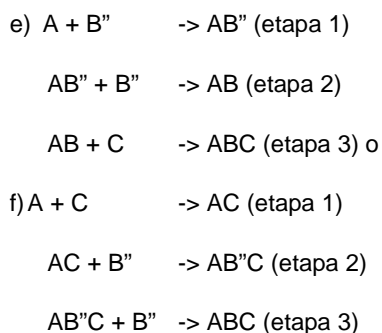
- 35 Los métodos de síntesis para la preparación de los cromóforos (B) se describen por ejemplo en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

En general la etapa central en la preparación de B es la reacción de dos elementos estructurales B' y B'':



- 40 Puede ser ventajoso incluir en la preparación de B una etapa de cuaternización usando un agente alquilante, por ejemplo dimetilsulfato, yoduro de metilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo o los homólogos de carbono superiores de estos reactivos.

Para la preparación del producto de reacción ABC puede ser ventajoso que el elemento estructural B' reaccione en primer lugar con la estructura principal polimérica (A) y luego con B'':



Las reacciones se inician generalmente poniendo en contacto; por ejemplo mezclando los compuestos de partida entre sí o añadiendo gota a gota un compuesto de partida al otro.

10 Habitualmente, la temperatura está en el intervalo de desde 273 hasta 423 K, preferiblemente en el intervalo de desde 290 hasta 300 K durante el mezclado de los compuestos de partida.

El tiempo de reacción depende generalmente de la reactividad de los compuestos de partida, de la temperatura de reacción elegida y de la conversión deseada. La duración elegida de la reacción está habitualmente en el intervalo de desde una hora hasta tres días.

15 Es aconsejable que la temperatura de reacción para la reacción de los compuestos se seleccione en el intervalo de desde 273 hasta 423K, especialmente en el intervalo de desde 273 hasta 335K.

La presión de la reacción está generalmente en el intervalo de desde 70 kPa hasta 10 MPa, especialmente desde 90 kPa hasta 5 MPa, y es más especialmente la presión atmosférica.

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

20 La razón molar del compuesto A, B, B'', B'' o C con respecto al catalizador se selecciona generalmente en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:5, especialmente en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:1.

25 Los catalizadores adecuados son por ejemplo un alquilóxido C₁-C₆ de metal alcalino, tal como alquilóxido C₁-C₆ de sodio, potasio o litio, preferiblemente metóxido de sodio, metóxido de potasio o metóxido de litio, o etóxido de sodio, etóxido de potasio o etóxido de litio; o aminas terciarias, por ejemplo, tal como quinuclidina, N-metilpiperidina, piridina, trimetilamina, trietilamina, trioctilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, quinuclidina, N-metilpiperidina; o acetato de metal alcalino, por ejemplo tal como acetato de sodio, acetato de potasio o acetato de litio.

Se prefieren acetato de potasio, metóxido de sodio, piridina y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

Además, las reacciones pueden llevarse a cabo con o sin un disolvente, pero se llevan a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente.

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

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

35 El producto preparado según el procedimiento de la presente invención puede someterse ventajosamente a tratamiento final y aislarse, y, si se desea, purificarse.

Habitualmente, se inicia el tratamiento final disminuyendo la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de desde 280 hasta 300 K, especialmente en el intervalo de desde 290 hasta 300 K.

Puede ser ventajoso disminuir la temperatura lentamente, a lo largo de un periodo de varias horas.

40 Para el aislamiento puede ser también ventajoso añadir ácidos orgánicos o inorgánicos, como ácido clorhídrico, ácido metanosulfónico, ácido acético o ácido fórmico a la mezcla de reacción.

En general, se retira por filtración el producto de reacción habitualmente y luego se lava con agua o una disolución salina y posteriormente se seca.

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

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

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

Ventajosamente se purifica el producto mediante recristalización tras el aislamiento.

- 10 Disolventes orgánicos y mezclas de disolventes son adecuados para la recristalización, preferiblemente alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 2-propanol o butanol, especialmente 2-propanol.

Los productos de reacción según la invención son adecuados para teñir materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nailon, y preferiblemente cabello humano. Los teñidos obtenidos se distinguen por su intensidad de tono y sus buenas propiedades de solidez al lavado, tal como, por ejemplo, solidez a la luz, al champú y al frotamiento.

- 15

Los productos de reacción según la invención se usan, en particular, como tintes para teñir y estampar materiales textiles, papel y cuero y para la preparación de tintas. Materiales textiles adecuados son materiales naturales y sintéticos que pueden teñirse mediante procedimientos catiónicos. Los productos de reacción según la invención se emplean preferiblemente para teñir y estampar papel, cartón fino y cartón en la pulpa y sobre la superficie, y también materiales textiles que, por ejemplo, consisten ventajosamente en homopolímeros o copolímeros de acrilonitrilo o de poliamidas sintéticas o poliésteres modificados con grupos ácido. Estos materiales textiles se tiñen preferiblemente en un medio ácido o neutro, acuoso mediante el método de agotamiento, a presión si es apropiado, o mediante el método continuo. En este sentido, el material textil puede estar en una muy amplia variedad de formas diferentes, por ejemplo como fibras, filamentos, material textil tejido, material textil tricotado, tejidos en piezas y artículos confeccionados, tales como camisetas o jerséis.

- 20
25

Los tintes según la invención hacen posible producir estampados o teñidos de nivel que se distinguen por sus muy buenas propiedades de solidez global, en particular un grado muy alto de agotamiento y buenas propiedades de solidez al agua.

- 30 Además, los productos de reacción según la invención pueden usarse también para teñir y estampar materiales de celulosa regenerados y naturales, en particular algodón y viscosa, obteniéndose también teñidos intensamente coloreados.

En estos materiales textiles, los productos de reacción según la invención tienen sustancialmente un buen grado de agotamiento, y los teñidos obtenidos muestran muy buenas propiedades de solidez, en particular solidez al procesamiento en húmedo.

- 35 Un uso preferido de los productos de reacción según la invención es su uso para teñir papel de todos los tipos, en particular blanqueado, sin encolar y encolado, papel libre de lignina, siendo posible usar pulpa sin blanquear o blanqueada como material de partida y usar pulpa de madera dura o pulpa de madera blanda, tal como sulfito de abedul y/o pino y/o pulpa de sulfato. Estos compuestos son particularmente muy adecuados para teñir papel sin encolar (por ejemplo servilletas, manteles y papeles higiénicos) como resultado de su muy alta afinidad para este sustrato.

- 40

Los productos de reacción según la invención se absorben muy fuertemente sobre estos sustratos, quedando los efluentes prácticamente sin color.

Los teñidos obtenidos se distinguen por sus buenas propiedades de solidez global, tal como buena solidez a la luz, y al mismo tiempo tienen una alta claridad e intensidad de color y solidez al procesamiento en húmedo, es decir no muestran tendencia a correrse cuando el papel teñido se pone en contacto en condiciones húmedas con papel blanco húmedo. Además muestran buena solidez al alumbre, ácidos y álcalis. La solidez al procesamiento en húmedo se refiere no solo a agua, sino también a leche, zumos de frutas y agua mineral edulcorada; debido a su buena solidez al alcohol, los tintes son también firmes frente a bebidas alcohólicas. Esta propiedad es particularmente deseable, por ejemplo, para servilletas y manteles en el caso de que pueda esperarse que el papel teñido entre en contacto en un estado húmedo (por ejemplo impregnado con agua, alcohol, disolución de tensioactivo etc.) con otras superficies, tales como textiles, papel y similares, que deben protegerse frente a la

- 45
50

suciedad.

La alta afinidad para papel y la alta tasa de agotamiento de los materiales de tinte novedosos es de gran ventaja para el teñido continuo de papel.

Generalmente, los agentes de teñido del cabello en una base sintética pueden clasificarse en tres grupos:

- 5 - agentes de teñido temporal
- agentes de teñido semipermanente, y
- agentes de teñido permanente.

Se puede aumentar la multiplicidad de tonos de los tintes mediante combinación con otros tintes.

- 10 Por tanto los productos de reacción de la presente invención pueden combinarse con tintes de la misma u otra clase de tintes, especialmente con tintes directos, tintes de oxidación; combinaciones de precursores de tintes de un compuesto acoplador así como un compuesto diazotado, o un compuesto diazotado de extremos ocupados; y/o tintes reactivos catiónicos.

- 15 Se prefiere especialmente la combinación de los productos de reacción de la presente invención con otros tintes poliméricos tal como se describe en los documentos GB 2440219, WO 09/090121, WO 09/090122, WO 09/090124 o WO 09/090125.

Los tintes directos son de origen natural o pueden prepararse de manera sintética. Son catiónicos o aniónicos, no cargados, tales como tintes de ácido.

Los productos de reacción pueden usarse en combinación con al menos un único tinte directo.

- 20 Los tintes directos no requieren ninguna adición de un agente oxidante para desarrollar su efecto de teñido. Por consiguiente los resultados de teñido son menos permanentes que aquellos obtenidos con composiciones de teñido permanente. Los tintes permanentes se usan por tanto preferiblemente para teñidos de cabello semipermanentes.

- 25 Se describen ejemplos de tintes directos 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, págs. 248-250, y en "Europaisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por la Comisión Europea, que puede obtenerse en forma de disquete de the Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

- 30 Además, los productos de reacción según la presente invención pueden combinarse con al menos un tinte azoico catiónico, por ejemplo los compuestos dados a conocer en el documento GB-A-2 319 776 así como los tintes de oxazina descritos en el documento DE-A-299 12 327 y mezclas de los mismos con los otros tintes directos mencionados en los mismos, e incluso más preferiblemente con tintes catiónicos tales como amarillo básico 87, naranja básico 31 o rojo básico 51, o con tintes catiónicos tal como se describe en el documento WO 01/66646, especialmente el ejemplo 4, o con tintes catiónicos tal como se describe en el documento WO 02/31056, especialmente el ejemplo 6, el compuesto de fórmula 106; o el tinte catiónico de fórmula (3) tal como se describe en el documento EP-A-714.954.

- 35 Los productos de reacción según la presente invención pueden combinarse también con tintes ácidos, por ejemplo los tintes que se conocen por los nombres internacionales (índice de color), o nombres comerciales.

Los productos de reacción según la presente invención pueden combinarse también con tintes no cargados.

Además, los productos de reacción según la presente invención pueden usarse también en combinación con sistemas de tinte de oxidación.

- 40 Los tintes de oxidación, que, en el estado inicial, no son tintes sino precursores de tintes se clasifican según sus propiedades químicas en compuestos acopladores y reveladores.

Se describen tintes de oxidación adecuados por ejemplo en

- El documento DE 19 959 479, especialmente en la col. 2, l. 6 hasta la col. 3, l. 11;

- "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, en las págs. 264 - 267 (tintes de oxidación);

5 Compuestos reveladores preferidos son por ejemplo aminas aromáticas primarias, que están sustituidas en la posición para u orto con un residuo de 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 tal como se describe en el documento DE 19 717 224, especialmente en la pág. 2, l. 50 hasta la l. 66 y en la pág. 3 l. 8 hasta la l. 12, o compuestos reveladores catiónicos tal como se describe en el documento WO 00/43367, especialmente en la pág. 2 l. 27 hasta la pág. 8, l. 24, en particular en la pág. 9, l. 22 hasta la pág. 11, l. 6.

10 Además, pueden usarse los compuestos reveladores en su forma de sal de adición de ácido fisiológicamente compatible, tal como clorhidrato o sulfato. Los compuestos reveladores, que tienen radicales OH aromáticos son también adecuados en su forma de sal junto con una base, tal como fenolatos de metal alcalino.

Se dan a conocer compuestos reveladores preferidos en el documento DE 19959479, pág. 2, l. 8 - 29.

15 Compuestos reveladores más preferidos son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m- y o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxiethyl)-p-fenilendiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxiethylaminoanisol, hidroxiloetil-3,4-metilendioxianilina, 1-(2"-hidroxiethyl)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, clorhidrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxiethyl-p-fenilendiamina), sulfato de hidroxiethyl-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metilfenol, sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxiethyl)-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.

20 Compuestos acopladores preferidos son derivados de m-fenilendiamina, naftoles, resorcina y derivados de resorcina, pirazolona y derivados de m-aminofenol, y lo más preferiblemente los compuestos acopladores dados a conocer en el documento DE 19959479, pág. 1, l. 33 hasta pág. 3, l. 11.

25 Los productos de reacción según la presente invención pueden usarse también junto con aldehídos insaturados tal como se da a conocer en el documento DE 19 717 224 (pág. 2, l. 50 hasta la l. 66 y en la pág. 3 l. 8 hasta la l. 12) que pueden usarse como tintes directos o, alternativamente junto con precursores de tintes de oxidación.

Se prefieren adicionalmente para una combinación con un producto de reacción según la presente invención los siguientes precursores de tintes de oxidación:

- la combinación revelador/acoplador de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para evaluar los tonos rojos;
- p-toluendiamina y 4-amino-2-hidroxitolueno para evaluar los tonos azul-violeta;
- 30 - p-toluendiamina y 2-amino-4-hidroxiethylaminoanisol para evaluar los tonos azules;
- p-toluendiamina y 2,4-diamino-fenoxietanol para evaluar los tonos azules;
- metil-4-aminofenol y 4-amino-2-hidroxitolueno para evaluar los tonos naranjas;
- p-toluendiamina y resorcina para evaluar los tonos marrón-verde;
- p-toluendiamina y 1-naftol para evaluar los tonos azul-violeta, o
- 35 - p-toluendiamina y 2-metilresorcina para evaluar los tonos marrón-dorado.

Además, pueden usarse compuestos autooxidables en combinación con los productos de reacción según la presente invención.

Los productos de reacción según la presente invención pueden usarse también en combinación con tintes que se producen de manera natural.

40 Además, los productos de reacción según la presente invención pueden usarse también en combinación con compuestos diazotados de extremos ocupados.

Compuestos diazotados adecuados son por ejemplo los compuestos de fórmulas (1) - (4) en el documento WO 2004/019897 (calibradores con puentes 1 y 2) y los compuestos de acoplamiento solubles en agua correspondientes (I) -(IV) tal como se da a conocer en la misma referencia en la pág. 3 hasta la 5.

La presente invención también se refiere a formulaciones, que se usan para el teñido de materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y lo más preferiblemente cabello humano, que comprenden al menos un producto de reacción según la presente invención.

5 Preferiblemente los productos de reacción según la presente invención se incorporan en la composición para el tratamiento de material orgánico, preferiblemente para teñir en cantidades del 0,001 - 5% en peso (a continuación en el presente documento indicado simplemente como "%"), particularmente el 0,005 - 4%, más particularmente el 0,2 - 3%, basándose en el peso total de la composición.

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

10 Formas técnicas de formulaciones son por ejemplo una disolución, especialmente una disolución alcohólica acuosa o acuosa espesada, una crema, espuma, champú, polvo, gel o emulsión. Habitualmente las composiciones para teñir se aplican a la fibra que contiene queratina en una cantidad de 50 a 100 g.

15 Las formas preferidas de formulaciones son composiciones listas para usar o dispositivos para teñir de múltiples compartimentos o "kits" o cualquiera de los sistemas de envasado de múltiples compartimentos con compartimentos tal como se describe por ejemplo en la patente US 6.190.421, col. 2, l. 16 a 31.

El valor del pH de las composiciones para teñir listas para usar es habitualmente de desde 2 hasta 11, preferiblemente desde 5 hasta 10.

Las composiciones para teñir de la presente invención se aplican en el cabello en un intervalo de temperatura de 5 a 200, preferiblemente de 18 a 80, y lo más preferiblemente desde 20 hasta 40°C.

20 Una realización preferida de la presente invención se refiere a la formulación de tintes, en la que los productos de reacción según la presente invención están en forma de polvo.

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

25 Las formulaciones de cuidado del cabello cosméticas adecuadas son preparaciones de tratamiento del cabello, por ejemplo preparaciones de lavado del cabello en forma de champús y acondicionadores, preparaciones de cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones de pretratamiento o productos sin aclarado tales como pulverizaciones, cremas, geles, lociones, espumas y aceites, tónicos capilares, cremas para peinar, geles para peinar, pomadas, enjuagues para el cabello, paquetes de tratamiento, tratamientos del cabello intensivos, preparaciones de
30 estructuración del cabello, por ejemplo preparaciones de ondulado del cabello para ondulado permanente (ondulado en caliente, ondulado suave, ondulado en frío), preparaciones de alisado del cabello, preparaciones de fijación del cabello líquidas, espumas capilares, pulverizaciones capilares, preparaciones de blanqueamiento, por ejemplo disoluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclarantes, cremas blanqueantes, polvos blanqueantes, aceites o pastas blanqueantes, colorantes del cabello temporales, semipermanentes o permanentes, preparaciones que
35 contienen tintes autooxidantes, o colorantes del cabello naturales, tales como henna o camomila.

Para su uso sobre cabello humano, las composiciones para teñir de la presente invención pueden incorporarse habitualmente en un portador cosmético acuoso. Los portadores cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo emulsiones W/O, O/W, O/W/O, W/O/W o PIT y todas las clases de microemulsiones, cremas, pulverizaciones, emulsiones, geles, polvos y también disoluciones espumantes que contienen tensioactivos, por
40 ejemplo champús u otras preparaciones, que son adecuadas para su uso sobre fibras que contienen queratina. Tales formas de uso se describen en detalle en Research Disclosure 42448 (agosto de 1999). Si fuera necesario, es posible también incorporar las composiciones para teñir en portadores anhidros, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US-3 369 970, especialmente en la col. 1, l. 70 hasta la col. 3, l. 55. Las composiciones para teñir según la invención son también perfectamente adecuadas para el método de teñido descrito en el documento DE-A-
45 3 829 870 usando un peine para teñir o un cepillo para teñir.

Los constituyentes del portador acuoso están presentes en las composiciones para teñir de la presente invención en cantidades habituales, por ejemplo pueden estar presentes emulsionantes en las composiciones para teñir en concentraciones de desde el 0,5 hasta el 30% en peso y espesantes en concentraciones de desde el 0,1 hasta el 25% en peso de la composición para teñir total.

50 Otros portadores para composiciones para teñir 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, págs. 248-250, especialmente en la pág. 243, l. 1 hasta la pág. 244, l. 12.

Si los productos de reacción según la presente invención se usan junto con tintes de oxidación y/o las sales de adición de los mismos con un ácido, pueden almacenarse por separado o juntos. Preferiblemente los tintes de oxidación y los tintes directos que no son estables frente a la reducción se almacenan por separado.

5 Los productos de reacción según la presente invención pueden almacenarse en una preparación de tipo líquida a pastosa (acuosa o no acuosa) o en forma de un polvo seco.

Cuando los tintes se almacenan por separado, los componentes reactivos se mezclan íntimamente entre sí directamente antes de su uso. En el caso de almacenamiento en seco, se añade habitualmente una cantidad definida de agua caliente (desde 50 hasta 80°C) y se prepara una mezcla homogénea antes de su uso.

10 Las composiciones para teñir según la invención pueden comprender cualquier componente activo, aditivos o adyuvantes conocidos para tales preparaciones, como tensioactivos, disolventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizadores frente a la luz.

15 Los siguientes adyuvantes se usan preferiblemente en las composiciones para teñir el cabello de la presente invención: polímeros no iónicos-polímeros catiónicos, copolímeros de acrilamida/cloruro de dimetilalilamonio, copolímeros de sulfato de dietilo-metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolinio; poli(alcohol vinílico) cuaternizado, polímeros anfóteros y zwitteriónicos, polímeros aniónicos, espesantes, agentes de estructuración, compuestos de acondicionamiento del cabello, hidrolizados de proteínas, aceites de perfume, dimetil-isosorbitol y ciclodextrinas, solubilizantes, principios activos anticaspa, sustancias para ajustar el valor del pH, pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidonacarboxílicos y sales de los mismos, extractos de plantas y vitaminas, colesterol; estabilizadores frente a la luz y absorbentes de UV, reguladores de la consistencia, grasas y ceras, alcanolamidas grasas, polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de desde 150 hasta 50000, agentes complejantes, sustancias de hinchamiento y penetración, opacificantes, agentes de perlado, propelentes, antioxidantes, polímeros que contienen azúcar, sales de amonio cuaternario y agentes inhibidores de bacterias.

25 Tensioactivos adecuados son tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos, o más preferiblemente aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.

30 Los tensioactivos aniónicos adecuados en las composiciones para teñir según la presente invención incluyen todas las sustancias tensioactivas aniónicas que son adecuadas para su uso en el cuerpo humano. Tales sustancias se caracterizan por un grupo aniónico que confiere solubilidad en agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipófilo que tiene aproximadamente de 10 a 22 átomos de carbono. Además, grupos glicol o poliglicol éter, grupos éster, éter y amida y también grupos hidroxilo pueden estar presentes en la molécula. Los siguientes son ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados, cada uno en forma de sales de sodio, de potasio o de amonio o sales de mono, di o trialcanolamonio que tienen 2 ó 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:

- ácidos grasos lineales que tienen de 10 a 22 átomos de carbono (jabones),
- 35 - ácidos éter-carboxílicos de fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, en la que R es un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 22 átomos de carbono y $x = 0$ o desde 1 hasta 16,
- acil-sarcósidos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- acil-táuridos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- acil-isotionatos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- 40 - ésteres mono y dialquílicos sulfosuccínicos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésteres monoalquilpolioxietílicos sulfosuccínicos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y desde 1 hasta 6 grupos oxietilo,
- alcanosulfonatos lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
- sulfonatos de α -olefina lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
- 45 - ésteres metílicos de ácido α -sulfograso de ácidos grasos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
- sulfatos de alquilo y alquil étersulfatos de poliglicol de fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, en la que R' es un grupo alquilo preferiblemente lineal que tiene de 10 a 18 átomos de carbono y $x' = 0$ o desde 1 hasta 12,

- mezclas de hidroxisulfonatos tensioactivos según el documento DE-A-3 725 030;
 - éteres de glicol de hidroxialquilpolietileno y/o hidroxialquilenpropileno sulfatados según el documento DE-A-3 723 354, especialmente en la pág. 4, l. 42 a 62,
 - sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen de 12 a 24 átomos de carbono y de 1 a 6 dobles enlaces según el documento DE-A-3 926 344, especialmente de la pág. 2, l. 36 a 54,
 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que son productos de adición de aproximadamente desde 2 hasta 15 moléculas de óxido de etileno y/u óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen desde 8 hasta 22 átomos de carbono, o
 - tensioactivos aniónicos, tal como se describe en el documento WO 00/10518, especialmente en la pág. 45, l. 11 hasta la pág. 48, l. 3.
- Tensioactivos aniónicos preferidos son sulfatos de alquilo, alquil étersulfatos de poliglicol y ácidos éter-carboxílicos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos éter de glicol en la molécula, y también especialmente sales de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ saturados y especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.
- Los compuestos tensioactivos que portan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo -COO- o -SO₃⁻ en la molécula son tensioactivos zwitteriónicos terminados. Se da preferencia a las denominadas betaínas, tales como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolina que tiene desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también glicinato de cocoacilaminoethylhidroxiethylcarboximetilo. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido por el nombre CTFA cocoamidopropilbetaína.
- Tensioactivos anfólicos son compuestos tensioactivos que, además de un grupo acilo o alquilo C₈-C₁₈, contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH o -SO₃H en la molécula y pueden formar sales internas. Los ejemplos de tensioactivos anfólicos adecuados incluyen N-alquiliglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, que tienen cada uno aproximadamente desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Tensioactivos anfólicos a los cuales se les da especial preferencia son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoethylaminopropionato y acilsarcosina C₁₂-C₁₈.
- Se describen tensioactivos no iónicos adecuados en el documento WO 00/10519, especialmente en la pág. 45, l. 11 hasta la pág. 50, l. 12. Los tensioactivos no iónicos contienen como grupo hidrófilo, por ejemplo, un grupo polioliol, un grupo polialquilenglicol éter o una combinación de grupos polioliol y poliglicol éter. Tales compuestos son, por ejemplo:
 - productos de adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno con alcoholes grasos lineales que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono y con alquifenoles que tienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,
 - mono y diésteres de ácido graso C₁₂-C₂₂ de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno con glicerol,
 - mono y oligoglicósidos de alquilo C₈-C₂₂ y análogos etoxilados de los mismos,
 - productos de adición de 5 a 60 moles de óxido de etileno con aceite de ricino y aceite de ricino hidrogenado,
 - productos de adición de óxido de etileno con ésteres de ácido graso de sorbitano,
 - productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácido graso.
- Tensioactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/o de propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden ser o bien productos que tienen una distribución "normal" de homólogos o bien productos que tienen una distribución restringida de homólogos. Distribución "normal" de homólogos son mezclas de homólogos obtenidas en la reacción de alcohol graso y óxido de alquilenol usando metales alcalinos, hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino como catalizadores. Las distribuciones restringidas de homólogos, por otro lado, se obtienen cuando se usan, por ejemplo, hidrotalcitas, sales de metal alcalino de ácidos éter-carboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metal alcalino como catalizadores.

Puede preferirse el uso de productos que tienen distribución restringida de homólogos.

5 Ejemplos de tensioactivos catiónicos que pueden usarse en las composiciones para teñir según la invención son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a haluros de amonio, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio. Tensioactivos catiónicos adicionales que pueden usarse según la invención son hidrolizados de proteína cuaternarios.

10 También son adecuados aceites de silicona catiónicos, tales como, por ejemplo, los productos disponibles comercialmente Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsión Dow Corning 929 (que comprende una silicona modificada con hidroxilamino, a la que se denomina también 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, tal como se describe en el documento WO 00/12057, especialmente en la pág. 45, l. 9 a la pág. 55, l. 2.

15 También se prefieren como tensioactivos en las presentes composiciones para teñir las alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido graso, tales como la estearilamidopropildimetilamina que puede obtenerse con el nombre Tego Amid® 18. Se distinguen no solamente por una buena acción acondicionadora sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

20 Los compuestos de éster cuaternario, denominados "ésterquats", tales como los metosulfatos de metilhidroxialquildialcoiloxialquilamonio comercializados con la marca comercial Stepantex®, son también muy fácilmente biodegradables.

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

25 Los compuestos que contienen grupo alquilo usados como tensioactivos 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 de alquilo según el material de partida particular usado.

Los productos de reacción según la presente invención son adecuados para el teñido de material orgánico, preferiblemente fibras que contienen queratina.

30 Una realización adicional preferida de la presente invención se refiere a un método de tratamiento de fibras que contienen queratina con un producto de reacción según la presente invención.

El procedimiento comprende

(a) poner en contacto la fibra de queratina con al menos un compuesto del producto de reacción según la presente invención

(b) dejar reposar las fibras, y

35 (c) luego enjuagar la fibra.

El procedimiento para teñir se describe por ejemplo en el documento WO 01/66646 en la página 15, línea 32 a la página 16, línea 2.

Un método adicional preferido comprende tratar el cabello en presencia de un agente de reducción.

40 Agentes de reducción preferidos son por ejemplo ácido tioglicólico y sales del mismo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio, hidroquinona, fosfinas, sales de borohidruro, cianoborohidruro, triacetoxiborohidruro, trimetoxiborohidruro (sales cuaternarias de sodio, litio, potasio, calcio).

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

(a) opcionalmente un agente de reducción,

45 (b) el producto de reacción según la presente invención, y

(c) opcionalmente con un agente oxidante.

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

Preferiblemente, el procedimiento comprende las etapas de

- 5 a) teñir la fibra que contiene queratina con al menos uno del producto de reacción según la presente invención,
 - b) llevar el cabello coloreado durante el periodo de tiempo deseado, y
 - c) retirar el color aplicado en la etapa a) del cabello poniendo en contacto el cabello con una composición de retirada del color de base acuosa que contiene un agente de reducción que puede romper los enlaces -S-S- entre la molécula de tinte y la superficie de la fibra del cabello para provocar que la molécula de tinte se disocie de la fibra.
- 10 La aplicación de los tintes en el cabello puede llevarse a cabo a temperaturas que oscilan entre 15° y 100°C. Generalmente la aplicación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

La secuencia de las etapas de reacción generalmente no es importante; el agente de reducción puede aplicarse en primer lugar o en una etapa final.

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

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

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

Los productos de reacción según la presente invención son adecuados para el teñido de todo el cabello, es decir cuando se tiñe el cabello en una primera ocasión, y también para volver a teñir posteriormente, o teñir mechones o partes del cabello.

- 20 Los productos de reacción según la presente invención se aplican en el cabello por ejemplo mediante un masaje con la mano, un peine, un cepillo o una botella o una botella, que se combina con un peine o una boquilla.

Adicionalmente preferido es un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra que contiene queratina con al menos un producto de reacción según la presente invención, una base y un agente oxidante.

- 25 El procedimiento de teñido por oxidación implica habitualmente aclaramiento, es decir implica aplicar a las fibras que contienen queratina, a pH básico, una mezcla de bases y una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, dejar reposar la mezcla aplicada sobre el cabello y luego enjuagar el cabello. Permite, particularmente en el caso de teñir el cabello, que se aclare la melanina y que se tiña el cabello.

- 30 El aclaramiento de la melanina tiene el efecto ventajoso de crear un teñido unificado en el caso de las canas y, en el caso del cabello pigmentado de manera natural, de resaltar el color, es decir de hacerlo más visible.

En general, la composición que contiene agente oxidante se deja sobre la fibra durante de 0,1 a 15 minutos, en particular durante de 0,1 a 5 minutos a de 15 a 45°C, habitualmente en cantidades de 30 a 200 g.

- 35 Agentes oxidantes son por ejemplo persulfato o disoluciones 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 melanina. También son apropiadas fijaciones con bromato de metal alcalino o enzimas si se usa un polvo de matizado basado en tintes directos para el cabello, semipermanentes.

Agentes oxidantes preferidos adicionales son

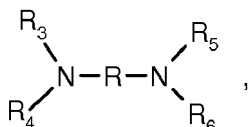
- agentes oxidantes para lograr una coloración aclarada, tal como se describe en el documento WO 97/20545, especialmente en la pág. 9, l. 5 a 9,

- 40 - agentes oxidantes en forma de una disolución para fijación de ondulado permanente, tal como se describe en el documento DE-A-19 713 698, especialmente en la pág. 4, l. 52 a 55, y en la l. 60 y 61 o el documento EP-A-1062940, especialmente en la pág. 6, l. 41 a 47 (y en el documento WO 99/40895 equivalente).

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

5 Los agentes oxidantes puede estar presentes en las composiciones para teñir según la invención preferiblemente en una cantidad de desde el 0,01% hasta el 6%, especialmente desde el 0,01% hasta el 1%, basándose en la composición de teñido total.

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



10 en la que

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

R₃, R₄, R₅ y R₆ son independiente o dependientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o hidroxi-alquilo (C₁-C₄).

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

Un método preferido de aplicación de formulaciones que comprenden los productos de reacción según la presente invención sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello es usando un dispositivo para teñir de múltiples compartimentos o "kit" o cualquier otro sistema de envasado de múltiples compartimentos, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 97/20545 en la página 4, l. 19 a l. 27.

20 El primer compartimento contiene por ejemplo al menos un producto de reacción según la presente invención y opcionalmente tintes directos adicionales y un agente basificante, y en el segundo compartimento un agente oxidante; o en el primer compartimento al menos un producto de reacción según la presente invención y opcionalmente tintes directos adicionales, en el segundo compartimento un agente basificante y en el tercer compartimento un agente oxidante.

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

(a) mezclar al menos un producto de reacción según la presente invención y opcionalmente al menos un compuesto acoplador y al menos un compuesto revelador, y un agente oxidante, que contiene opcionalmente al menos un tinte adicional, y

30 (b) poner en contacto las fibras que contienen queratina con la mezcla tal como se preparó en la etapa (a).

El valor del pH de la composición libre de agente oxidante es habitualmente de desde 3 hasta 11, y en particular desde 5 hasta 10, y más en particular de aproximadamente 9 a 10.

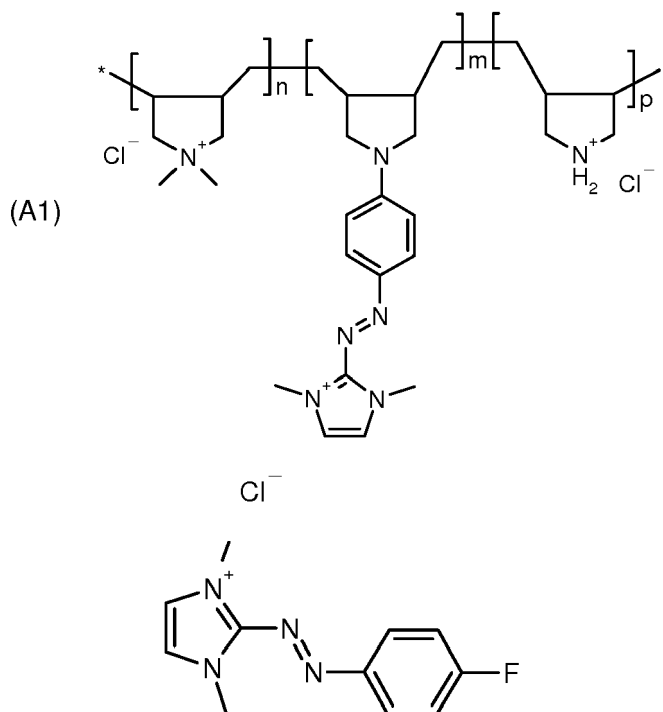
35 Preferiblemente, se prepara una composición lista para usar según una primera realización preferida mediante un procedimiento que comprende una etapa preliminar que implica almacenar por separado, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un compuesto revelador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de las mismas, al menos un acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de las mismas, y al menos un producto de reacción según la presente invención, por otro lado, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un agente oxidante y mezclar
40 (A) y (B) entre sí inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

Según una segunda realización preferida para la preparación de la composición de tinte lista para usar, el procedimiento incluye una etapa preliminar que implica almacenar por separado, por un lado, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un compuesto revelador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de las mismas, al
45 menos un compuesto acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de

- 5 ácido de las mismas, por otro lado, una composición (A'') que comprende, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un producto de reacción según la presente invención y, finalmente, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para el teñido, al menos un agente oxidante tal como se definió anteriormente, y mezclarlas entre sí en el momento de su uso inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.
- La composición (A') usada según esta segunda realización puede estar opcionalmente en forma de polvo, constituyendo (en sí mismos) el/los tinte(s) de fórmula (1), en este caso, toda la composición (A') o estando opcionalmente dispersos en un excipiente pulverulento orgánico y/o inorgánico.
- 10 Cuando está presente en la composición A', el excipiente orgánico puede ser de origen natural o sintético y se selecciona en particular de polímeros sintéticos reticulados y no reticulados, polisacáridos tales como celulosas y almidones modificados o no modificados, así como productos naturales tales como serrín y gomas vegetales (goma guar, goma de algarrobo, goma xantana, etc.).
- Cuando está presente en la composición (A'), el excipiente inorgánico puede contener óxidos de metal tales como óxidos de titanio, óxidos de aluminio, caolín, talco, silicatos, mica y sílices.
- 15 Un excipiente muy adecuado en las composiciones para teñir según la invención es el serrín.
- La composición en polvo (A') puede contener también aglutinantes o productos de recubrimiento en una cantidad que preferiblemente no supera aproximadamente el 3% en peso en relación al peso total de la composición (A'). Estos aglutinantes se seleccionan preferiblemente de aceites y sustancias grasas líquidas de origen vegetal, animal, sintético o inorgánico.
- 20 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de teñido de fibras que contienen queratina de los productos de reacción según la presente invención con compuestos autooxidables y opcionalmente tintes adicionales.
- Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para el teñido de fibras que contienen queratina con los productos de reacción según la presente invención y compuestos diazotados de extremos ocupados, que comprende,
- 25 (a) tratar las fibras que contienen queratina en condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotado de extremos ocupados y un compuesto acoplador, y opcionalmente un compuesto revelador y opcionalmente un agente oxidante, y opcionalmente en presencia de un tinte adicional, y opcionalmente con al menos un producto de reacción según la presente invención; y
- 30 (b) ajustar el pH en el intervalo de 6 a 2 mediante tratamiento con un ácido, opcionalmente en presencia de un tinte adicional, y opcionalmente al menos un producto de reacción según la presente invención,
- con la condición de que al menos en una etapa (a) o (b) esté presente al menos un producto de reacción según la presente invención.
- 35 El compuesto diazotado de extremos ocupados y compuesto acoplador y opcionalmente el agente oxidante y compuesto revelador pueden aplicarse en cualquier orden deseado sucesiva o simultáneamente.
- Preferiblemente, el compuesto diazotado de extremos ocupados y el compuesto acoplador se aplican simultáneamente, en una única composición.
- "Condiciones alcalinas" significa un pH en el intervalo de desde 8 hasta 10, preferiblemente 9-10, especialmente 9,5-10, que se logra por medio de la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, hidróxido de sodio o amonio.
- 40 Pueden añadirse las bases al cabello, a los precursores de tinte, al compuesto diazotado de extremos ocupados y/o al componente acoplador soluble en agua, o a las composiciones para teñir que comprenden los precursores de tinte.
- Los ácidos son por ejemplo ácido tartárico o ácido cítrico, un gel de ácido cítrico, una disolución tampón adecuada opcionalmente con un tinte de ácido.
- 45 La razón de la cantidad de composición para teñir alcalina aplicada en la primera fase con respecto a la de la composición para teñir de ácido aplicada en la segunda fase es preferiblemente de desde aproximadamente 1:3 hasta 3:1, especialmente de aproximadamente 1:1.

A. Ejemplos de preparación

Ejemplo A1



Tinte 1

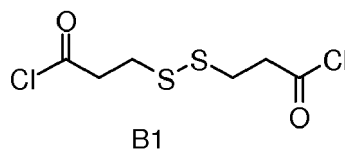
- 5 Se toman 777 mg de copolímero de DADMAC/DAA (4 meq. de N; 50% en peso de DAA, Mw 7,2 k, Mn 2,6 k) en 2 ml de metanol. Se solubilizaron 509 mg de tinte 1 azoico en 3 ml metanol y se añadieron al polímero. Se añaden 1,225 ml de etilato de sodio (al 20% en etanol) a lo largo de un periodo de 5 h y se agitó la mezcla de reacción adicionalmente a temperatura ambiente durante la noche.

El polímero precipita con 15 ml de acetato de etilo, se filtra y se lava con 5 ml de acetato de etilo.

- 10 Tras el secado, se obtuvieron 1,195 g de polímero.

Ejemplo A2

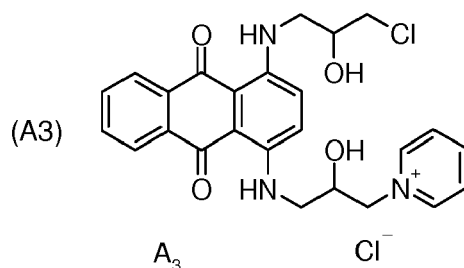
Reacción del polímero A1 con cloruro de ácido 3,3-ditiopropiónico B1



- 15 Se suspenden 583 mg de polímero A1 (3 mmeq. de DAA libre) en 5 ml de metanol secado y se enfría en hielo/acetona. Se añaden 55 mg de cloruro de ácido 3,3-ditiopropiónico B1 y se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 2 h y unos 15 min adicionales a 50°C. Tras enfriar, se añaden 20 ml de acetona y se retira el precipitado por filtración y se lava dos veces con acetona. Se aíslan 473 mg de un polímero rojo oscuro (rendimiento del 74%).

UV/VIS (agua): $\lambda_{\text{máx}} = 509 \text{ nm}$

20 Ejemplo A3



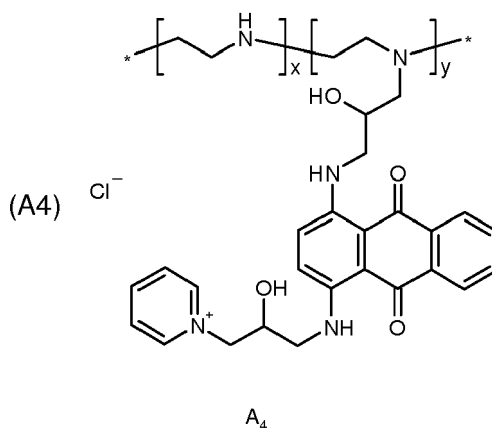
5 Se calienta una mezcla de 1,27 g de 1,4-bis[(3-cloro-2-hidroxilpropil)amino]-9,10-antracenediona (30 mmol) preparada tal como se describe en J. Med. Chem. 1992, vol. 35, n.º 23, 4259-4263 en 12,7 ml de piridina y 12,7 ml de tolueno a 100°C en atmósfera de nitrógeno durante 2 días. Tras enfriar, se evapora la mezcla de reacción hasta sequedad y se recristaliza con una mezcla de dioxano y metanol (1/1).

Se retira el sólido por filtración y se lava con dioxano.

Tras el secado a vacío, se obtienen 1,08 g de un polvo azul oscuro de fórmula A3 con un rendimiento del 72%.

EM (ES+): m/z 465. ¹H-RMN (dmsó-d6): δ [ppm] 10,95 (s, 1 H), 9,03 (d, 2H), 8,60 (t, 1 H), 8,25 (m, 2H), 8,20 (t, 2H), 7,8 (m, 2H), 7,6 (dd, 2H), 6,05-5,75, (a, 2H), 4,9 (d, 1 H), 4,5 (m, 1 H), 4,2 (a 1 H), 3,9 (a, 1 H), 3,8-3,4 (a, 6H)

10 Ejemplo A4



Se hace reaccionar una disolución de 0,063 g de Lupasol G20 (1,47 mmol) y 0,270 g del producto de fórmula (A3) (0,485 mmol) en 1 ml de 1-butanol a 100°C durante 2 días.

Se evapora el butanol y se toma la mezcla de reacción en 20 ml de etanol.

15 Se retira el sólido por filtración y se lava con etanol.

Tras el secado a vacío, se obtienen 0,124 g (40%) de un polvo azul oscuro.

¹H-RMN (D2O): δ[ppm] 9,0-6,4 (a, 11 H), 4,2-2,4 (a, 33H).

Ejemplo A5

Reacción del polímero (A4) con cloruro de ácido 3,3-ditiopropiónico (B1)

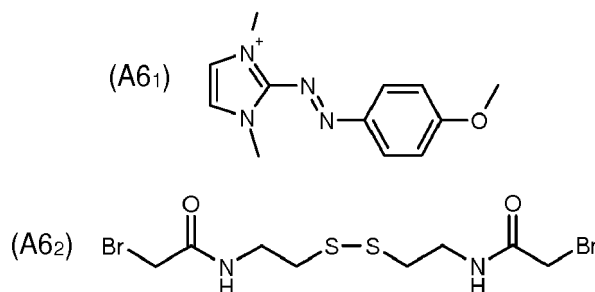
20 Se disuelven 0,4 g del polímero A4 en 2 ml de diclorometano y se hacen reaccionar con 0,015 g de cloruro de ácido 3,3-ditiopropiónico (B1) en presencia de 0,222 g de trietilamina.

Se agita la mezcla de reacción durante la noche a 30°C.

Tras enfriar, se separa el precipitado por filtración y se lava con diclorometano para dar 300 mg del polímero.

UV/VIS (agua): $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 630 \text{ nm}$

Ejemplo A6



- 5 Se agita una disolución de 660 mg de polietilenimina (Lupasol FG) y 410 mg de (A6₁) en 35 ml de isopropanol a 60°C durante 24 h.

Luego se añaden 600 mg (A6₂) y se agita la mezcla de reacción durante otras 3 h a 64°C. Se recoge el precipitado resultante por filtración, se lava con 30 ml de isopropanol y se seca a temperatura ambiente para obtener 1,53 g de un polvo rojo oscuro.

- 10 UV/VIS (agua): $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 486 \text{ nm}$

B. Ejemplos de aplicación

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

Disolución 1 (loción permanente, pH 8,2)

- 15 Agua, tioglicolato de amonio, bicarbonato de amonio, etoxidiglicol, hexilenglicol, ácido tioglicólico; ácido tioláctico, aceite de ricino hidrogenado PEG-60, glicina, ácido etidrónico, isoceteth-20, polisilicona-9, copolímero de estireno/PVP, trideceth-12, amodimeticona, cloruro de cetrimonio, hidróxido de amonio, poliquaternium-6, alcohol isopropílico, alcohol desnaturalizado, simeticona, perfume

Disolución 2 (fijación permanente, pH 3,9)

- 20 Basada en:

Agua, peróxido de hidrógeno, propilenglicol, hidroxilpropilo de laurildimonio, proteína de trigo hidrolizada, cocamida PEG-5, cocoanfoacetato de sodio, poliquaternium-35, coco-betaína, acetaminofeno, ácido fosfórico, cloruro de sodio, perfume

Ejemplo B1

- 25 Se disuelve el 0,2% (abs.) del tinte A2 en una disolución al 5% de un tensioactivo no iónico (Plantacare 200UP, Henkel) ajustado a pH 9,5 usando ácido cítrico y monoetanolamina. Esta disolución de tinte en rojo se aplica sobre el cabello seco (dos mechones de cabello dañado, dos rubios medio y dos rubios) y se dejó reposar durante 20 min a temperatura ambiente. Luego se enjuagan los mechones con agua corriente y se secan 12 horas.

Ejemplo B2

- 30 Se aplica una disolución 1 (loción permanente) sobre cabello con champú (dos mechones de cabello dañado, dos rubios medio y dos rubios) y se deja reposar durante 10 min. Luego se enjuagan los mechones con agua corriente, y se tratan los mechones secados con toalla con el 0,2% en peso de la disolución de material de coloración del ejemplo B1, se deja reposar durante 20 min y luego se enjuagan. Luego se tratan los mechones secados con toalla con la disolución 2 (fijación permanente) y se deja reposar durante 10 min. Luego se enjuagan los mechones con agua corriente y se secan durante 12 horas a temperatura ambiente.

Ejemplo B3

Se disuelve el 0,2% (abs.) (63,5 mg) del tinte A5 con un ensayo de tinte del 78,7% en 25 g de una disolución al 5% de un tensioactivo no iónico (Plantacare 200UP, Henkel) ajustado a pH 9,5 usando ácido cítrico y monoetanolamina.

5 Esta disolución de teñido en azul se aplica sobre el cabello seco (dos mechones de cabello dañado, dos rubios medio y dos rubios) y se deja reposar durante 20 min a temperatura ambiente. Luego se enjuagan los mechones con agua corriente y se secan durante 12 horas.

Ejemplo B4

10 Se aplica una disolución 1 (loción permanente) sobre cabello con champú (dos mechones de cabello dañado, dos rubios medio y dos rubios) y se deja reposar durante 10 min. Luego se enjuagan los mechones con agua corriente, y se tratan los mechones secados con toalla con el 0,2% en peso de la disolución de material de coloración del ejemplo B3, se deja reposar durante 20 min y luego se enjuaga. Luego se tratan los mechones secados con toalla con la disolución 2 (fijación permanente) y se deja reposar durante 10 min. Luego se enjuagan los mechones con agua corriente y se secan 12 horas a temperatura ambiente.

Ejemplo B5

15 Se disuelve el 0,2% (abs.) (145 mg) del tinte A6 con un ensayo de tinte del 24,5% en 17,8 g de una disolución al 20% de urea ajustada a pH 9,5 con monoetanolamina.

Se aplica esta disolución de teñido en rojo sobre el cabello seco (dos mechones de cabello dañado, dos rubios medio y dos rubios) y se deja reposar durante 20 min a temperatura ambiente. Luego se enjuagan los mechones con agua corriente y se secan 12 horas.

Ejemplo B6

20 Se aplica una disolución 1 (loción permanente) sobre cabello con champú (dos mechones de cabello dañado, dos rubios medio y dos rubios) y se deja reposar durante 10 min. Luego se enjuagan los mechones con agua corriente, y se tratan los mechones secados con toalla con el 0,2% en peso de la disolución de material de coloración del ejemplo B5, se deja reposar durante 20 min y luego se enjuaga. Luego se tratan los mechones secados con toalla con la disolución 2 (fijación permanente) y se deja reposar durante 10 min. Luego se enjuagan los mechones con agua corriente y se secan 12 horas a temperatura ambiente.

25

Ensayo	Color de la sustancia	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	de*solidez al lavado 10x con champú	Comentario
(A2)	rojo	rubio	rojo	buena	bueno	8,7	Ejemplo B1
		rubio medio	rojo	buena	bueno	4,2	Ejemplo B1
		blanqueado	rojo	buena	bueno	5,4	Ejemplo B1
		90% de canas	rojo	buena	bueno	6,5	Ejemplo B1
		rubio	rojo	buena	bueno	7,3	Ejemplo B2
		rubio medio	rojo	buena	bueno	2,6	Ejemplo B2
		blanqueado	rojo	buena	bueno	5,4	Ejemplo B2
		90% de canas	rojo	buena	bueno	6,0	Ejemplo B2
A5	azul	rubio	azul	mala	malo	12,0	Ejemplo B3
		Rubio medio	azul	mala	malo	9,1	Ejemplo B3
		blanqueado	azul	buena	bueno	22,2	Ejemplo B3
		90% de canas	azul	mala	malo	10,6	Ejemplo B3
		rubio	azul	moderada	moderado	6,7	Ejemplo B4
		rubio medio	azul	mala	malo	7,1	Ejemplo B4
		blanqueado	azul	buena	bueno	16,4	Ejemplo B4
		90% de canas	azul	moderada	moderado	6,0	Ejemplo B4
A6	rojo	rubio	rojo	buena	bueno	4	Ejemplo B5
		rubio medio	rojo	buena	bueno	5,1	Ejemplo B5
		blanqueado	rojo	buena	bueno	10,8	Ejemplo B5

ES 2 612 475 T3

Ensayo	Color de la sustancia	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	de*solidez al lavado con champú lavado 10x	Comentario
		rubio	rojo	buena	bueno	2,2	Ejemplo B6
		rubio medio	rojo	buena	bueno	4,2	Ejemplo B6
		blaqueado	rojo	buena	bueno	9,7	Ejemplo B6

Mezclas de tintes poliméricos (Ej. B7 - B16)

Se mezcla una emulsión de tinte, pH = 10,5

COMPONENTE	% p/p
Mezcla de tintes tal como se describe en las tablas 4 y 5	x
Alcohol cetearílico	12,00
Cetearth-20	4,50
Polisorbato 60	2,30
Estearato de glicerilo SE	2,00
Estearato de sorbitano	0,75
Oleth-5	1,25
Triglicérido caprílico/cáprico	0,50
Agua desionizada a 70°C	66,65
EDTA de sodio	0,05
Monoetanolamina al 99%	0,90
Mezcla de tintes tal como se describe en las tablas 4 y 5	x
Alcohol cetearílico	12,00
Hidróxido de amonio al 29%	6,60
Cloruro de dihidroxipropil-PEG-5-linoleamonio	0,50
Proteína de soja hidrolizada al 20%	0,50
Fragancia Drom 847 735 - Day at the Beach	0,50
Agua desionizada a 70°C	Hasta 100,00

con el 1,5% en peso de disolución de peróxido de hidrógeno al 9% y se aplica inmediatamente la mezcla a una trenza de pelo castaño.

- 5 Tras 30 minutos se enjuaga la trenza, se lava con champú, se enjuaga y se seca.

El color de las trenzas teñidas se proporciona en las tablas 4 y 5

Comp. de fórmula	Color	N.º de formulación			
		B7	B8	B9	B10
A6	rojo	0,5	0,3	0,01	0,03
A24-UK2440219 ⁴⁾	amarillo	5,0			0,03
A23-EP2007/056945 2)	naranja		0,4	0,07	
A15-WO09/0901243)	azul				0,03
A20-WO09/090124 3)	azul	2,0			
A23-WO09/0901243)	azul		0,1		
A40-WO09/0901243)	azul			0,03	
Contenido total de tinte X		7,5	0,8	0,11	0,09
Resultado de color en cabello blanqueado ¹⁾		B	B	B	B

¹⁾ S = negro, B = marrón

Tabla 4: Mezclas de tintes poliméricos					
Comp. de fórmula	Color	N.º de formulación			
		B7	B8	B9	B10
²⁾ tintes poliméricos descritos en la solicitud de patente n.º EP2007/056945 ³⁾ tintes poliméricos descritos en la solicitud de patente n.º WO09/090124 ⁴⁾ tintes poliméricos descritos en la solicitud de patente n.º UK2440219					

Tabla 5: Mezclas de tintes poliméricos y tintes directos						
Comp. de fórmula	n.º de formulación					
	B11	B12	B13	B14	B15	B16
A6	0,2	0,5	0,1	0,2	0,3	0,1
Tinte directo						
C.I. azul básico 99		0,2		0,2	1,6	0,2
C.I. azul básico 124	1,0		0,5			
Amarillo básico 87		5,0			2,0	
HC rojo n.º 3					0,1	
HC rojo BN					0,1	
Marrón básico 16	0,1					
Marrón básico 17	0,1				2,0	0,5
Contenido de tinte total X	0,5	7,5	0,6	0,4	0,5	0,8
Resultado de color en cabello blanqueado ¹⁾	B	B	V	V	S	B
1) S = negro, B = marrón, V = violeta, G = verde						

En los siguientes ejemplos la abreviatura RKN es una indicación de grado e indica la pureza de la celulosa; la abreviatura SR (Schopper-Riegler) indica el refinamiento.

Ejemplo B17

- 5 Se mezclan 50 partes de sulfito de haya químicamente blanqueada con 50 partes de RKN 15 blanqueado (refinamiento 22 DEG SR) y 2 partes del tinte según el ejemplo A1 en agua (pH 6, dureza del agua 10 DEG de dureza alemana, temperatura 20 DEG y razón del baño 40:1). Tras agitar durante 15 minutos, se producen hojas de papel en una formadora de hojas Frank. El papel se ha tenido en un tono rojo muy intenso. El efluente es completamente incoloro. Se logra un grado de agotamiento de prácticamente el 100 por ciento. Las propiedades de solidez a la luz y procesamiento en húmedo son excelentes.

Ejemplo B18

- 15 Se produce una lámina de papel compuesta por pulpa de sulfito de haya blanqueada (22 DEG SR) en una máquina de fabricación de papel de laboratorio de funcionamiento continuo. Se mide continuamente una disolución acuosa del tinte según el ejemplo A6 en la pulpa de baja densidad durante 10 segundos aguas arriba de la caja de cabeza, con turbulencia vigorosa (el 0,5 por ciento de teñido, razón del baño 400:1, dureza del agua 10 DEG de dureza alemana, pH 6, temperatura 20 DEG).

Se forma una profunda coloración roja de intensidad media en la lámina de papel. El efluente es completamente incoloro.

Ejemplo B19

- 20 Se tiñen 10 partes de material textil de algodón (blanqueado, algodón mercerizado) en una máquina de teñido de haz de laboratorio en 200 partes de un baño (dureza del agua 10 DEG de dureza alemana, pH 4, baño de tinte recirculado tres veces por minuto) que contiene 0,05 partes del tinte según el ejemplo A4. La temperatura se eleva en el transcurso de 60 minutos desde 20 DEG hasta 100 DEG y se mantiene luego constante durante 15 minutos.

- 25 Se agota el baño de tinte completamente. Se forma una profunda coloración azul que se distingue por su buena solidez a la luz y muy buena solidez al procesamiento en húmedo en el material textil de algodón.

Se tiñe un material textil compuesto por (viscosa) regenerada mediante el mismo procedimiento. Se obtiene también en este material un profundo teñido en azul que tiene buena solidez a la luz y muy buena solidez al procesamiento en húmedo por medio del tinte del ejemplo A4.

Ejemplo B20 de una tintura puramente de madera que contiene disolvente:

3,0 partes en peso del tinte A1

40,0 partes en peso de alcohol etílico,

40,0 partes en peso de 1-metoxi-2-propanol y

17,0 partes en peso de isopropanol

5 Ejemplo B21 de una tintura de madera acuosa:

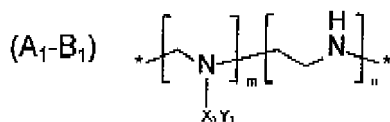
Se disuelven 3,0 partes en peso del tinte A6 en 100,0 ml de agua que contiene el 0,05 por ciento en peso de Invadin LU (un agente humectante).

Se aplican los tintes de madera obtenidos según los ejemplos anteriores por medio de un cepillo a una pieza de 10 por 5,5 cm de madera de fresno. Se seca la pieza de madera coloreada al aire durante 12 horas.

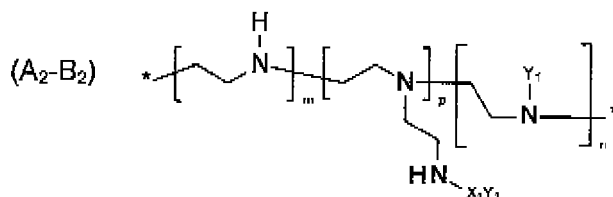
10

REIVINDICACIONES

1. Producto de reacción de fórmula



o



5

con el compuesto que contiene sulfuro (C₃) G-(Z₁)_r-X₃-S-S-X₄-(Z₂)_q-G, en las que

X₁ es el enlace directo; un radical bivalente opcionalmente sustituido, saturado o insaturado, condensado o no condensado, aromático o no aromático que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo; un radical bivalente saturado o insaturado, condensado o no condensado, aromático o no aromático que comprende al menos un heteroátomo, que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₃₀, alcoxilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₅-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₁₀, alquil C₁-C₁₀-(arileno C₅-C₁₀), hidroxilo o halógeno;

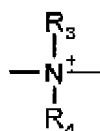
10

Y₁ es un residuo de un tinte orgánico cargado catiónicamente seleccionado de tintes azoicos, disazoicos, de azometina, hidrazometina, merocianina, metina, oxazina y estirilo;

m, n y p son un número de desde 0 hasta 50000; en el que la suma de m y n ≥ 3;

Z₁ y Z₂ independientemente entre sí son -C(O)-; -alquilenil C₂-C₁₂-; -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-; alquilen -C₁-C₁₀-(arilen C₅-C₁₀)-; -arilen C₅-C₁₀-; cicloalquilen -C₅-C₁₀-; -C(O)O-; -OCO-; -N(R₃)-;

15



; -CON(R₄)-; -(R₅)NC(O)-; -CH₂C(O)N(R₆)-; -(R₆)NC(O)CH₂-; -O-; -S-; -S(O)-; o -S(O)₂-;

X₃ y X₄ independientemente entre sí son alquilen -C₁-C₁₀-; cicloalquilen -C₅-C₁₀-; arilen C₅-C₁₀-; o- arilen -C₅-C₁₀- (alquilen C₁-C₁₀)- no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, interrumpido o no interrumpido;

20

G representa un grupo funcional que puede reaccionar con la estructura principal polimérica (A) seleccionado de haluro, metoxilo activado, hidroxilo, tosilato, mesilato, ácido carboxílico, cloruro de ácido carboxílico, éster carboxílico, cloruro de sulfonilo, vinilsulfona, acrilato, isocianato, epóxido, anhídrido, aminas primarias, secundarias o terciarias e hidroxilo;

q y r, independientemente entre sí, son 0 ó 1;

25

R₃, R₄, R₅ y R₆ independientemente entre sí son hidrógeno; alquilo C₁-C₁₄; alqueno C₂-C₁₄; arilo C₆-C₁₀; aril C₆-C₁₀- alquilo C₁-C₁₀; o alquil C₅-C₁₀-(arilo C₅-C₁₀) no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido.

2. Producto de reacción según la reivindicación 1, en el que Y₁, Y₂ e Y₃ tienen el mismo significado.

3. Producto de reacción según la reivindicación 1 ó 2, en el que el peso molecular del tinte polimérico es de desde 400 hasta 2*10⁶, preferiblemente de 1000 a 500000.

30

4. Composición para el teñido de material orgánico seleccionado de cuero, seda, celulosa o poliamidas y fibras sintéticas y naturales que comprende al menos un producto de reacción según la reivindicación 1.
5. Composición según la reivindicación 4, en la que el material orgánico es una fibra que contiene queratina, preferiblemente cabello humano.
- 5 6. Composición según la reivindicación 5, que comprende además al menos un único tinte directo adicional, un tinte polimérico y/o un tinte oxidante.
7. Composición según la reivindicación 5 ó 6, en forma de un champú, un acondicionador, un gel o una emulsión.
8. Método de teñido de material orgánico según la reivindicación 4, que comprende tratar el material orgánico con al menos un producto de reacción según la reivindicación 1.
- 10 9. Método según la reivindicación 8, en el que se lleva a cabo el teñido con el producto de reacción según la reivindicación 1 en presencia de un agente de reducción.
10. Método según la reivindicación 9, en el que el agente de reducción se selecciona de ácido tioglicólico o sales del mismo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio e hidroquinona.
- 15 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende tratar el material orgánico
- a) opcionalmente con un agente de reducción, y
- b) al menos uno de los productos de reacción según la reivindicación 1, y
- c) opcionalmente con un agente oxidante.
12. Método para el teñido de fibras que contienen queratina según la reivindicación 8, que comprende
- 20 a) teñir las fibras que contienen queratina con al menos uno de los productos de reacción según la reivindicación 1,
- b) llevar el cabello coloreado durante el periodo de tiempo deseado, y
- c) retirar el color aplicado en la etapa a) del cabello poniendo en contacto el cabello con una composición de retirada del color de base acuosa que contiene un agente de reducción que puede romper los enlaces -S-S- entre la molécula de tinte y la superficie de la fibra del cabello para provocar que la molécula de tinte se disocie de la fibra.