

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 629**

51 Int. Cl.:

C09B 69/10 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.01.2009 PCT/EP2009/050088**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2009 WO09090122**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2009 E 09702214 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2235114**

54 Título: **Tintes poliméricos para el cabello**

30 Prioridad:

17.01.2008 EP 08150356

28.01.2008 EP 08150773

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CREMER, CHRISTIAN;
MARQUAIS-BIENEWALD, SOPHIE y
WALLQUIST, OLOF

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 645 629 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 poliméricos para el cabello

La presente invención se relaciona con nuevos tintes poliméricos y composiciones que los comprenden, un proceso para prepararlos y su uso para teñir materiales orgánicos, por ejemplo, fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas.

Se sabe que los compuestos catiónicos tienen una afinidad elevada por el cabello con carga negativa. Estas características han sido aprovechadas para poner en contacto el cabello con moléculas pequeñas, pero también con polímeros.

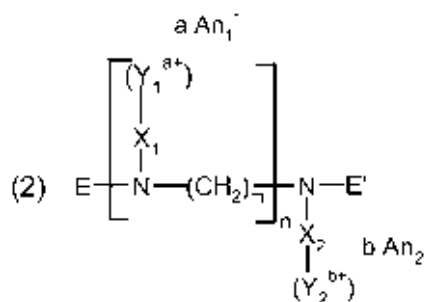
Se han descrito numerosos tintes poliméricos catiónicos para teñir el cabello humano, por ejemplo, en US 4228259, US 4182612 o FR 2 456 764. En estas referencias, se indica que la unidad polimérica tiene la carga catiónica.

En WO 2006/134051 A se describen tintes azoicos catiónicos oligoméricos donde el cromóforo catiónico está integrado en la cadena polimérica.

En US 6306182 se describen tintes poliméricos donde el cromóforo catiónico está unido a la cadena principal copolimérica a través de un conector.

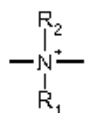
Sorprendentemente, se descubrió que se obtienen resultados de tintura muy buenos con tintes para el cabello poliméricos donde la carga catiónica está localizada en la unidad de tintura.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un tinte oligomérico catiónico de la siguiente fórmula:

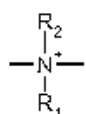


donde

X_1 y X_2 , son independientemente un grupo conector seleccionado entre C_1 - C_{30} alquileo, C_2 - C_{12} alquenileno, C_5 - C_{10} arileno, C_5 - C_{10} cicloalquileo o C_1 - C_{10} alquileo (C_5 - C_{10} arileno), que puede estar interrumpido o terminado en uno o ambos extremos con una o más de las siguientes unidades: -O-, -S-, -N=, -N(R₁)-, S(O)-, -SO₂-, -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)-,



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

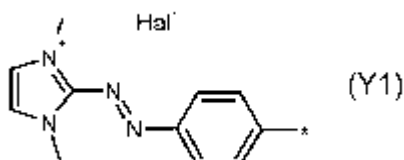


-C(O)N(R₁)-, S(O)₂N(R₁)-, -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-, -C(S)R₁-, un radical bivalente aromático o no aromático, condensado o no, saturado o insaturado, que opcionalmente comprende al menos un heteroátomo, que está

opcionalmente sustituido con C₁-C₃₀alquilo, C₁-C₃₀alcoxilo, C₂-C₁₂alqueno, C₅-C₁₀arilo, C₅-C₁cicloalquilo, C₁-C₁₀alquilo (C₅-C₁₀arileno), halógeno, hidroxilo, E, E' o un enlace directo;

5 R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, un radical monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido, no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, C₁-C₁₄alquilo, C₁-C₁₄hidroxialquilo, C₁-C₁₄aminoalquilo, C₂-C₁₂alqueno, C₆-C₁₀arilo, C₆-C₁₀aril-C₁-C₁₀alquilo o C₅-C₁₀alquilo (C₅-C₁₀arilo),

Y₁ e Y₂ son un radical de la siguiente fórmula:



donde

Hal es un anión halógeno;

10 An₁ y An₂ son independientemente un anión;

E y E' son hidrógeno, X₁Y₁^{a+}, X₂Y₂^{b+} o un radical heterocíclico que contiene nitrógeno;

a y b son independientemente entre 1 y 3;

m es 2 ó 3; y

n es entre 3 y 6;

15 donde al menos 90% de las moléculas de poliamina se seleccionan entre tetraminas, pentaminas y hexaminas.

Un C₁-C₁₄alquilo es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terbutilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2'-dimetilpropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-hexilo, n-octilo, 1,1',3,3'-tetrametilbutilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo o tetradecilo. Un C₂-C₁₄alqueno es, por ejemplo, alilo, 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.

20

Un C₆-C₁₀arilo es, por ejemplo, fenilo o naftilo.

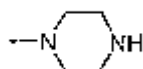
Un C₁-C₃alquilo es, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-tetrametileno, sec-tetrametileno, tertetrametileno, n-pentametileno, 2-pentametileno 3-pentametileno, 2,2'-dimetilpropileno, ciclopentametileno, ciclohexametileno, n-hexametileno, n-octametileno, 1,1',3,3'-tetrametiltetrametileno, 2-etilhexametileno, nonametileno, decametileno, tridecametileno, tetradecametileno, pentadecametileno, hexadecametileno, heptadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno o eicosametileno.

25

Más preferiblemente Y₁ e Y₂ son idénticos.

Preferiblemente, en la fórmula (2)

E y E' son hidrógeno, X₁Y₁^{a+}, X₂Y₂^{b+} o un radical de fórmula (2a)

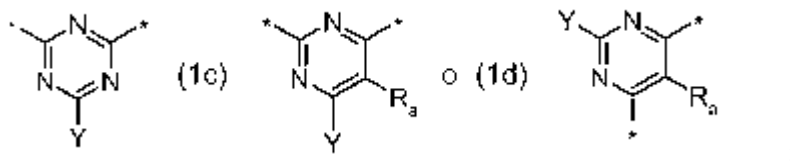


30 ;

n es entre 3 y 6;

X₁ y X₂ son independientemente un radical bivalente de fórmula (2b) -(T)_t(Z)_z, donde T es C₂-C₃alquileo-, -C(O)-, -C(O)-CH₂- o -(SO)₂-C₂₋₆alquileo-;

Z es un birradical de fórmula (1b)



5 R_a es cloro, flúor, metilo o SO₂CH₃;

Y es R_a, E o E';

a y b son independientemente 1, 2 ó 3;

t y z son independientemente 0 ó 1; e

Y₁ e Y₂ son como se los define en la fórmula (2).

10 Más preferiblemente, t y z son 0.

Un "anión" es, por ejemplo, un anión orgánico o inorgánico, por ejemplo, haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, tetrafluoruro de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato o sulfato de C₁-C₈alquilo, especialmente sulfato de metilo o sulfato de etilo, o también lactato, formiato, acetato, propionato o un anión complejo, por ejemplo, una sal doble de cloruro de cinc.

15 Los tintes oligoméricos según la invención son apropiados para teñir materiales orgánicos, por ejemplo, fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa, poliamidas, algodón o nylon, y preferiblemente cabello humano, lo que abarca cejas, pestañas, vello púbico, pelo de las axilas y barba. Los tintes para el cabello de la invención también pueden usarse para teñir pelo de otros animales.

20 Las tinturas obtenidas se distinguen por sus sombras profundas y su resistencia al lavado, es decir, resistencia a la luz, al champú o al frotamiento.

En general, los tintes para el cabello sintéticos pueden clasificarse en tres grupos: tintes transitorios, tintes semipermanentes y tintes permanentes.

La multiplicidad de tonos de los tintes puede incrementarse combinándolos unos con otros.

25 Por ende, los tintes oligoméricos según la presente invención pueden combinarse con tintes de clases idénticas o diferentes, especialmente con tintes directos, tintes oxidativos, combinaciones tintes precursores con compuestos conectores, compuestos diazotizados con recubrimientos o sin ellos o tintes reactivos catiónicos.

30 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, p. 248-250, o Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe, 1996, The European Commission, que puede obtenerse en disquete en Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

Los tintes oligoméricos según la presente invención pueden usarse en combinación con al menos un tinte directo diferente.

35 Con los tintes oligoméricos según la presente invención, no es necesario agregar agentes oxidantes para realizar la tintura. Así, podrían disminuirse los daños en el cabello. Además, con los tintes para el cabello de la invención pueden evitarse varias de las desventajas percibidas o documentadas con los tintes para el cabello oxidativos actuales, por ejemplo, irritación de la piel, sensibilización de la piel o alergias. Además, los tintes para el cabello de la invención son más fáciles de aplicar y usar en formulaciones que los tintes para el cabello oxidativos, ya que no producen una reacción química una vez aplicados sobre la cabeza. Es especialmente ventajoso es el hecho de que

la duración de la tintura es significativamente menor (aproximadamente 5-10 minutos) que cuando se usan tintes oxidativos.

5 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, p. 248-250, o Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe, 1996, The European Commission, que puede obtenerse en disquete en Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

10 Además, los tintes oligoméricos según la presente invención pueden combinarse con al menos un tinte azoico catiónico, por ejemplo, los compuestos descritos en GB-A-2 319 776, los tintes de oxazina descritos en DE-A-299 12 327 o las mezclas de éstos.

Los tintes oligoméricos según la presente invención también pueden combinarse con tintes ácidos, que por ejemplo, pueden conocerse con designaciones para colores internacionales (índices de color) o marcas comerciales.

Los tintes oligoméricos según la presente invención también pueden combinarse con tintes sin carga.

15 Además, los tintes oligoméricos según la presente invención pueden usarse en combinación con sistemas de tintes oxidativos.

Además, pueden usarse compuestos autooxidables en combinación con los tintes oligoméricos según la presente invención.

Los tintes oligoméricos según la presente invención también pueden usarse en combinación con tintes naturales.

20 Además, los tintes oligoméricos según la presente invención pueden usarse en combinación con compuestos diazotizados con recubrimientos.

Los compuestos diazotizados apropiados abarcan, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas (1)-(4) de WO 2004/019897 (referencias 1 y 2) y los componentes de unión hidrosolubles correspondientes (I)-(IV) en las páginas 3-5 de la misma referencia.

25 Además, los tintes de la presente invención pueden combinarse con tintes preparados haciendo reaccionar un compuesto de carbonilo reactivo y un compuesto ácido-CH, según se describe en DE 10 2006 062 435 A1, WO 00038638, DE 10241076 o WO 05120445, tintes de tiadiazol como los descritos en DE 10 2006 036898 o DE 10 2005 055496, tintes azufrados fluorescentes con estilbena como los descritos, por ejemplo, en WO 07110532 o WO 07110542, tintes de tetraazapentametina como los descritos en WO 07071684 o WO 07071686, tintes catiónicos diméricos como los descritos en FR 2879195, FR 2879127, FR 2879190, FR 2879196, FR 2879197, FR 30 2879198, FR 2879199, FR 2879200, FR 2879928, FR 2879929 o WO 06063869, tintes azoicos o de estileno como los descritos en EP 0850636, tintes aniónicos poliméricos como los descritos en FR 2882929, tintes de disulfuro como los descritos en WO 0597051, EP 1647580 o WO 06136617, tintes de tiol como los descritos en WO 07025889 o WO 07039527 o polímeros conductores como los descritos en US 20050050650 o US 7217295.

35 La presente invención también se relaciona con formulaciones para teñir materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y más preferiblemente cabello humano, que comprenden al menos un tinte oligomérico según la presente invención.

Preferiblemente, los tintes oligoméricos según la presente invención se incorporan en una composición para tratar materiales orgánicos en una cantidad de 0,001-5% en peso (de aquí en adelante, simplemente "%"), particularmente 0,005-4%, más particularmente 0,1-3%, en función del peso total de la composición.

40 Las formulaciones pueden aplicarse sobre fibras que contienen queratina, preferiblemente cabello humano, en diversas formas técnicas.

Las formas técnicas de las formulaciones abarcan, por ejemplo, soluciones, especialmente soluciones espesas acuosas o alcohólicas, cremas, espumas, champúes, polvos, geles o emulsiones.

45 Habitualmente, las composiciones de tintura se aplican sobre las fibras que contienen queratina en una cantidad de 50-100 g.

Las formas preferidas para las formulaciones son composiciones listas para usar, dispositivos con múltiples componentes, conjuntos de elementos o sistemas de envasado con múltiples componentes como los descriptos, por ejemplo, en US 6190421, col. 2, l. 16-31.

El pH de las composiciones de tintura listas para usar usualmente es de 2-11, preferiblemente 5-10.

- 5 Las composiciones de tintura de la presente invención se aplican sobre el cabello a una temperatura de 10-200°C, preferiblemente 18-80°C, y más preferiblemente 20-40°C.

Una forma de realización preferida de la presente invención se relaciona con una formulación de tintura que comprende tintes oligoméricos según la presente invención en forma de polvo.

- 10 Las formulaciones cosméticas apropiadas para el cuidado del cabello son preparaciones para el tratamiento del cabello, por ejemplo, preparaciones para lavar el cabello en forma de champúes o acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo, preparaciones de pretratamiento o productos que pueden dejarse aplicados, por ejemplo, aerosoles, cremas, geles, lociones, mousses o aceites, tónicos para el cabello, cremas de peinado, geles de peinado, pomadas, enjuagues para el cabello, paquetes de tratamiento, tratamientos intensivos para el cabello, preparaciones para estructurar el cabello, por ejemplo, preparaciones para crear ondulaciones permanentes (calientes, tibias o frías), preparaciones líquidas para el cabello, espumas para el cabello, lacas para el cabello, preparaciones blanqueadoras, por ejemplo, soluciones de peróxido de hidrógeno, champúes blanqueadores, cremas blanqueadoras, polvos blanqueadores, pastas o aceites blanqueadores, tintes para el cabello transitorios, semipermanentes o permanentes, preparaciones que contienen tintes autooxidables o tintes naturales para el cabello, por ejemplo, henna o manzanilla.

- 20 Para usarlas sobre el cabello humano, las composiciones de tintura de la presente invención pueden incorporarse en un vehículo cosmético acuoso. Los vehículos cosméticos acuosos apropiados abarcan, por ejemplo, emulsiones W/O, O/W, O/W/O, W/O/W o PIT, microemulsiones, cremas, aerosoles, emulsiones, geles, polvos o agentes tensioactivos espumantes, por ejemplo, champúes u otras preparaciones apropiadas para usar sobre fibras que contienen queratina. Estas formas de uso se describen en detalle en Research Disclosure 42448 (Agosto de 1999).
25 De ser necesario, también pueden incorporarse composiciones de tintura en vehículos anhidros, según se describe, por ejemplo, en US-3 369 970, especialmente col. 1, l. 70-col. 3, l. 55. Las composiciones de tintura según la invención también pueden emplearse en el método de tintura descrito en DE-A-3 829 870, usando un peine o un cepillo de tintura.

- 30 Los constituyentes del vehículo acuoso están presentes en las composiciones de tintura de la presente invención en las cantidades habituales: por ejemplo, en las composiciones de tintura puede haber emulsionantes en una concentración de 0,5-30% en peso o espesantes en una concentración de 0,1-25% en peso, con relación a la composición de tintura total.

- 35 Se describen otros vehículos para composiciones de tintura, por ejemplo, en Dermatology, editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, vol. 7; Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente en p. 243, l. 1 -p. 244, l. 12.

Si los tintes oligoméricos según la presente invención se usan junto con tintes oxidativos o sales de adición ácida de éstos, pueden almacenarse juntos o por separado. Preferiblemente, los tintes oxidativos y los tintes directos que no son estables ante los agentes reductores o las bases se almacenan por separado.

- 40 Los tintes oligoméricos según la presente invención pueden almacenarse en una preparación entre líquida y pastosa (acuosa o no acuosa) o como polvos secos.

Cuando los tintes se almacenan por separado, los componentes reactivos se mezclan íntimamente antes de usarlos. En el caso del almacenamiento en seco, normalmente se agrega una cantidad definida de agua caliente (a 50-80°C) y se prepara una mezcla homogénea antes del uso.

- 45 Las composiciones de tintura según la invención pueden comprender cualquier ingrediente activo, aditivo o coadyuvante conocido apropiado, por ejemplo, agentes tensioactivos, solventes, bases, ácidos, perfumes, coadyuvantes poliméricos, espesantes o fotoestabilizadores.

- 50 Los siguientes coadyuvantes pueden usarse en las composiciones para teñir el cabello de la presente invención: polímeros catiónicos, polímeros no iónicos, copolímeros de acrilamida/cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilpirrolidona cuaternizados con dietilo, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolinio, alcohol polivinílico cuaternizado, polímeros zwitteriónicos o anfóteros, polímeros aniónicos, espesantes, agentes estructurantes, compuestos acondicionadores del cabello, hidrolizados de proteínas, aceites perfumantes, dimetil isosorbitol, ciclodextrinas, solubilizantes, principios activos anticaspa, sustancias para ajustar el

- 5 pH, pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidonacarboxílicos, sales de éstos, extractos y vitaminas vegetales, colesterol, estabilizadores ante la luz, absorbentes UV, reguladores de la consistencia, grasas, ceras, alcanolamidas, polietilenglicoles o polipropilenglicoles con un peso molecular de 150-50000, agentes formadores de complejos, sustancias dilatantes o penetrantes, opacantes, perlantes, propelentes, antioxidantes, polímeros que contienen azúcares, sales de amonio cuaternario o agentes inhibidores de bacterias.
- Las composiciones de tintura según la presente invención generalmente comprenden al menos un agente tensioactivo. Los agentes tensioactivos apropiados son agentes tensioactivos zwitteriónicos o anfólicos, más preferiblemente agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos o catiónicos.
- 10 Una forma de realización adicional de la presente invención se relaciona con la tintura de fibras que contienen queratina.
- El proceso comprende (a) tratar fibras que contienen queratina con al menos un tinte oligomérico según la presente invención y (b) dejarlas reposar y enjuagarlas.
- Los tintes oligoméricos según la presente invención son apropiados para teñir todo el cabello, tanto para teñir el cabello por primera vez como para una tintura posterior o para teñir mechones o partes del cabello.
- 15 Los tintes oligoméricos según la presente invención se aplican sobre el cabello, por ejemplo, masajeándolo con la mano, un peine, un cepillo, o bien se aplican desde una botella equipada con una boquilla o sin ella.
- En los procesos de tintura según la invención, la aplicación o no de un tinte adicional dependerá de la tonalidad del color que se desee obtener.
- 20 Es preferible un proceso para teñir fibras que contienen queratina que comprende tratar estas fibras con al menos un tinte oligomérico según la presente invención, una base y un agente oxidante.
- Una forma de realización preferida para teñir fibras que contienen queratina, particularmente cabello humano, con al menos un tinte oligomérico según la presente invención y un agente oxidante, comprende (a₁) tratar fibras que contienen queratina con un agente oxidante que opcionalmente contiene al menos un tinte oligomérico según la presente invención y (b₁) tratar fibras que contienen queratina con una composición sin agentes oxidantes que opcionalmente contiene al menos un tinte oligomérico según la presente invención, o como alternativa (a₂) tratar fibras que contienen queratina con una composición sin agentes oxidantes que opcionalmente contiene al menos un tinte oligomérico según la presente invención y (b₂) tratar fibras que contienen queratina con un agente oxidante que opcionalmente contiene al menos un tinte oligomérico según la presente invención, con la condición de que en al menos en uno de los pasos (a₁), (a₂), (b₁) o (b₂) esté presente al menos un tinte oligomérico según la presente invención.
- 25 30 En general, la composición que contiene el agente oxidante se aplica sobre las fibras durante 0-45 minutos, particularmente durante 15-30 minutos a 15-45°C.
- La composición sin agentes oxidantes comprende coadyuvantes y aditivos habituales. Se prefieren los que se describen en la Solicitud de Patente Alemana, col 3, l. 17-41.
- 35 En general, los tintes oligoméricos según la presente invención y la composición sin agentes oxidantes se dejan sobre las fibras durante 5-45 minutos, particularmente durante 10-25 minutos a 15-50°C.
- Una forma de realización preferida del proceso comprende lavar el cabello después de la tintura con un champú y/o un ácido débil, por ejemplo, ácido cítrico o tartrato.
- 40 Los tintes oligoméricos según la presente invención que son estables ante los agentes reductores pueden almacenarse junto con las composiciones sin agentes oxidantes y pueden aplicarse como una única composición.
- Ventajosamente, las composiciones que comprenden al menos un tinte oligomérico según la presente invención que no es estable ante los agentes reductores se preparan con una composición sin agentes oxidantes justo antes de la tintura.
- 45 En una forma de realización adicional, los tintes oligoméricos según la presente invención y la composición sin agentes oxidantes puede aplicarse simultánea o consecutivamente.
- Habitualmente, la composición que contiene el agente oxidante se aplica uniformemente, en una cantidad suficiente relacionada con la cantidad de cabello, generalmente en cantidades de 30-200 g.

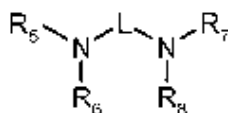
Los agentes oxidantes abarcan, por ejemplo, soluciones diluidas de persulfato o peróxido de hidrógeno, emulsiones de peróxido de hidrógeno, geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metales alcalinotérreos, por ejemplo, peróxidos de urea, peróxidos de melamina o fijaciones con bromato de metales alcalinos, los cuales también pueden aplicarse si se usa un polvo de sombreado sobre una base de tintes para el cabello semipermanentes y directos.

- 5 Otros agentes oxidantes preferidos abarcan agentes oxidantes para proveer un color más claro, según se describe en WO 97/20545, especialmente p. 9, l. 5-9, agentes oxidantes en forma soluciones de fijación para ondulaciones permanentes, según se describe en DE-A-19 713 698, especialmente p. 4, l. 52-55 y l. 60 y 61, o EP-A-1062940, especialmente p. 6, l. 41-47 (y el equivalente WO 99/40895).

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

Los agentes oxidantes preferiblemente están presentes en las composiciones de tintura según la invención en una cantidad de 0,01-6%, especialmente 0,01-3%, en función del peso total de la composición de tintura.

- 15 En general, la tintura con un agente oxidante se realiza en presencia de una base, por ejemplo, amoníaco, carbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales térreos (potasio o litio), alcanolaminas, por ejemplo, mono-, di- o trietanolamina, hidróxidos de metales alcalinos (sodio), hidróxidos de metales térreos o compuestos de la siguiente fórmula:



donde

- 20 L es un residuo de propileno que puede estar sustituido con OH o C₁-C₄alquilo; y

R₅, R₆, R₇ y R₈ son independientemente o dependientemente hidrógeno, C₁-C₄alquilo o hidroxi-(C₁-C₄)alquilo.

El pH de la composición que contiene el agente oxidante suele ser de aproximadamente 2-7, particularmente aproximadamente 2-5.

- 25 Un método preferido para aplicar formulaciones que comprenden tintes oligoméricos según la presente invención sobre fibras que contienen queratina, preferiblemente cabello, comprende usar un dispositivo de tintura con múltiples componentes, un conjunto de elementos o cualquier otro sistema de envasado con múltiples componentes como los descriptos, por ejemplo, en WO 97/20545, p. 4, l. 19-27.

En general, el cabello se enjuaga después del tratamiento con la solución de tintura y/o la solución de ondulación permanente.

- 30 Una forma de realización preferida adicional de la presente invención se relaciona con un método para teñir el cabello con tintes oxidativos, que comprende (a) mezclar al menos un tinte oligomérico según la presente invención, opcionalmente al menos un compuesto de unión, al menos un compuesto revelador y un agente oxidante que opcionalmente contiene al menos un tinte adicional y (b) poner en contacto fibras que contienen queratina con la mezcla preparada en el paso (a).

- 35 Para ajustar el pH de los ácidos orgánicos o inorgánicos, pueden usarse los métodos descriptos, por ejemplo, en DE 199 59 479, col 3, l. 46-53.

Además, la presente invención se relaciona con un proceso para teñir fibras que contienen queratina con al menos un tinte oligomérico según la presente invención, compuestos autooxidables y opcionalmente tintes adicionales.

- 40 El proceso comprende (a) mezclar al menos un compuesto autooxidable, al menos un compuesto revelador, al menos un tinte oligomérico según la presente invención y opcionalmente tintes adicionales y (b) tratar fibras que contienen queratina con la mezcla preparada en el paso (a).

Además, la presente invención se relaciona con un proceso para teñir fibras que contienen queratina con al menos un tinte oligomérico según la presente invención y compuestos diazotizados con recubrimientos, que comprende (a)

tratar fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotizado con recubrimiento, un compuesto de unión, un compuesto revelador opcional, un agente oxidante opcional, un tinte adicional opcional y opcionalmente al menos un tinte oligomérico según la presente invención y (b) ajustar el pH en 6-2 usando un ácido, opcionalmente en presencia de un tinte adicional, opcionalmente con al menos un tinte oligomérico según la presente invención, con la condición de que en al menos en uno de los pasos (a) o (b) se use al menos un tinte oligomérico según la presente invención. El compuesto diazotizado con recubrimiento, el compuesto de unión y el agente oxidante opcional y el compuesto revelador pueden aplicarse en cualquier orden, consecutiva o simultáneamente.

Preferiblemente, el compuesto diazotado con recubrimiento y el compuesto de unión se aplican simultáneamente, en una única composición.

Las "condiciones alcalinas" abarcan un pH de 8-10, preferiblemente 9-10, especialmente 9,5-10, que puede obtenerse aplicando bases, por ejemplo, carbonato de sodio, amoníaco o hidróxido de sodio.

Las bases pueden aplicarse sobre el cabello, los precursores del tinte, el compuesto diazotizado con recubrimiento, el componente de unión soluble en agua o las composiciones de tintura que comprenden los precursores del tinte.

Los ácidos abarcan, por ejemplo, ácido tartárico, ácido cítrico, geles de ácido cítrico y soluciones amortiguadoras apropiadas que opcionalmente contienen tintes ácidos.

La proporción entre la cantidad de la composición de tintura alcalina aplicada en el primer paso y la cantidad de la composición de tintura ácida aplicada en el segundo paso preferiblemente de aproximadamente 1:3-3:1, especialmente aproximadamente 1:1.

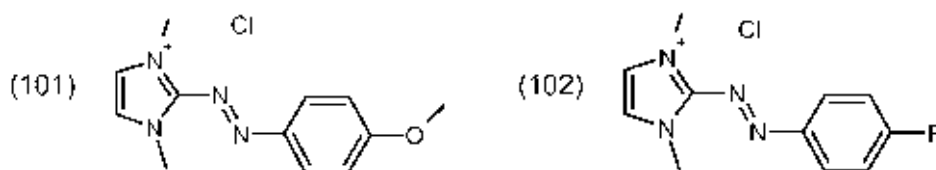
Las composiciones de tintura alcalinas del paso (a) y las composiciones de tintura ácidas del paso (b) se aplican sobre las fibras durante 5-60 minutos a 15-45°C, particularmente durante 5-45 minutos a 20-30°C.

Además, la presente invención se relaciona con un proceso para teñir fibras que contienen queratina con al menos un tinte oligomérico según la presente invención y al menos un tinte ácido.

Los siguientes ejemplos se proveen para ilustrar procesos de tintura de una manera no limitativa. A menos que se especifique lo contrario, las partes y los porcentajes se expresan en peso. Las cantidades de tinte especificadas se expresan con relación al material teñido.

A. Ejemplos de preparación

Los tintes oligoméricos de la invención se preparan haciendo reaccionar bloques de construcción de tintes de fórmula (1) (WO 2004/7083312) o (2) (IP.com Journal (2004), 4 (9), 31):



con los oligómeros de la tabla 1, bajo las condiciones de reacción de la tabla 2.

Tabla 1

Oligómero N°	Especificación
Oligómero 1	Trietilentetramina (AKZO NOBEL), CAS: 112-24-3, cantidad de tetraminas: 97%, extremos livianos: 1%, extremos pesados: 2%, agua: 0,2
Oligómero 2	Tetraetilenpentamina (AKZO NOBEL), CAS: 112-57-2, cantidad de pentaminas: 97%, extremos livianos: 3%, agua: 0,1%

Oligómero 3	Tetraetilenpentamina (Fluka), CAS: 112-57-2, 85% de GC, mezcla técnica con pentaetilenopentamina
Oligómero 4	Pentaetilenhexamina (AKZO NOBEL), CAS: 4067-16-7, cantidad de nitrógeno básico: 31,4%, agua: 0,2%

Los tintes poliméricos se aíslan con los siguientes procedimientos de elaboración.

Procedimiento de elaboración 1

- 5 Después de enfriar a temperatura ambiente y filtrar, se agregan 2,5 eq. de ácido clorhídrico a la mezcla de reacción.

Se agita la suspensión roja durante 20 minutos y se recolecta el precipitado por filtración.

El sólido se lava con 2-propanol y se seca durante la noche en un horno al vacío a 50°C para obtener el producto como un polvo rojo.

Procedimiento de elaboración 2

- 10 La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra.

El solvente se separa del filtrado por evaporación.

El residuo se suspende en 2-propanol y se agita durante 1 día.

Después de la filtración, el producto rojo se seca durante la noche en un horno al vacío a 40°C.

Tabla 2. Condiciones de reacción para los ejemplos A1-A5

Ejemplo	Oligómero N°	Cantidad del oligómero	Tinte N°	Cantidad del tinte	Solvente	T (°C)	Duración	Procedimiento de elaboración	Rendimiento (%)	Color del producto
A1	1	1,37 g	(1)	5 g	200 ml	60	22 h	1	76	rojo
A2	2	1,42 g	(1)	5 g	200 ml de 2-propanol	60	22 h	1	81	rojo
A3	3	0,14 g	(2)	1 g	9 ml de metanol	65	23 h	2	28	rojo
A4	4	1,459	(1)	5 g	200 ml de 2-propanol	60	22 h	1	78	rojo

15

Tabla 3. Datos analíticos para los ejemplos A1-A5

Ejemplo	λ máx (nm)	¹ H RMN (D ₂ O), δ (ppm)
A1	485	7,878(d), 7,322(s), 6,781(d), 4,112-2,596(m)
A2	490	7,909(m), 7,730(m), 7,552(m), 7,343(m), 6,964-6,440(m), 4,182-2,506(m)

A3	487	8,080-7,539(m), 7,463-7,209(m), 7,029-6,477(m), 4,171-2,610(m)
A4	495	8,205-7,543(m), 7,378-7,212(m), 6,924-6,396(m), 4,077-2,656(m)

B. Ejemplos de aplicación

Muestras de cabello

Para los ejemplos de aplicación, se usan los siguientes tipos de cabello:

- 5 - 1 cabello rubio (VIRGIN White Hair, IMHAIR Ltd., via G. Verga 8, 90134 Palermo (Italia)),
- 1 cabello rubio medio (UNA-Europ. nature hair, color rubio medio de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Alemania),
- 1 cabello blanqueado (UNA-Europ. nature hair, color rubio blanqueado de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Alemania).

10 Solución de tintura

Se disuelve 0,1% p/p de uno de los tintes descritos en los ejemplos A1-A4 en una solución de Plantaren (10% p/p de Plantacare 2000P (ID 185971,5)) en agua y se ajusta el pH en 9,5 con una solución de ácido cítrico al 50% o una solución de monoetanolamina.

En algunos ejemplos, se usan solventes o mezclas de solventes diferentes, según se indica en la tabla 4.

15 Procedimiento de tintura

Los cabellos se tiñen según el siguiente procedimiento. La solución de tintura se aplica directamente sobre el cabello seco, se incuba durante 20 minutos a temperatura ambiente y se enjuaga con agua de grifo (a una temperatura de $37\pm 1^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de flujo de 5-6 l/minuto).

20 Luego se presiona el cabello con una toalla de papel y se lo seca durante la noche a temperatura ambiente en una placa de vidrio.

Resistencia al lavado

Para determinar la resistencia al lavado, se tiñen dos conjuntos de mechones de cabello bajo condiciones idénticas.

25 Un conjunto de mechones teñidos se lava con un champú comercial (GOLDWELL definition Color & Highlights, champú acondicionador del color), con aproximadamente 0,5 g de champú para cada cabello, bajo agua de grifo (a una temperatura de $37\pm 1^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de flujo de 5-6 l/minuto).

Se enjuagan los mechones con agua corriente, se los presiona con una toalla de papel, se los peina y se los seca con un secador de pelo o a temperatura ambiente.

Este procedimiento se repite 10 veces.

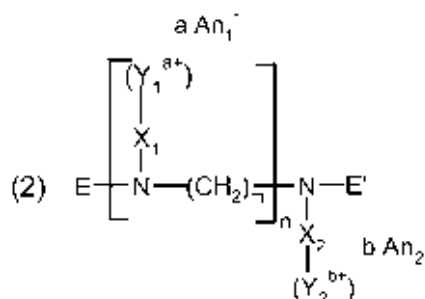
30 Se evalúa la pérdida de color del conjunto de mechones lavados en comparación con un conjunto de mechones sin lavar usando una escala de grises, véase Industrial Organic Pigments, Herbst & Hunger, 2ª edición, p. 61, N° 10: DIN 54 001-8-1982, Herstellung and Bewertung der Änderung der Farbe, ISO 105-A02-1993.

Tabla 4. Resultados de la aplicación de los ejemplos B1-B4

Ejemplo	Tinte	Solvente	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	Resistencia al lavado
B1	A1	Solución de tintura	rubio	rojo	buena	bueno	4
			rubio medio	rojo	buena	bueno	4-5
			blanqueado	rojo	buena	bueno	3
B2	A2	Solución de tintura	rubio	rojo	buena	bueno	4
			rubio medio	rojo	buena	bueno	4-5
			blanqueado	rojo	buena	bueno	4
B3	A3	Solución de tintura	rubio	rojo	buena	bueno	4
			rubio medio	rojo	buena	bueno	4
			blanqueado	rojo	buena	bueno	4
B4	A4	Solución de tintura	rubio	rojo	buena	bueno	4
			rubio medio	rojo	buena	bueno	4-5
			blanqueado	rojo	buena	bueno	4

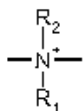
REIVINDICACIONES

1. Un tinte oligomérico catiónico de la siguiente fórmula:

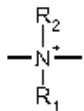


donde

- 5 X₁ y X₂, son independientemente un grupo conector seleccionado entre C₁-C₃₀alquileo, C₂-C₁₂alquilenilo, C₅-C₁₀arileno, C₅-C₁₀cicloalquileo o C₁-C₁₀alquileo (C₅-C₁₀arileno), que puede estar interrumpido o terminado en uno o ambos extremos con una o más de las siguientes unidades: -O-, -S-, -N=, -N(R₁)-, S(O)-, -SO₂-, -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)-,



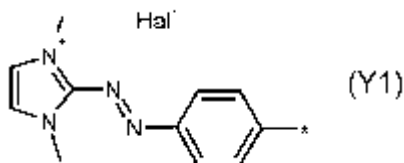
- 10 -CON(R₁)-, -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-, -C(S)R₁- o un radical bivalente (hetero)cíclico opcionalmente sustituido, saturado o insaturado, fusionado o no fusionado, aromático o no aromático, que opcionalmente comprende al menos un heteroátomo, -O-, -S-, -N(R₁)-, -S(O)-, SO₂-, -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-,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



- 15 -C(O)N(R₁)-, S(O)₂N(R₁)-, -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-, -C(S)R₁-, un radical bivalente aromático o no aromático, condensado o no, saturado o insaturado, que opcionalmente comprende al menos un heteroátomo, que está opcionalmente sustituido con C₁-C₃₀alquilo, C₁-C₃₀alcóxilo, C₂-C₁₂alquénilo, C₅-C₁₀arilo, C₅-C₁cicloalquilo, C₁-C₁₀alquilo (C₅-C₁₀arileno), halógeno, hidroxilo, E, E' o un enlace directo;

R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, un radical monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido, no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, C₁-C₁₄alquilo, C₁-C₁₄hidroxialquilo, C₁-C₁₄aminoalquilo, C₂-C₁₂alquienilo, C₆-C₁₀arilo, C₆-C₁₀aril-C₁-C₁₀alquilo o C₅-C₁₀alquilo (C₅-C₁₀arilo),

Y_1 e Y_2 son un radical de la siguiente fórmula:



donde

Hal es un anión halógeno;

An₁ y An₂ son independientemente un anión;

E y E' son hidrógeno, X₁Y₁^{a+}, X₂Y₂^{b+} o un radical heterocíclico que contiene nitrógeno;

a y b son independientemente entre 1 y 3;

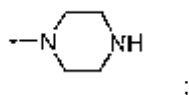
m es 2 ó 3; y

5 n es entre 3 y 6;

donde al menos 90% de las moléculas de poliamina se seleccionan entre tetraminas, pentaminas y hexaminas.

2. El tinte según la reivindicación 1, donde en la fórmula (2)

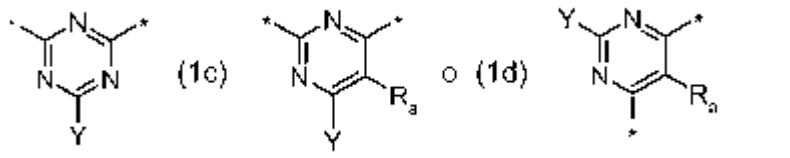
E y E' son hidrógeno, X₁Y₁^{a+}, X₂Y₂^{b+} o un radical de fórmula (2a)



10 n es entre 3 y 6;

X₁ y X₂ son independientemente un radical bivalente de fórmula (2b) -(T)_t(Z)_z, donde T es C₂-C₃alquileo-, -C(O)-, -C(O)-CH₂- o -(SO)₂-C₂₋₆alquileo-;

Z es un birradical de fórmula (1b)



15 R_a es cloro, flúor, metilo o SO₂CH₃;

Y es R_a, E o E';

a y b son independientemente 1, 2 ó 3;

t y z son independientemente 0 ó 1; e

Y₁ e Y₂ son como se los define en la reivindicación 1.

20 3. El tinte según la reivindicación 3 ó 4, donde t y z son 0.

4. Una composición cosmética que comprende al menos un tinte según la reivindicación 1.

5. Una composición según la reivindicación 4, que también comprende al menos un tinte directo y/o un agente oxidante.

6. La composición según la reivindicación 4 ó 5, que es un champú, un acondicionador, un gel o una emulsión.

25 7. Un método para teñir material orgánico, que comprende tratar el material orgánico con al menos un tinte según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o una composición según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.

8. Un método según la reivindicación 7, que comprende tratar el material orgánico con al menos un tinte según la reivindicación 1, un agente oxidante y opcionalmente un tinte directo adicional.

9. Un método según la reivindicación 7 u 8, que comprende tratar el material orgánico con al menos un tinte según la reivindicación 1 y al menos un tinte oxidativo o tratar el material orgánico con un tinte según la reivindicación 1 y al menos un tinte oxidativo y un agente oxidante.

5 10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el material orgánico se selecciona entre fibras que contienen queratina.

11. Un método según la reivindicación 10, donde las fibras que contienen queratina son cabello humano.