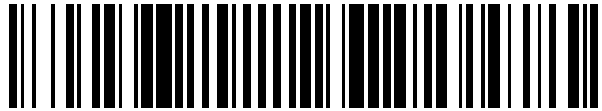


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 575**

51 Int. Cl.:

C09B 11/04 (2006.01)

C09B 49/12 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2006 E 06793845 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1940964**

54 Título: **Tintes de triarilmetano**

30 Prioridad:

06.10.2005 EP 05109292

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

06.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CREMER, CHRISTIAN y
WALLQUIST, OLOF**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 402 575 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 de triarilmetano

5 La presente invención se refiere a nuevos tintes de triarilmetano, composiciones de los mismos, a procedimientos para su preparación y a su utilización para la tinción de materiales orgánicos, tales como fibras de queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, especialmente fibras que contienen queratina, algodón o nailon, y preferiblemente cabello, más preferiblemente cabello humano.

Se sabe, por ejemplo, de WO 95/01772 que se pueden utilizar tintes catiónicos para la tinción de material orgánico, por ejemplo queratina, seda, celulosa o derivados de celulosa, y también fibras sintéticas, por ejemplo poliamidas. Los tintes catiónicos exhiben tonos muy brillantes. Una desventaja es su solidez al lavado insatisfactoria.

10 WO 03/099242 divulga composiciones para teñir fibras de queratina que contienen tintes que tienen grupos diol o disulfuro. La referencia también divulga agentes cosméticos que contienen la proteína enzimática específica disulfuro isomerasa.

El problema técnico es proporcionar tintes que se distingan por una tinción profunda que tengan buenas propiedades de solidez con respecto al lavado, la luz, el lavado con champú y el frotamiento.

15 Según esto, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (1) $D_1-(Z_1)_r-Y_1-S-A$, en la que

A es hidrógeno; un radical de fórmula (1b) $*-S-Y_2-(Z_2)_r-D_2$; o un radical de fórmula (1c) $*-S-Y_3$

Y_1 e Y_2 independientemente entre sí son alquileo C_1-C_{10} no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, interrumpido o no interrumpido; cicloalquileo C_5-C_{10} ; arileno C_5-C_{10} ; o -arilen(C_5-C_{10})-(alquileo C_1-C_{10});

20 Y_3 es un alquilo C_1-C_{10} no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, interrumpido o no interrumpido; cicloalquilo C_5-C_{10} ; arilo C_5-C_{10} ; o aril(C_5-C_{10})-(alquilo C_1-C_{10});

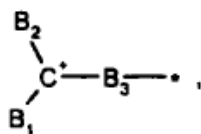
Z_1 y Z_2 independientemente entre sí son

-CO-; $*-CH_2-CO-NH-^{**}$; o $^{*}-(CH_2)_3-N^{+}(CH_3)(CH_3)-^{**}$; o $^{**}-(CO)-O-^{*}$; en donde

el asterisco * indica la conexión a D_1 y/o D_2 ;

el asterisco ** indica la conexión a Y_1 y/o Y_2 ;

25 D_1 y D_2 independientemente entre sí son hidrógeno; o el residuo de un tinte orgánico seleccionado del radical de fórmula (1f)



en la que

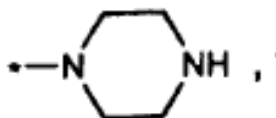
30 B_1 y B_2 , independientemente entre sí, son arilo C_6-C_{10} ; o un compuesto heterocíclico de 5-7 miembros, que puede estar sustituido con alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o con el radical $-NR_6R_7$ o $-OR_6$;

B_3 es arileno C_6-C_{10} , o un radical bivalente de un compuesto heterocíclico de 5-7 miembros, que puede estar sustituido con alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o con el radical $-NR_6R_7$ o $-OR_6$;

35 R_6 y R_7 independientemente entre sí son hidrógeno; o alquilo C_1-C_{12} , que puede estar sustituido con hidroxilo o arilo C_6-C_{10} ; o

R_6 y R_7 junto con el átomo de nitrógeno de conexión forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros; o

R₆ y R₇ junto con el átomo de nitrógeno de conexión forman un anillo de piperidina de fórmula (1p)



en la que

el asterisco(*) se dirige a B₃, respectivamente;

5 en donde uno de D₁ y D₂ no es hidrógeno; y

r es 0 o 1.

El alquilo C₁-C₁₂ 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.

10 El alquileo C₁-C₁₂ es, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, terc-butileno, n-pentileno, 2-pentileno, 3-pentileno o 2,2'-dimetilpropileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilbutileno, 2-etilhexileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno.

15 El alquileo puede ser de cadena lineal, ramificado o, de alquileo C₅ en adelante, monocíclico o policíclico, y puede estar interrumpido por heteroátomos, tales como O, S, -CO-, N, NH, NR₅₄, -OCO-, -CO(OR₄)-, -CONR₄-, -(R₅)NC(O)-; por ejemplo el alquileo C₁-C₁₀ puede ser un residuo tal como: -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, CH₂CH₂-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-CH(N(CH₃)₂)-CH₂-CH₂-, CH₂-NH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃-CH₂CH₂-, -CO-CH₂-, -CH₂CO-, -CH₂CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONH-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONCH₃-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, -CH₂-CH₂-NHCO-CH₂-, -CH₂CH₂-CONH-CH₂- o -CH₂-CONH-CH₂CH₂-.

20 El cicloalquileo C₅-C₁₀ es, por ejemplo, ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno, ciclónonileno o ciclodecileno.

El arileno C₅-C₁₀ es, por ejemplo, fenileno o naftileno.

El aril-alquileo es, por ejemplo, aril(C₅-C₁₀)-alquileo(C₁-C₁₀).

El alquil-arileno es, por ejemplo, alquil(C₁-C₁₀)-arileno(C₅-C₁₀).

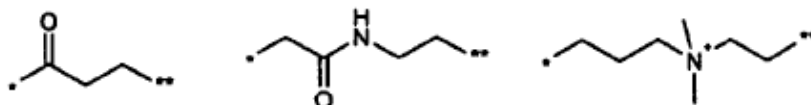
25 Se prefieren compuestos de fórmula (1) en la que

Y₁ e Y₂ independientemente entre sí son cicloalquileo C₅-C₁₀; o alquileo C₁-C₁₀; y más preferiblemente en la que

Y₁ e Y₂ son alquileo C₁-C₅.

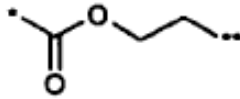
Los más preferidos son los compuestos de fórmula (1), en la que

Y₁ y Z₁ y/o Y₂ y Z₂ forman juntos un radical bivalente seleccionado de



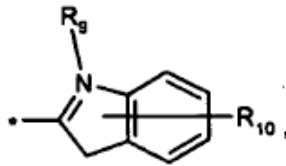
30

y



Preferiblemente, en la fórmula (1)

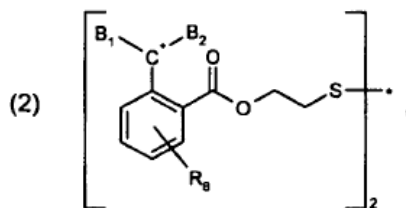
- 5 B₁ y B₂, independientemente entre sí, son fenilo o naftilo, que pueden estar sustituidos con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o con el radical -NR₆R₇ o -OR₆; o un radical heterocíclico de fórmula



en la que

- R₉ y R₁₀, independientemente entre sí, son alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; fenilo; hidroxilo; halógeno; ácido sulfónico; carboxilato; -NR₆R₇ o -OR₆; y
- 10 R₆ y R₇ se definen como en la fórmula (1).
- Los más preferidos son los compuestos de fórmula (1), en la que
- A es un radical de fórmula (1b); y especialmente compuestos de fórmula (1), en la que
- D₁ es idéntico a D₂;
- Y₁ es idéntico a Y₂;
- 15 Z₁ es idéntico a Z₂; y
- r es 0 o 1.

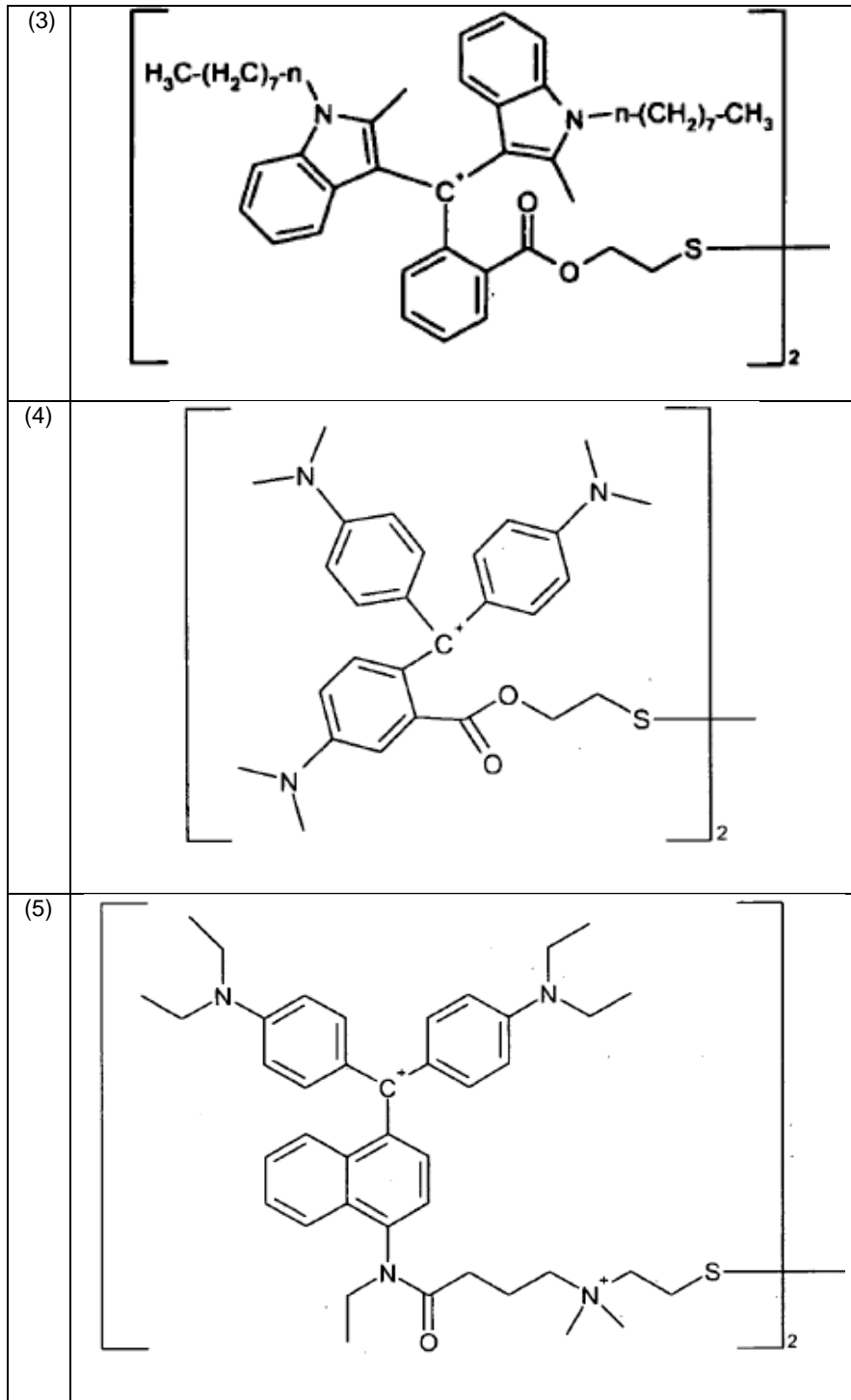
Los compuestos más preferidos corresponden a la fórmula



en la que

- 20 R₈ es alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o el radical -NR₆R₇ o -OR₆; y
- R₆, R₇, B₁ y B₂ se definen como en la fórmula (1).

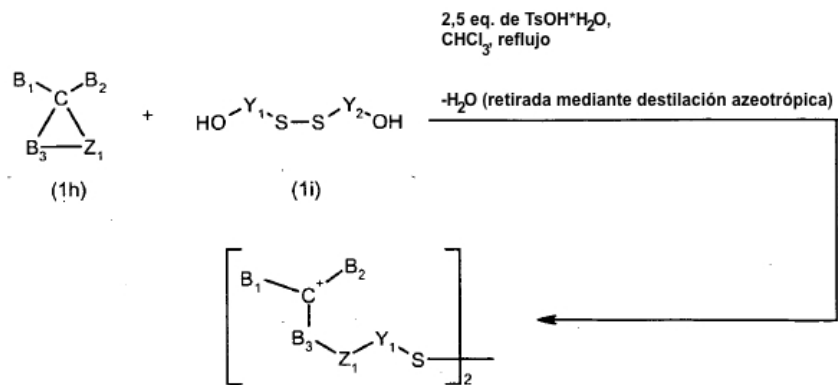
Ejemplos para los compuestos según la presente invención se listan en la Tabla 1 a continuación:



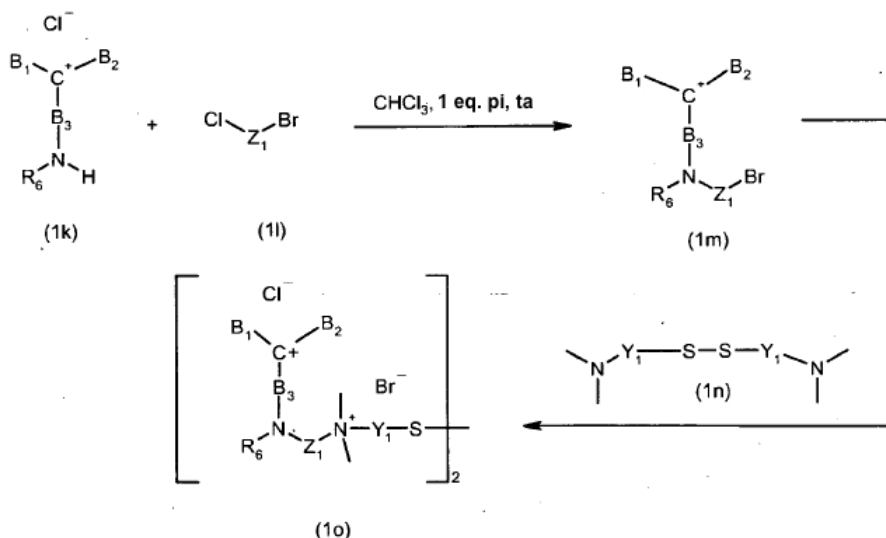
Los tintes según la presente invención pueden existir como hidratos o solvatos.

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

- 5 Generalmente, el procedimiento comprende hacer reaccionar 2 equivalentes del compuesto de lactona (1h) con 2 equivalentes del tialcohol de fórmula (1) según el siguiente esquema de reacción:



Un procedimiento alternativo comprende hacer reaccionar el compuesto (1k) con el compuesto (1l) hasta el producto intermedio (1m) para dar el compuesto (1o) haciendo reaccionar con el compuesto (1n) según el siguiente esquema de reacción:



5

La relación de lactona/tioalcohol es de 1:1 a 10:1, preferiblemente 2:1.

La reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de un ácido como ácido toluenosulfónico, ácido sulfúrico o intercambiadores de iones ácidos.

El agua de reacción se puede eliminar mediante

10

- a) destilación azeotrópica o
- b) agentes que se unen a agua como ácido sulfúrico o tamices moleculares.

Se pueden utilizar todos los disolventes que formen un azeótropo con agua, como cloroformo, tolueno, etc.

Si el compuesto de triarilmetano se introduce como lactona se requiere un exceso de ácido.

15

Alternativamente, la lactona se puede transformar en el ácido en una primera etapa y posteriormente esterificarse con el tioalcohol con una cantidad catalítica de ácido.

Los tintes 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. Las tinciones obtenidas se distinguen por su intensidad de tono y sus buenas propiedades de solidez, por ejemplo al lavado, solidez a la luz, el lavado con champú y el frotamiento. Las estabildades, en particular la estabilidad al almacenamiento, de

los tintes y los tintes en las formulaciones según la invención son excelentes.

Generalmente, los agentes para teñir el cabello de base sintética se pueden clasificar en tres grupos:

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

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

10 Por lo tanto, los tintes de fórmula (1) de la presente invención se pueden combinar con tintes de la misma u otras clases de tintes, especialmente con tintes directos, tintes de oxidación; combinaciones precursoras de tinte de un compuesto acoplador así como un compuesto diazotizado, o un compuesto diazotizado protegido; y/o tintes reactivos catiónicos.

Los tintes directos son de origen natural o se pueden preparar sintéticamente. No están cargados, o son catiónicos o aniónicos, tales como tintes ácidos.

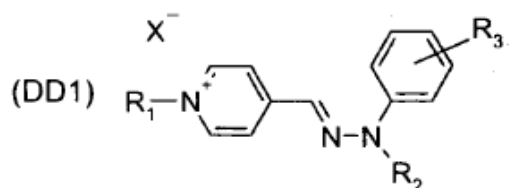
Los tintes de fórmula (1) se pueden utilizar en combinación con al menos un único tinte directo diferente de los tintes de fórmula (1).

15 Los tintes directos no requieren adición de un agente oxidante para desarrollar su efecto de tinción. Según esto, los resultados de la tinción son menos permanentes que los obtenidos con composiciones de tinción permanente. Por lo tanto, los tintes directos se utilizan preferiblemente para tinciones de cabello semipermanentes.

20 Ejemplos de tintes directos se describen 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, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por La comisión Europea, obtenible en forma de disquete de Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

25 Tintes directos más preferidos que son útiles para la combinación con al menos un único tinte de fórmula (1), especialmente para la tinción semipermanente, son: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidroxiethylaminoanisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxiethyl-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxiethylpicrámico, 2,6-diamino-3-((piridin-3-il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilaminilina, 3-metilamino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamino-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetrahydroquinoxalina, hidrocloreto de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxiethylamino)-2-nitrobenceno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxiethyl)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxiethylaminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxiethylpropilamino-3-nitrofenol, morfolinomatosulfato de hidroxiantrilaminopropilmetilo, 4-nitrofenil-aminoetilurea, 6-nitro-p-toluidina, Acid Blue 62, Acid Blue 9, Acid Red 35, Acid Red 87 (eosina), Acid Violet 43, Acid Yellow 1, Basic Blue 3, Basic Blue 6, Basic Blue 7, Basic Blue 9, Basic Blue 12, Basic Blue 26, Basic Blue 99, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Red 2, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Yellow 9, Disperse Blue 3, Disperse Orange 3, Disperse Red 17, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Fast Green FCF, HC Blue 2, HC Blue 7, HC Blue 8, HC Blue 12, HC Orange 1, HC Orange 2, HC Red 1, HC Red 10-11, HC Red 13, HC Red 16, HC Red 3, HC Red BN, HC Red 7, HC Violet 1, HC Violet 2, HC Yellow 2, HC Yellow 5, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 7, HC Yellow 9, HC Yellow 12, HC Red 8, hidroxiethyl-2-nitro-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxiethyl)-2-nitro-p-fenilendiamina, HC Violet BS, ácido picrámico, Solvent Green 7.

40 Por otra parte, los tintes de fórmula (1) se pueden combinar con al menos un tinte azoico catiónico, por ejemplo los compuestos divulgados en GB-A-2 319 776 así como los tintes de oxazina descritos en DE-A-299 12 327 y mezclas de los mismos con otros tintes directos mencionados en la presente memoria, y aún más preferiblemente con tintes catiónicos tales como Basic Yellow 87, Basic Orange 31 o Basic Red 51, o con tintes catiónicos como los descritos en WO 01/66646, especialmente el ejemplo 4, o con tintes catiónicos como los descritos en WO 02/31056, especialmente el ejemplo 6 (compuesto de fórmula 106); o el tinte catiónico de fórmula (3) que se describe en EP-A-714.954, o con un tinte catiónico amarillo de fórmula



en la que

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

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

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

R₁ es metilo; R₂ es bencilo; R₃ es hidrógeno; y X⁻ es un anión; o en la que

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

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

10 Por otra parte, los tintes catiónicos de nitroanilina y antraquinona son útiles para una combinación con un tinte de fórmula (1), por ejemplo los tintes que se describen en las siguientes memorias descriptivas de patente: US-5 298 029, especialmente en col. 2, l. 33 a col. 5, l. 38; US-5 360 930, especialmente en col. 2, l. 38 a col. 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente en col. 2, l. 30 a col. 5, l. 38; US-5 256 823, especialmente en col. 4, l. 23 a col. 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente en col. 4, l. 24 a col. 5, l. 16; EP-A-818 193, especialmente en p. 2, l. 40 a p. 3, l. 26; US-5 486 629, especialmente en col. 2, l. 34 a la 5, l. 29; y EP-A-758 547, especialmente en p. 7, l. 48 a p. 8, l. 19.

15 Los tintes de fórmula (1) también se pueden combinar con tintes ácidos, por ejemplo los tintes que se conocen a partir de los nombres internacionales (Color Index), o nombres comerciales.

20 Tintes ácidos preferidos que son útiles para la combinación con un tinte de fórmula (1) se describen en la Patente de EE. UU. 6.248.314. Incluyen Red Color N° 120, Yellow Color N° 4, Yellow Color N° 5, Red Color N° 201, Red Color N° 227, Orange Color N° 205, Brown Color N° 201, Red Color N° 502, Red Color N° 503, Red Color N° 504, Red Color N° 506, Orange Color N° 402, Yellow Color N° 402, Yellow Color N° 406, Yellow Color N° 407, Red Color N° 213, Red Color N° 214, Red Color N° 3, Red Color N° 104, Red Color N° 105(1), Red Color N° 106, Green Color N° 2, Green Color N° 3, Orange Color N° 207, Yellow Color N° 202(1), Yellow Color N° 202(2), Blue Color N° 202, Blue Color N° 203, Blue Color N° 205, Blue Color N° 2, Yellow Color N° 203, Blue Color N° 201, Green Color N° 201, Blue Color N° 1, Red Color N° 230(1), Red Color N° 231, Red Color N° 232, Green Color N° 204, Green Color N° 205, Red Color N° 25 401, Yellow Color N° 403(1), Green Color N° 401, Green Color N° 402, Black Color N° 401 y Purple Color N° 401, especialmente Black Color N° 401, Purple Color 401, Orange Color N° 205.

Estos tintes ácidos se pueden utilizar bien como un solo componente o cualquier combinación de los mismos.

30 Se conocen composiciones de tinte capilar que comprenden un tinte ácido. Se describen, por ejemplo, en "Dermatology", editado por y 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. 253 y 254.

Las composiciones de tinte capilar que comprenden un tinte ácido tienen un pH de 2-6, preferiblemente 2-5, más preferiblemente 2,5-4,0.

Los tintes de fórmula (1) según la presente invención se pueden utilizar fácilmente en combinación con tintes ácidos y/o adyuvantes, por ejemplo

- 35 - tintes ácidos y un carbonato de alquileo, según se describe en la patente de EE. UU. 6.248.314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;
- composiciones de tinte capilar ácidas que comprenden diversos tipos de disolventes orgánicos representados por el alcohol bencílico como un disolvente penetrante que tienen buena capacidad de penetración en el cabello, según se describe en las Solicitudes de Patente Japonesa Abiertas a Consulta por el Público n°

210023/1986 y 101841/1995;

- composiciones de tinte capilar ácidas con un polímero soluble en agua o similares para prevenir la caída de la composición de tinte capilar, como las descritas, por ejemplo, en las Solicitudes de Patente Japonesa Abiertas a Consulta por el Público nº 87450/1998, 255540/1997 y 245348/1996;
- 5 - composiciones de tinte capilar ácidas con un polímero soluble en agua de alcoholes aromáticos, carbonatos de alquileño inferior o similares, como las descritas en la Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Consulta por el Público nº 53970/1998 y la Invención de Patente Japonesa nº 23911/1973.

10 Los tintes de fórmula (1) también se pueden combinar con tintes no cargados, por ejemplo seleccionados del grupo de las nitroanilinas, las nitrofenilendiaminas, los nitroaminofenoles, las antraquinonas, los indofenoles, las fenacinas, las fenotiacinas, las bispirazolonas, los azaderivados de bispirazol y los metinos.

Por otra parte, los tintes de fórmula (1) también se pueden utilizar con sistemas de tintes de oxidación.

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

Tintes de oxidación adecuados se describen, por ejemplo, en

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

20 Compuestos reveladores preferidos son, por ejemplo, aminas aromáticas primarias, que están sustituidas en la posición para u orto con un residuo hidroxilo o amino sustituido o no sustituido, o derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, o aldehídos insaturados como los descritos en DE 19 717 224, especialmente en p. 2, l. 50 a l. 66 y en p. 3 l. 8 a l. 12, o compuestos reveladores catiónicos como los descritos en WO 00/43367, especialmente en p., 2 l. 27 a p. 8, l. 24, en particular en p. 9, l. 22 a p. 11, l. 6.

25 Por otra parte, se pueden utilizar compuestos reveladores en su forma de sal de adición de ácido compatible fisiológica, tal como hidrocloreto o sulfato. Los compuestos reveladores que tienen radicales OH aromáticos también son adecuados en su forma de sal junto con una base, tales como fenolatos de metales alcalinos.

Compuestos reveladores preferidos se divulgan en DE 19959479, p. 2, l. 8 - 29.

30 Compuestos reveladores más preferidos son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m- o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxi-etilaminoanisol, hidroxietil-3,4-metilendioxianilina, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dietoxi-3,5-diamino-piridina, hidrocloreto de hidroxipropilbis-(N-hidroxietil-p-fenilendiamina), sulfato de hidroxietil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metilfenol, sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H-pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina o sulfato de 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina.

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

40 Los tintes de fórmula (1) también se pueden utilizar junto con aldehídos insaturados según se divulga en DE 19 717 224 (p. 2, l. 50 a l. 66 y en p. 3 l. 8 a l. 12), que se pueden utilizar como tintes directos o, alternativamente, junto con precursores de tintes de oxidación.

También preferidos para una combinación con un tinte de fórmula (1) son los siguientes precursores de tintes de oxidación:

- la combinación de revelador/acoplador 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para obtener tonos rojos;
- p-toluidiamina y 4-amino-2-hidroxitolueno para obtener tonos azul-violeta;
- 45 - p-toluidiamina y 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para obtener tonos azules;

- p-toluendiamina y 2,4-diamino-fenoxietinol para obtener tonos azules;
 - metil-4-aminofenol y 4-amino-2-hidroxitolueno para obtener tonos naranja;
 - p-toluendiamina y resorcina para obtener tonos pardos-verdes;
 - p-toluendiamina y 1-naftol para obtener tonos azul-violeta, o
- 5 - p-toluendiamina y 2-metilresorcina para obtener tonos pardos-dorados.

Por otra parte, se pueden utilizar compuestos autooxidables en combinación con los tintes de fórmula (1).

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

- 10 Los compuestos autooxidables son, por ejemplo, benceno, indol o indolina, especialmente derivados de 5,6-dihidroxiindol o 5,6-dihidroxiindolina como los descritos en WO 99/20234, especialmente en p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15, o en WO 00/28957 en p. 2, tercer párrafo.

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

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

- 20 Los tintes de fórmula (1) también se pueden utilizar en combinación con tintes presentes en la naturaleza, tales como rojo alheña, alheña neutra, negro alheña, capullo de camomila, sándalo, té negro, corteza de Rhamnus frangula, salvia, madera de campeche, raíz de rubia, catechu, sedre y raíz de alcanet. Tales tinciones se describen, por ejemplo, en EP-A-404 868, especialmente en p. 3, l. 55 a p. 4, l. 9.

- 25 Por otra parte, los tintes de fórmula (1) también se pueden utilizar en combinación con compuestos diazotizados protegidos.

Compuestos diazotizados adecuados son, por ejemplo, los compuestos de fórmulas (1) - (4) en WO 2004/019897 (páginas puente 1 y 2) y los correspondientes componentes de acoplamiento solubles en agua (I) - (IV) que se divulgan en la misma referencia.

- 30 Tintes o combinaciones de tintes preferidos adicionales que son útiles para la combinación con un tinte de fórmula (1) según la presente invención se describen en

(DC-01): WO 95/01772, en donde se divulgan mezclas de al menos dos tintes catiónicos, especialmente p. 2, l. 7 a p. 4, l. 1, preferiblemente p. 4, l. 35 a p. 8, l. 21; formulaciones p. 11, último § - p. 28, l. 19;

- 35 (DC-02): US 6.843.256, en donde se divulgan tintes catiónicos, especialmente los compuestos de fórmulas (1), (2), (3) y (4) (col. 1, l. 27 - col. 3, l. 20, y preferiblemente los compuestos que se preparan en los ejemplos 1 a 4 (col. 10, l. 42 a col. 13, l. 37; formulaciones col. 13, l. 38 a col. 15, l. 8;

(DC-03): EP 970 685, en donde se describen tintes directos, especialmente p. 2, l. 44 a p. 9, l. 56 y preferiblemente p. 9, l. 58 a p. 48, l. 12; procedimientos para la tinción de fibras que contienen queratina, especialmente p. 50, l. 15 a 43; formulaciones p. 50, l. 46 a p. 51, l. 40;

- 40 (DC-04): DE-A-19 713 698, en donde se describen tintes directos, especialmente p. 2, l. 61 a p. 3, l. 43; formulaciones p. 5, l. 26 a 60;

(DC-05): US 6.368.360, en donde se divulgan tintes directos (col. 4, l. 1 a col. 6, l. 31) y agentes oxidantes (col. 6, l. 37 -39); formulaciones col. 7, l. 47 a col. 9, l. 4;

(DC-06): EP 1 166 752, en donde se divulgan tintes catiónicos (p. 3, l. 22 - p. 4, l. 15) y absorbentes UV aniónicos (p. 4, l. 27 - 30); formulaciones p. 7, l. 50 - p. 9, l. 56;

- (DC-07): EP 998,908, en donde se divulgan tinciones por oxidación que comprenden un tinte directo catiónico y pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 - p. 4, l. 1); formulaciones de tinción p. 47, l. 25 a p. 50, l. 29;
- (DC-08): FR-2788432, en donde se divulgan combinaciones de tintes catiónicos con Arianors, especialmente p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23, más especialmente p. 51 a 52, lo más especialmente Basic Brown 17, Basic Brown 16, Basic Red 76 y Basic Red 118, y/o al menos un Basic Yellow 57, y/o al menos un Basic Blue 99; o combinaciones de Arianors y/o tintes oxidativos, especialmente p. 2, l. 16 a p. 3, l. 16; formulaciones de tinción en p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23;
- (DC-09): DE-A-19 713 698, en donde se divulgan las combinaciones de tintes directos y la fijación ondulada permanente que comprende un agente de oxidación, un tinte de oxidación y un tinte directo; especialmente p. 4, l. 65 a p. 5, l. 59;
- (DC-10): EP 850 638, en donde se divulgan compuestos reveladores y agentes oxidantes; especialmente p. 2, l. 27 a p. 7, l. 46 y preferiblemente p. 7, l. 20 a p. 9, l. 26; formulaciones de tinción p. 2, l. 3-12 y l. 30 a p. 14, y p. 28, l. 35 - p. 30, l. 20; preferiblemente p. 30, l. 25 - p. 32, l. 30;
- (DC-11): US 6.190.421 en donde se divulgan mezclas extemporáneas de una composición (A) que contiene uno o más precursores de tinte de oxidación y opcionalmente uno o más acopladores, de una composición (B), en forma de polvo, que contiene uno o más tintes directos (col. 5, l. 40 - col. 7, l. 14), opcionalmente dispersados en un excipiente pulverulento orgánico y/o un excipiente pulverulento mineral, y una composición (C) que contiene uno o más agentes oxidantes; formulaciones col. 8, l. 60 - col. 9, l. 56;
- (DC-12): US 6.228.129, en donde se divulga una composición lista para usar que comprende al menos una base de oxidación, al menos un tinte directo catiónico y al menos una enzima del tipo 2-electrón oxidorreductasa en presencia de al menos un donante para dicha enzima; especialmente col. 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulaciones de tinción en col. 2, l. 16 a col. 25, l. 55, un dispositivo de tinción de varios compartimentos se describe en col. 26, l. 13 - 24;
- (DC-13): WO 99/20235, en donde se describen composiciones de al menos un tinte catiónico y al menos un tinte de benceno nitrado con tintes directos catiónicos y tintes directos de nitrobenzeno; en p. 2, l. 1 a p. 7, l. 9, y p. 39, l. 1 a p. 40 l. 11, preferiblemente p. 8, l. 12 a p. 25 l. 6, p. 26, l. 7 a p. 30, l. 15; p. 1, l. 25 a p. 8, l. 5, p. 30, l. 17 a p. 34 l. 25, p. 8, l. 12 a p. 25 l. 6, p. 35, l. 21 a 27, especialmente en p. 36, l. 1 a p. 37;
- (DC-14): WO 99/20234, en donde se describen composiciones que comprenden al menos un tinte catiónico directo y al menos un tinte autooxidable, especialmente derivados de benceno, indol e indolina, preferiblemente tintes directos en p. 2, l. 19 a p. 26, l. 4, y tintes autooxidables se divulgan especialmente en p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15; formulaciones de tinción especialmente en p. 34, l. 5 a p. 35, l. 18;
- (DC-15): EP 850 636, en donde se divulgan composiciones de tinción por oxidación que comprenden al menos un tinte directo y al menos un derivado de meta-aminofenol como componente acoplador y al menos un compuesto revelador y un agente oxidante, especialmente p. 5, l. 41 a p. 7, l. 52, formulaciones de tinción p. 19, l. 50 - p. 22, l. 12;
- (DC-16): EP-A-850 637, en donde se divulgan composiciones de tinción por oxidación que comprenden al menos una base de oxidación seleccionada de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido de las mismas, al menos un acoplador seleccionado de nieta-difenoles, y las sales de adición de ácido de los mismos, al menos un tinte directo catiónico, y al menos un agente oxidante, especialmente p. 6, l. 50 a p. 8, l. 44; formulaciones de tinción p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;
- (DC-17): WO 99/48856, en donde se divulgan composiciones de tinción por oxidación que comprenden acopladores catiónicos, especialmente p. 9, l. 16 - p. 13, l. 8, y p. 11, l. 20 - p. 12, l. 13; formulaciones de tinción p. 36, l. 7 - p. 39, l. 24;
- (DC-18): DE 197 172 24, en donde se divulgan agentes de tinción que comprenden aldehídos insaturados y compuestos acopladores y compuestos con grupos amino primario y secundarios, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, aminoácidos, oligopéptidos, compuestos hidroxilados aromáticos y/o al menos un compuesto activo para CH, p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; formulaciones de tinción p. 8, l. 25 - p. 9, l. 61.
- En las combinaciones de tinte divulgadas en las referencias (DC-01 - DC-18) anteriores, los tintes de fórmula (1) según la presente invención se pueden añadir a las combinaciones de tintes o las formulaciones de tinción o se pueden reemplazar por al menos un tinte de fórmula (1).
- La presente invención también se refiere a formulaciones, que se utilizan para la tinción de materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y lo más preferiblemente cabello humano, que comprenden al menos un tinte de fórmula (1).

Preferiblemente, los tintes de fórmula (1) se incorporan en la composición para tratar material orgánico, preferiblemente para la tinción en cantidades de 0,001 - 5% en peso (posteriormente indicado en la presente memoria simplemente por "%"), particularmente 0,005 - 4%, más particularmente 0,2 - 3%, basado en el peso total de la composición.

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

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

Normalmente, las composiciones de tinción se aplican a la fibra que contiene queratina en una cantidad de 50 a 100 g.

- 10 Las formas preferidas de las formulaciones son composiciones listas para usar o dispositivos o estuches de tinción de varios compartimentos o cualquiera de los sistemas de empaquetado de varios compartimentos con compartimentos como los descritos, por ejemplo, en US 6.190.421, col 2, l. 16 a 31.

El valor del pH de las composiciones de tinción listas para utilizar es habitualmente de 2 a 11, preferiblemente de 5 a 10.

- 15 Preferiblemente, las composiciones de tinción, que no son estables a la reducción, se preparan con composiciones libres de agentes de oxidación justo antes del procedimiento de tinción.

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

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

- 25 Formulaciones cosméticas para el cuidado del cabello adecuadas son preparaciones para el tratamiento del cabello, p. ej. preparaciones para el lavado del cabello en forma de champú y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, p. ej. preparaciones de pretratamiento o productos sin aclarado tales como aerosoles, cremas, geles, lociones, mousses y aceites, tónicos capilares, cremas de marcado, geles de marcado, pomadas, enjuagues capilares, paquetes de tratamiento, tratamientos capilares intensivos, preparaciones para estructurar el cabello, p. ej. preparaciones para ondular el cabello para ondas permanentes (onda caliente, onda suave, onda fría), preparaciones alisadoras del cabello, preparaciones líquidas modeladoras del cabello, espumas capilares, aerosoles capilares, preparaciones blanqueadoras, p. ej. soluciones de peróxido de hidrógeno, champús aclaradores, cremas blanqueadoras, polvos blanqueadores, pastas o aceites blanqueadores, colorantes capilares temporales, semipermanentes o permanentes, preparaciones que contienen tintes autooxidantes o colorantes capilares naturales, tales como alheña o camomila.

- 35 Para la utilización en cabello humano, las composiciones de tinción de la presente invención se pueden incorporar habitualmente en un vehículo cosmético acuoso. Vehículos cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo, emulsiones de agua/aceite, aceite/agua, aceite/agua/aceite, agua/aceite/agua o PIT y todos los tipos de microemulsiones, cremas, aerosoles, emulsiones, geles, polvos y también soluciones espumantes que contienen tensioactivos, p. ej. champús u otras preparaciones, que son adecuadas para la utilización en fibras que contienen queratina. Tales formas de utilización se describen con detalle en Research Disclosure 42448 (agosto 1999). Si es necesario, también es posible incorporar las composiciones de tinción en vehículos anhidros, según se describe, por ejemplo, en US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. Las composiciones de tinción según la invención
40 también son excelentemente adecuadas para el método de tinción descrito en DE-A-3 829 870 usando un peine para teñir o un cepillo para teñir.

- 45 Los constituyentes del vehículo acuoso están presentes en las composiciones de tinción de la presente invención en las cantidades habituales, por ejemplo pueden estar presentes emulsionantes en las composiciones de tinción en concentraciones de 0,5 a 30% en peso y espesantes en concentraciones de 0,1 a 25% en peso de la composición de tinción total.

Vehículos adicionales para composiciones de tinción 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, p. 248-250, especialmente en p. 243, l. 1 a p. 244, l. 12.

Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

ES 2 402 575 T3

de 0,01 a 5% en peso de un tinte de fórmula (1);

8% en peso de PEG-5-laurilcitrate-sulfosuccinato disódico, lauret-sulfato sódico;

20% en peso de cocoanoacetato sódico;

0,5% en peso de metoxi-PEG/PPG-7/3-aminopropil-dimeticona;

5 0,3% en peso de cloruro de hidroxipropil-guar-hidroxipropitrimonio;

2,5% en peso de palmato de PEG-200-(glicerilo hidrogenado); cocoato de PEG-7-glicerilo;

0,5% en peso de diestearato de PEG-150;

2,2% en peso de ácido cítrico;

perfume, conservantes; y

10 agua hasta 100%.

Los tintes de fórmula (1) se pueden almacenar en una preparación de líquida a pastosa (acuosa o no acuosa) o en la forma de un polvo seco.

Cuando los tintes y adyuvantes se almacenan juntos en una preparación líquida, la preparación debe ser sustancialmente anhidra a fin de reducir la reacción de los compuestos.

15 Las composiciones de tinción según la invención pueden comprender cualesquiera ingredientes activos, aditivos o adyuvantes conocidos para tales preparaciones, como tensioactivos, disolventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizantes frente a la luz.

Los siguientes adyuvantes se usan preferiblemente en composiciones de tinción capilar de la presente invención:

20 - polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de polivinilpirrolidona y vinilpirrolidona/acetato de vinilo y polisiloxanos;

- polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, como los disponibles comercialmente bajo el nombre Merquat® 280, y el uso de los mismos en la tinción capilar, según se describe, por ejemplo, en DE-A-4 421 031, especialmente p. 2, l. 20 a 49, o EP-A-953 334;

25 - copolímeros de acrilamida/cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con sulfato de dietilo/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolinio;

- poli(alcohol vinílico) cuaternizado;

- polímeros dipolares y anfóteros, tales como copolímeros de cloruro de acrilamido-propiltrimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de terc-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo;

30 - polímeros aniónicos, tales como, por ejemplo, poli(ácidos acrílicos), poli(ácidos acrílicos) reticulados, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de metil-vinil-éter/anhidrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butylacrilamida;

35 - espesantes, tales como agar, goma guar, alginatos, goma de xantano, goma arábiga, goma de karaya, harina de algarrobbilla, gomas de linaza, dextranos, derivados de celulosa, p. ej. metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones y derivados de almidón, tales como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas, p. ej. bentonita, o hidrocoloides completamente sintéticos tales como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico);

- agentes estructurantes, tales como glucosa y ácido maleico;

40 - compuestos acondicionadores del cabello, tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo, cefalinas, aceites silicónicos, y compuestos acondicionadores tales como los descritos en DE-A-19 729 080,

especialmente p. 2, l. 20 a 49, EP-A-834 303, especialmente p. 2, l. 18 - p. 3, l. 2, o EP-A-312 343, especialmente p. 2, l. 59 - p. 3, l. 11;

5 - hidrolizados de proteína, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína de leche, proteína de soja e hidrolizados de proteína de trigo, productos de condensación de los mismos con ácidos grasos y también hidrolizados de proteína cuaternizados;

- aceites perfumantes, dimetilisorbitol y ciclodextrinas,

- solubilizantes, tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y dietilenglicol,

- ingredientes activos anticaspa, tales como piroctonas, olaminas y omadina de cinc,

- sustancias para ajustar el valor del pH;

10 - pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidonocarboxílicos y sales de los mismos, extractos de plantas y vitaminas;

- colesterol;

- estabilizantes frente a la luz y absorbentes UV como los listados en la Tabla a continuación:

Tabla 1: absorbentes UV que se pueden utilizar en las composiciones de tinción de la presente invención		
Nº	Nombre Químico	Nº CAS
1	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metilen]biciclo-[2.2.1]heptan-2-ona	36861-47-9
2	1,7,7-trimetil-3-(fenilmetilen)biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	15087-24-8
3	(2-hidroxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona	1641-17-4
4	2,4-dihidroxibenzofenona	131-56-6
5	2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-hidroxi-4-metoxibenzofenona	131-57-7
7	2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
8	2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
9	1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
10	ciclohexil-2-hidroxibenzoato de 3,3,5-trimetilo	118-56-9
11	p-metoxicinamato de isopentilo	71617-10-2
12	o-aminobenzoato de mentilo	134-09-8
13	salicilato de mentilo	89-46-3
14	2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo	6197-30-4
15	4-(dimetilamino)benzoato de 2- etilhexilo	21245-02-3

15

(continuación)

Tabla 1: absorbentes UV que se pueden utilizar en las composiciones de tinción de la presente invención		
Nº	Nombre Químico	Nº CAS
16	4-metoxicinamato de 2-etilhexilo	5466-77-3
17	salicilato de 2-etilhexilo	118-60-5
18	éster 4,4',4''-(1,3,5-triacino-2,4,6-triiltriimino)tris-tris(2-etilhexílico) de ácido benzoico; 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triacina	88122-99-0
19	éster 4-aminoetílico de ácido benzoico, polímero con oxirano	113010-52-9
20	homopolímero de N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2.2.1]hept-2-iliden)metil]fenil]metil]propenamida	147897-12-9
21	salicilato de trietanolamina	2174-16-5
22	2,2'-metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
23	2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triacina (Tinosorb S)	187393-00-6
24	éster 4,4'-[[6-[[4-[(1,1-dimetiletíl)amino]carbonil]fenil]amino]1,3,5-triacino-2,4-diil]diimino]bis-, bis(2-etilhexílico) de ácido benzoico	154702-15-5
25	2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]fenol	155633-54-8
26	malonato de dimeticodietilbezal	207574-74-1
27	éster 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxi]benzoil]hexílico de ácido benzoico	302776-68-7
28	2,4,6-tris(4-metoxifenil)-1,3,5-triacina	7753-12-0
29	2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)oxi]fenil]-1,3,5-triacina	208114-14-1
30	ácido 3-(1H-imidazol-4-il)-2-propenoico	104-98-3
31	éster 2-hidroxi-[4-(1-metiletíl)fenil]metílico de ácido benzoico	94134-93-7
32	1-(4-aminobenzoato) de 1,2,3-propanotriol	136-44-7
33	ácido 3,4-dimetoxi-a-oxo-bencenoacético	4732-70-1
34	éster etílico de ácido 2-ciano-3,3-difenil-2-propenoico	5232-99-5
35	éster p-ment-3-ílico de ácido antranílico	134-09-8
36	N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil)-1,3,5-triacin-2,4,6-triamina o Uvasorb K2A	288254-16-0
37	ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico	4065-45-6
38	ácido α -(2-oxoborn-3-iliden)toluen-4-sulfónico y sus sales	56039-58-8

(continuación)

Tabla 1: absorbentes UV que se pueden utilizar en las composiciones de tinción de la presente invención		
Nº	Nombre Químico	Nº CAS
39	sulfato de metil-N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2,2,1]hept-2-iliden)metil]anilinio	52793-97-2
40	ácido 4-aminobenzoico	150-13-0
41	ácido 2-fenil-1H-bencimidazol-5-sulfónico	27503-81-7
42	3,3'-(1,4-fenilendimetil)bis[ácido 7,7-dimetil-2-oxo-biciclo-[2.2.1]heptano-1-metanosulfónico]	90457-82-2
43	sal disódica de ácido 2,2'-(1,4-fenil)bis-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico	180898-37-7
44	sal monosódica de ácido 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-bencenosulfónico	92484-48-5
45	N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil]N,N-dimetil-1-dodecanamino, sal con ácido 4-metilbencenosulfónico (1:1)	156679-41-3
46	N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)-amino]cloruro de 1-propanamino	177190-98-6
47	ácido 2,2'-(1,4-fenil)bis-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico	170864-82-1
48	metilsulfato de 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-1-propanamino (sal)	340964-15-0
49	sal monosódica de ácido 2,2'-bis(1,4-fenil)-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico o fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico o Neoheliopan AP	349580-12-7,

5 La utilización de absorbentes UV puede proteger eficazmente cabello natural y teñido de los rayos de sol dañinos e incrementar la solidez al lavado del cabello teñido.

Por otra parte, los siguientes absorbentes UV o combinaciones se pueden utilizar en las composiciones de tinción según la invención:

- absorbentes UV de benzotriazol catiónicos como por ejemplo los descritos en WO 01/36396, especialmente en p. 1, l. 20 a p. 2, l. 24, y preferiblemente en p. 3 a 5, y en p. 26 a 37;
- 10 - absorbentes UV de benzotriazol catiónicos en combinación con antioxidantes como los descritos en WO 01/36396, especialmente en p. 11, l. 14 a p. 18;
- absorbentes UV en combinación con antioxidantes como los descritos en la Patente de EE. UU. 5 922 310, especialmente en col 2, l. 1 a 3;
- 15 - absorbentes UV en combinación con antioxidantes como los descritos en la Patente de EE. UU. 4 786 493, especialmente en col 1, 42 a col. 2, l. 7, y preferiblemente en col. 3, 43 a col. 5, l. 20;
- combinación de absorbentes UV como la descrita en la Patente de EE. UU. 5 830 441, especialmente en col. 4, l. 53 a 56;
- combinación de absorbentes UV como la descrita en WO 01/36396, especialmente en p. 11, l. 9 a 13; o
- 20 - derivados de triacina como los descritos en WO 98/22447, especialmente en p. 1, l. 23 a p. 2, l. 4, y preferiblemente en p. 2, l. 11 a p. 3, l. 15 y lo más preferiblemente en p. 6 a 7, y 12 a 16.

Las preparaciones cosméticas adecuadas pueden contener habitualmente de 0,05 a 40% en peso, preferiblemente de

0,1 a 20% en peso, basado en el peso total de la composición, de uno o más absorbentes UV;

- reguladores de la consistencia, tales como ésteres sacáricos, ésteres poliólicos o poliol-alquil-éteres;
- grasas y ceras, tales como esperma de ballena, cera de abeja, cera montana, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácido graso;
- 5 - alcanolamidas grasas;
- polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50.000, por ejemplo tales como los descritos en EP-A-801 942, especialmente p. 3, l. 44 a 55,
- agentes complejantes, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,
- 10 - sustancias de hinchamiento y penetración, tales como polioles y éteres de poliol, como los listados exhaustivamente, por ejemplo, en EPA-962 219, especialmente p. 27, l. 18 a 38, por ejemplo glicerol, propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, butilglicol, alcohol bencílico, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol;
- opacificantes, tales como látex;
- agentes perlescentes, tales como mono- y di-estearato de etilenglicol;
- 15 - propelentes, tales como mezclas de propano-butano, N₂O, éter dimetílico, CO₂ y aire;
- antioxidantes; preferiblemente los antioxidantes fenólicos y compuestos de nitroxilo impedidos de ip.com (IPCOM n° 000033153D);
- polímeros que contienen azúcar, como los descritos en EP-A-970 687;
- sales de amonio cuaternario, como las descritas en WO 00/10517;
- 20 - agentes inhibidores de bacterias, como conservantes que tienen una acción específica contra bacterias grampositivas, tales como 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil-éter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) o TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Un gran número de sustancias aromáticas y aceites etéreos también tienen propiedades antimicrobianas. Ejemplos típicos son los ingredientes activos eugenol, mentol y timol en aceite de clavo, aceite de menta y aceite de tomillo. Un agente desodorante natural de interés es el alcohol terpénico farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente en aceite de capullos de lima. El monolaurato de glicerol también ha resultado ser un agente bacteriostático. La cantidad de los agentes inhibidores de bacterias adicionales presente es habitualmente de 0,1 a 2% en peso, basado en el contenido de sólidos de las preparaciones.
- 25

Las composiciones de tinción según la presente invención comprenden generalmente al menos un tensioactivo.

- 30 Los tensioactivos adecuados son dipolares o anfóteros, o más preferiblemente tensioactivos aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.

Tensioactivos aniónicos adecuados en las composiciones de tinción según la presente invención incluyen todas las sustancias surfactantes aniónicas que son adecuadas para la utilización en el cuerpo humano. Tales sustancias se caracterizan por un grupo aniónico que imparte solubilidad en agua, por ejemplo un carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipófilo que tiene aproximadamente de 10 a 22 átomos de carbono. Además, pueden estar presentes en la molécula grupos glicol o éter poliglicólico, grupos éster, éter y amida y también grupo hidroxilo. Los siguientes son ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados, cada uno en la forma de sales sódicas, potásicas o amónicas o sales mono-, di- o tri-alcanolamónicas que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:

- ácidos grasos lineales que tienen de 10 a 22 átomos de carbono (jabones),
- 40 - ácidos etercarboxílicos de fórmula R-O-(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-COOH, en la que R es un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 22 átomos de carbono y x = 0 o de 1 a 16,
- acilsarcosidas que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,

ES 2 402 575 T3

- acilauridas que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
 - acilisulfonatos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
 - ésteres mono- y di-alquílicos 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 de 1 a 6 grupos oxietilo,
 - alcano(lineal)-sulfonatos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
 - α -olefino(lineal)-sulfonatos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
 - ésteres metílicos de α -sulfoácido graso de ácidos grasos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
 - alquilsulfatos y alquil-poliglicol-éter-sulfatos 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 de 1 a 12,
 - mezclas de hidroxisulfonatos surfactantes según DE-A-3 725 030;
 - éteres de hidroxialquilpolietilen- y/o hidroxialquilenpropilenglicol sulfatados según DE-A-3 723 354, especialmente p. 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 DE-A-3 926 344, especialmente p. 2, l. 36 a 54,
 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que son productos de adición de aproximadamente 2 a 15 moléculas de óxido de etileno y/u óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, o
 - tensioactivos aniónicos, como los descritos en WO 00/10518, especialmente p. 45, l. 11 a p. 48, l. 3.
- 20 Tensioactivos aniónicos preferidos son alquilsulfatos, alquil-poliglicol-éter-sulfatos y ácidos etercarboxílicos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos éter glicólico en la molécula, y además especialmente sales de ácidos carboxílicos C_8-C_{22} saturados y especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido y palmítico.
- 25 Compuestos surfactantes que portan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $-COO-$ o $-SO_3-$ en la molécula son tensioactivos dipolares terminados. Se da preferencia a las llamadas 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 de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también glicinato de cocoacilaminoethylhidroxietilcarboximetilo. Un tensioactivo dipolar preferido es el derivado de amida de ácido graso conocida por el nombre CTFA cocoamidopropilbetaína.
- 30 Los tensioactivos anfólicos son compuestos surfactantes que, además de un grupo alquilo o acilo C_8-C_{18} , contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo $-COOH$ o $-SO_3H$ en la molécula y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de 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, teniendo cada uno de aproximadamente 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Tensioactivos anfólicos a los que se da una preferencia especial son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoethylaminopropionato y acil($C_{12}-C_{18}$)-sarcosina.
- 35 Tensioactivos no iónicos adecuados se describen en WO 00/10519, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Los tensioactivos no iónicos contienen como grupo hidrófilo, por ejemplo, un grupo poliol, un grupo éter de polialquilenglicol o una combinación de grupos poliol y éter de poliol. 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 di-ésteres de ácido graso $C_{12}-C_{22}$ de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno con glicerol,
- 45

- alquil(C₈-C₂₂)-mono- y -oligo-glicósidos 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 sorbitán,
- productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácido graso.

5 Los tensioactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/o propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden ser bien productos que tienen una distribución de homólogos "normal" o bien productos que tienen una distribución de homólogos restringida. Una distribución de homólogos "normal" son mezclas de homólogos obtenidas en la reacción de un alcohol graso y óxido de alquileo utilizando metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Por otra parte, se obtienen distribuciones de homólogos restringidas cuando se utilizan como catalizadores hidrotalcitas, sales de metal alcalino
10 de ácidos etercarboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos.

Se puede preferir la utilización de productos que tienen una distribución de homólogos restringida.

Ejemplos de tensioactivos catiónicos que se pueden utilizar en las composiciones de tinción 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 se pueden utilizar según la invención son hidrolizados proteínicos cuaternizados.
15

También son adecuados aceites silicónicos 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, que también se denomina amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) y también Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos dicuaternarios, cuaternio-80), o siliconas, según se describe en WO 00/12057, especialmente p. 45, l. 9 a p. 55, l. 2.
20

Las alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido graso, tales como la estearilamidopropildimetilamina obtenible bajo el nombre Tego Amid® 18, también se prefieren como tensioactivos en las presentes composiciones de tinción. Se distinguen no solo por una buena acción acondicionadora sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.
25

También son muy fácilmente biodegradables los compuestos de éster cuaternario, llamados "estercuats", tales como los metosulfatos de metilhidroxialquildialcoiloalquilamonio comercializados bajo la marca comercial Stepantex®.
30

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

Los compuestos que contienen grupos alquilo utilizados como tensioactivos pueden ser sustancias individuales, pero generalmente se prefiere en la preparación de tales sustancias materias primas naturales de origen vegetal o animal, con el resultado de que las mezclas de sustancias obtenidas tienen diferentes longitudes de la cadena alquílica según el material de partida particular utilizado.
35

Los tintes de fórmula (1) son adecuados para la tinción de material orgánico, preferiblemente fibras que contienen queratina.

Una realización preferida adicional de la presente invención se refiere a un método para tratar fibras que contienen queratina con el tinte de fórmula (1).
40

El procedimiento comprende

- (a) poner en contacto la fibra de queratina con al menos un compuesto de fórmula (1),
- (b) dejar reposar las fibras, y
- (c) a continuación enjuagar la fibra.

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

2.

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

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

Por otra parte, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende tratar el cabello con

(a) opcionalmente un agente de reducción,

(b) una mezcla de tintes de la presente invención como los definidos anteriormente, y

10 (c) con un agente oxidante.

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

La aplicación de la mezcla de tintes en el cabello se puede llevar a cabo a temperaturas que varían de 15° a 100°C. Generalmente, la aplicación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

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

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

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

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

20 Los tintes de fórmula (1) son adecuados para la tinción total del cabello, es decir cuando se tiñe el cabello por primera vez, y también para la retinción posteriormente, o la tinción de mechones o partes del cabello.

Los tintes de fórmula (1) se aplican sobre el cabello, por ejemplo mediante masaje con la mano, un peine, un cepillo o una botella, o una botella combinada con un peine o una tobera.

25 Se prefiere además un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina, que comprende tratar la fibra que contiene queratina con al menos un tinte de fórmula (1), una base y un agente oxidante.

El procedimiento de tinción por oxidación implica habitualmente el aclaramiento, es decir implica aplicar a las fibras que contienen queratina, a pH básico, una mezcla de bases y solución acuosa de peróxido de hidrógeno, dejar que la mezcla aplicada repose sobre el cabello y a continuación enjuagar el cabello. Permite, particularmente en el caso de la tinción del cabello, que la melanina se aclare y el cabello se tiña.

30 Aclarar la melanina tiene el efecto ventajoso de crear una tinción unificada en el caso del cabello gris, y, en el caso de cabello pigmentado naturalmente, de resaltar el color, es decir hacerlo más visible.

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

35 Los agentes oxidantes son, por ejemplo, soluciones de persulfato o peróxido de hidrógeno diluido, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metales alcalinotérreos, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melamina, fijaciones de bromato de metal alcalino o enzimas también son aplicables si se utiliza un polvo matizador sobre la base de tintes capilares directos semipermanentes.

Agentes oxidantes preferidos adicionales son

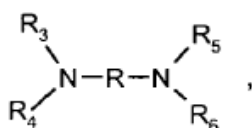
40 - agentes oxidantes para alcanzar coloración aclarada, según se describe en WO 97/20545, especialmente p. 9, l. 5 a 9,

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

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

Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones de tinción según la invención, preferiblemente en una cantidad de 0,01% a 6%, especialmente de 0,01% a 1%, basado en la composición de tinción total.

10 En general, la tinción con un agente oxidativo se lleva a cabo en presencia de una base, por ejemplo amoníaco, carbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales térreos (potasio o litio), alcanolaminas, tales como mono-, di- o trietanolamina, hidróxidos de metales alcalinos (sodio), hidróxidos de metales térreos o compuestos de la fórmula



en la que

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

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

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

20 Un método preferido para aplicar las formulaciones que comprenden los tintes de fórmula (1) en la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello, es mediante la utilización de un dispositivo o "estuche" de tinción de varios compartimentos o cualquier otro sistema de empaquetado de varios compartimentos, según se describe, por ejemplo, en WO 97/20545 en p. 4, l. 19 a l. 27.

25 El primer compartimento contiene, por ejemplo, al menos un tinte de fórmula (1) 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 tinte de fórmula (1) y opcionalmente tintes directos adicionales, en el segundo compartimento un agente basificante y en el tercer compartimento un agente oxidante.

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

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

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

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

35 Preferiblemente, una composición lista para utilizar se prepara según una primera realización preferida mediante un procedimiento que comprende una etapa preliminar que implica almacenar separadamente, por una parte, una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para la tinción, al menos un compuesto revelador, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis(fenil)-alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido del mismo, al menos un acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de las mismas, y al menos un tinte de fórmula (1), por otra parte, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para la tinción, al menos un agente oxidante, y mezclar (A) y (B) conjuntamente inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

40 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 separadamente, por una parte, una composición (A)

5 que comprende, en un medio que es adecuado para la tinción, al menos un compuesto revelador, seleccionado especialmente de para-fenilendiaminas y bis-(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición de ácido del mismo, al menos un compuesto acoplador, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición de ácido de las mismas; por otra parte, una composición (A') que comprende, en un medio que es adecuado para la tinción, al menos un tinte de fórmula (1), y, finalmente, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para la tinción, al menos un agente oxidante según se define anteriormente, y mezclarlos entre sí en el momento de la utilización inmediatamente antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

10 La composición (A') utilizada según esta segunda realización opcionalmente puede estar en forma de polvo, constituyendo el tinte o los tintes de fórmula (1) (por sí mismos), en este caso, la totalidad de la composición (A') u opcionalmente estando dispersados en un excipiente pulverulento orgánico y/o inorgánico.

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

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

Un excipiente muy adecuado en las composiciones de tinción según la invención es el serrín.

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

Por otra parte, la presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina con los tintes de fórmula (1) con compuestos autooxidables y opcionalmente tintes adicionales.

25 Por otra parte, la presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina con los tintes de fórmula (1) y compuestos diazotizados protegidos, que comprende,

(a) tratar las fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con al menos un compuesto diazotizado protegido 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 tinte de fórmula (1); y

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

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

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

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

"Condiciones alcalinas" indica un pH en el intervalo de 8 a 10, preferiblemente 9-10, especialmente 9,5-10, que se consigue mediante la adición de bases, por ejemplo carbonato sódico, amoníaco o hidróxido sódico.

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

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

45 La relación de la cantidad de composición de tinción alcalina aplicada en la primera fase a la de composición de tinción ácida aplicada en la segunda fase es preferiblemente aproximadamente de 1:3 a 3:1, especialmente aproximadamente 1:1.

Por otra parte, la presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras que contienen queratina con los tintes de fórmula (1) y al menos un tinte ácido.

5 Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar los procedimientos para teñir, sin limitar los procedimientos a los mismos. A menos que se especifique otra cosa, las partes y los porcentajes se refieren al peso. Las cantidades de tinte especificadas son relativas al material que se colorea.

t, s, d, q y J, en donde t es un triplete, s es singlete, d es doblete, q es un cuadruplete y J es una constante de acoplamiento, definen los valores de los espectros de NMR.

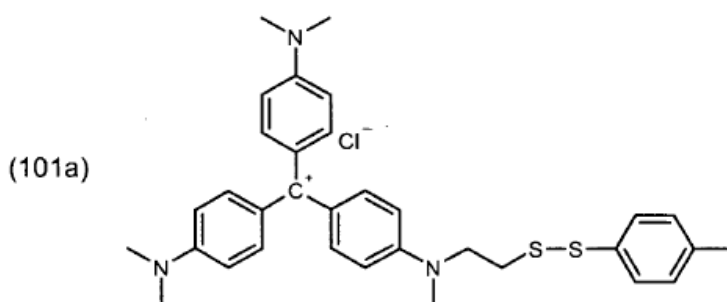
Ejemplos

A. Ejemplos de Preparación

10 Ejemplo de Referencia A1:

El compuesto de fórmula (101a) se prepara según se describe en la bibliografía (Vargas-Baca et ál. Can. J. Chem. (2002), 80(11), 1625-1633).

EL compuesto se puede utilizar como tal para la tinción reductiva de fibras que contienen queratina.



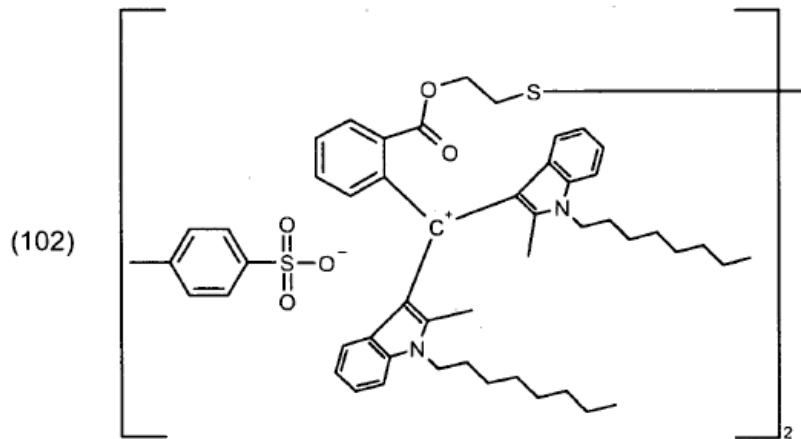
15 Ejemplo A2:

Una solución de 10,00 g de Pergascript I-6B (RN 50292-95-0), 1,259 g de ditiodietanol y 3,95 g de monohidrato de ácido toluenosulfónico en 100 ml de cloroformo se somete a reflujo durante 4 días con un separador de agua.

Después de ese tiempo, ya no se observa separación de agua.

20 El disolvente se retira a vacío y el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna (sílice, gradiente de tolueno/acetona).

Rendimiento: 1,78 g del compuesto de fórmula



MS (ES+): $m/z = 677 (M^{2+})$; UV/VIS: $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 531 \text{ nm}$.

B. Ejemplos de Aplicaci3n

5 Ejemplo B1:

Se utilizan las siguientes composiciones para el tratamiento del cabello:

Composici3n (B-1)	
<u>Formulaci3n Permanente</u> (cantidades en porcentaje en peso)	
Tioglicolato Am3nico (71%)	21,6
Hidrogenocarbonato am3nico	5,00
Policuaternio-11	1,00
3ster Poli3lico de Aceite de Ricino Hidrogenado	0,80
Etoxidiglicol	1,50
Clorofilina	0,05
Perfume	0,2
Amoniaco	pH 8,5
Agua	hasta 100,00

Composici3n (B-2)	
<u>Formulaci3n de Tinci3n</u> (cantidades en porcentaje en peso)	
Tinte preparado seg3n el ejemplo 1 o 2	1,0
alcohol cetilestear3lico	11,00

ES 2 402 575 T3

(continuación)

Composición (B-2)	
<u>Formulación de Tinción</u> (cantidades en porcentaje en peso)	
Olet-5	5,0
ácido oleico	2,5
monoetanolamida de ácido esteárico	2,5
monoetanolamida de ácido graso de coco	2,5
laurilsulfato sódico	1,7
1,2-propanodiol	1,0
cloruro amónico	0,5
sal tetrasódica de EDTA	0,2
perfume	0,4
hidrolizado de proteína de trigo	0,2
sílice	0,1
amoníaco (25%)	9,2
composición: pH	9,8
Agua	hasta 100

Composición (B-3)	
<u>Formulación de Fijación Permanente</u> (cantidades en porcentaje en peso)	
Peróxido de Hidrógeno	2,5
Alcohol Cetilestearílico	2,0
Lauriletersulfato Sódico	1,2
Alquil(C ₁₂ -C ₁₄)-poliglicoléter	1,0
Perfume	0,2
Agua	hasta 100,0

5 Las tres composiciones (B-1) - (B-3) se aplican al cabello según el siguiente procedimiento general:

Se lava con champú una trenza de cabello humano blanqueado. A continuación, la trenza de cabello secada con toalla se pone sobre la placa de vidrio. La solución (B-1) (solución permanente) se aplica a la trenza de cabello húmeda. Después de 10 min. la trenza de cabello se enjuaga bajo agua corriente a temperatura ambiente y se aprieta con una toalla de papel. Posteriormente, la trenza de cabello se enjuaga bajo agua

corriente a temperatura ambiente y se aprieta con una toalla de papel. Posteriormente, la trenza se trata con una solución (B-2) que contiene las mezclas de tinte descritas en la Tabla 2 durante 20 min. y a continuación se enjuaga con agua a temperatura ambiente.

5 A continuación, la solución (B-3) (fijación permanente) se aplica a la trenza de cabello secada con toalla. Después de 10 min. la trenza de cabello se enjuaga bajo agua corriente a temperatura ambiente de nuevo y se seca.

Todas las trenzas tratadas con los compuestos preparados según los Ejemplos 1 y 2 muestran una coloración intensa y una buena solidez al lavado.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (1) $D_1-(Z_1)_r-Y_1-S-A$, en la que

A es hidrógeno; un radical de fórmula (1b) $*-S-Y_2-(Z_2)_r-D_2$; o un radical de fórmula (1c) $*-S-Y_3$

5 Y_1 e Y_2 independientemente entre sí son alquileo C_1-C_{10} no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, interrumpido o no interrumpido; o cicloalquileo C_5-C_{10} ; arileno C_5-C_{10} ; o -arilen(C_5-C_{10})-(alquileo C_1-C_{10});

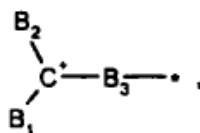
Y_3 es un alquilo C_1-C_{10} no sustituido o sustituido, de cadena lineal o ramificado, interrumpido o no interrumpido; cicloalquilo C_5-C_{10} ; arilo C_5-C_{10} ; o aril(C_5-C_{10})-(alquilo C_1-C_{10});

10 Z_1 y Z_2 independientemente entre sí son $-CO-$; $*-CH_2-CO-NH-$; o $*(CH_2)_3-N^+(CH_3)(CH_3)-**$; o $**-(CO)-O-*$; en donde

el asterisco * indica la conexión a D_1 y/o D_2 ;

el asterisco ** indica la conexión a Y_1 y/o Y_2 ;

D_1 y D_2 independientemente entre sí son hidrógeno; o el residuo de un tinte orgánico seleccionado del radical de fórmula (1f)



15

en la que

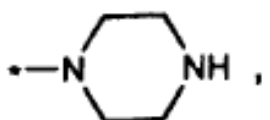
B_1 y B_2 , independientemente entre sí, son arilo C_6-C_{10} ; o un compuesto heterocíclico de 5-7 miembros, que puede estar sustituido con alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o con el radical $-NR_6R_7$ o $-OR_6$;

20 B_3 es arileno C_6-C_{10} , o un radical bivalente de un compuesto heterocíclico de 5-7 miembros, que puede estar sustituido con alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o con el radical $-NR_6R_7$ o $-OR_6$;

R_6 y R_7 independientemente entre sí son hidrógeno; o alquilo C_1-C_{12} , que puede estar sustituido con hidroxilo o arilo C_6-C_{10} ; o

25 R_6 y R_7 junto con el átomo de nitrógeno de conexión forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros; o

R_6 y R_7 junto con el átomo de nitrógeno de conexión forman un anillo de piperidina de fórmula (1p)



en la que

el asterisco (*) se dirige a B_3 , respectivamente;

30 en donde uno de D_1 y D_2 no es hidrógeno; y

r es 0 o 1.

2. Compuestos según la reivindicación 1, en los que

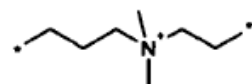
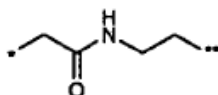
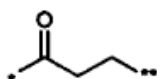
Y_1 e Y_2 independientemente entre sí son cicloalquileo C_5-C_{10} ; o alquileo C_1-C_{10} .

3. Compuestos según la reivindicación 1 o 2, en los que

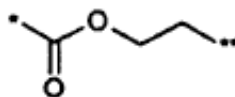
Y_1 e Y_2 son alquileo C_1-C_5 .

5 4. Compuestos según cualquiera de la reivindicación 1 a 3, en los que

Y_1 y Z_1 y/o Y_2 y Z_2 forman juntos un radical bivalente seleccionado de

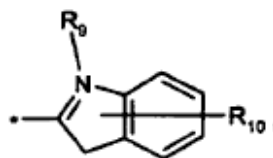


y



10 5. Compuestos según cualquiera de la reivindicación 1 a 4, en los que

B_1 y B_2 , independientemente entre sí, son fenilo o naftilo, que puede estar sustituido con alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o con el radical $-NR_6R_7$ o $-OR_6$; o un radical heterocíclico de fórmula



15 en la que

R_9 y R_{10} , independientemente entre sí, son alquilo C_1-C_{12} ; alcoxi C_1-C_{12} ; fenilo; hidroxilo; halógeno; ácido sulfónico; carboxilato; $-NR_6R_7$ o $-OR_6$; y

R_6 y R_7 se definen como en la reivindicación 1.

6. Compuestos según cualquiera de la reivindicación 1 a 5, en los que

20 A es un radical de fórmula (1b).

7. Compuestos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en los que en la fórmula (1)

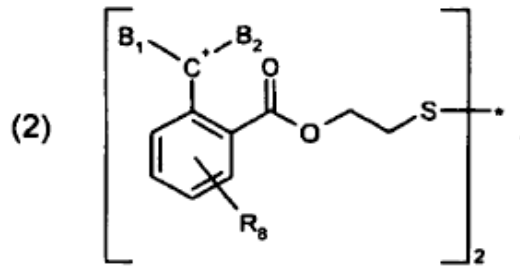
D_1 es idéntico a D_2 ;

Y_1 es idéntico a Y_2 ;

Z_1 es idéntico a Z_2 ; y

25 r es 0 o 1.

8. Compuestos según cualquiera de la reivindicación 1 a 7, que corresponden a la fórmula



en la que

R_6 es alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo, hidroxilo, halógeno, ácido sulfónico, carboxilato, o el radical $-NR_6R_7$ o $-OR_6$; y

5 R_6 , R_7 , B_1 y B_2 se definen como en la reivindicación 1.

9. Un método para teñir fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra con al menos un compuesto de fórmula (1) según se define en la reivindicación 1.

10. Un método según la reivindicación 9, en el que la tinción se lleva a cabo en presencia de un agente reductor.

10 11. Un método según la reivindicación 9 o 10, en el que el agente reductor se selecciona de ácido tioglicólico o sales del mismo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito sódico, ditionito, sulfito amónico, bisulfito sódico, metabisulfito sódico e hidroquinona.

12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende tratar la fibra que contiene queratina

(a) opcionalmente con un agente de reducción, y

(b) con al menos un solo tinte de fórmula (1) según se define en la reivindicación 1, y

15 (c) opcionalmente con un agente oxidante.

13. Una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (1) según se define en la reivindicación 1.

14. Una composición según la reivindicación 13, en forma de un champú, un acondicionador, un gel o una emulsión.

15. Una composición según la reivindicación 13 o 14, que comprende al menos un solo compuesto de fórmula (1) según se define en la reivindicación 1 y un tinte directo y/o un tinte reactivo.