

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 887**

51 Int. Cl.:  
**C09B 44/16** (2006.01)  
**C09B 44/10** (2006.01)  
**C09B 43/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03706541 .4**  
96 Fecha de presentación: **20.02.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1478696**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2004**

54 Título: **Proceso para la preparación de compuestos azo catiónicos**

30 Prioridad:  
**28.02.2002 EP 02405145**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.06.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:  
**ELIU, Victor Paul y**  
**HAUSER, Julia**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 383 887 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

## Proceso para la Preparación de Compuestos Azo Catiónicos

La presente invención se relaciona con un proceso para la preparación de ciertos compuestos azo catiónicos, y con su uso.

5 Ya se conocen compuestos azo catiónicos, su preparación y uso, por ejemplo en la patente WO 95/01772 y EPA-714 954.

La patente DE 1137 815 describe un proceso para la preparación de compuestos azo catiónicos al tratar los compuestos azo derivados de diversos compuestos diazo heterocíclicos que están libres de grupos sulfónicos con agentes alquilantes y hacer reaccionar las sales de color obtenidas con aminas primarias y secundarias o aminas ácidas N sustituidas.

La patente DE 1 151 612 describe la preparación de tintes básicos al hacer reaccionar los compuestos azo derivados de diversos compuestos diazo heterocíclicos con aminas primarias o secundarias o derivados acilo de los mismos. La adición de cantidades pequeñas de aminas terciarias como piridina, trimetilamina y trietanolamina pueden reforzar la reacción química.

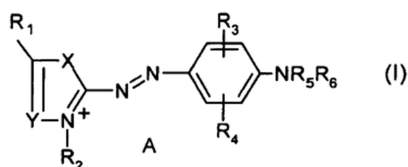
15 La patente WO 01/66646 describe un método para dar color al cabello utilizando tintes catiónicos que corresponden a aquellos de la presente invención así como también composiciones de tinte para cabello que comprenden estos tintes.

La patente US 3,102,878 se relaciona con un proceso para un proceso para la producción de tintes azo catiónicos solubles en agua al hacer reaccionar los compuestos azo derivados de diversos compuestos diazo heterocíclicos con aminas específicas como pirrolidina, piperidina, hexametileno imina, morfolino, 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, benzo(b)morfolino, 6-metoxiindolina, 2-metilindolina, metilamina, dimetilamina, metiletilamina, dietilamina, isopropilamina, butilamina, metilbutilamina, etanolamina, dietanolamina, 2-metoxietilamina, 3-metoxipropilamina, metil-(2-hidroxietilo)-amina, 2-(N,Ndimetilamino)-etilamina, bis-(2-cianoetil)-amina, bis-(3-cianopropil)-amina, anilina, p-toluidina, p-anisidina, 4-isopropilanilina, 2-naftilamina, 2,4-dimetoxianilina, 4-acetilaminoanilina, 4cloracetilaminoanilina, 2-metoxi-4-fenilaminoanilina y 3-aminopiridina. Es especialmente ventajoso agregar aminas terciarias, tales como piridina, trimetilamina o trietanolamina en cantidades pequeñas; por lo tanto se aumenta considerablemente la velocidad de la reacción.

Hasta ahora la síntesis conocida de los compuesto azo imidazol, que se lleva a cabo a temperaturas de entre 40°C a 140°C, opcionalmente bajo presión y/o bajo una atmósfera de gas inerte en un solvente inerte, especialmente en dimetilformamida o en dimetil sulfóxido, las condiciones de síntesis resultan en masas de reacción que son térmicamente críticas. Tales masas de reacción surgen para la descomposición térmica que, en producción industrial, conlleva a problemas considerables de seguridad.

Se ha encontrado que mediante la selección de un solvente adecuado o una mezcla de solvente y un catalizador básico o una mezcla de catalizadores básicos, tales como aminas terciarias y/o alcoholatos, la síntesis se puede llevar a cabo a una temperatura menor con la misma o aún un rendimiento de reacción mejorado, sin prolongar simultáneamente el tiempo de reacción. Alternativamente, la síntesis a la misma temperatura procede considerablemente más rápido.

De acuerdo con lo anterior la presente invención se relaciona con un proceso para la preparación de los compuestos azo de la fórmula (I)



40

en donde

X es-O- o -NR<sub>7</sub>-,

Y es -N= o -CR<sub>8</sub>=,

A es un anión incoloro,

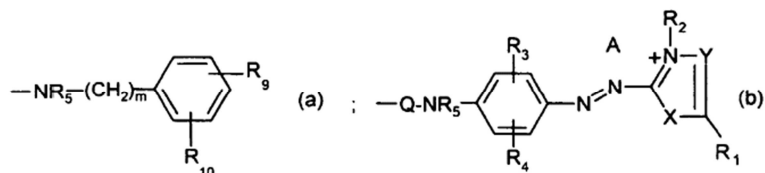
R<sub>1</sub> y R<sub>8</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; halógeno o nitro,

5 R<sub>2</sub> y R<sub>7</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, CN o por fenilo,

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; o halógeno,

10 R<sub>5</sub> es hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo,

R<sub>6</sub> es hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; o un radical de la fórmula (a) o (b)



en donde

15 X, Y, A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son como se definió anteriormente, y

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; -OR<sub>11</sub>; -NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub> o -NR<sub>11</sub>COR<sub>12</sub>, en donde

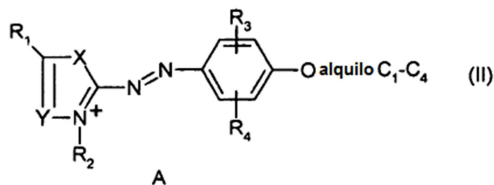
R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; -NH<sub>2</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo,

20 Q es un miembro de puente, y

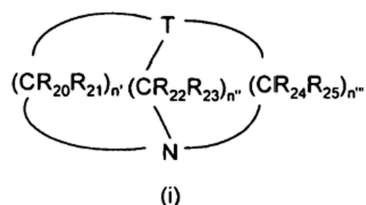
m es 0 o 1, o

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que se unen forman un anillo pirrolidina, piperidina, morfolino o piperazina,

mediante la reacción de un compuesto de la fórmula (II) o una mezcla de compuestos de la fórmula (II)



25 con un compuesto de la fórmula (III) o con una mezcla de compuestos de la fórmula (III) NHR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> (III), en donde todos los sustituyentes son como se definió anteriormente, en un solvente inerte o mezcla de solvente, cuyo proceso comprende agregar a la mezcla de reacción por lo menos una amina terciaria de la fórmula



y/o por lo menos un alcoholato de la fórmula  $R_{13}O-Z$ ,

en donde

$R_{13}$  es alquilo  $C_1-C_{10}$  no sustituido o alquilo  $C_1-C_{10}$  sustituido por  $-OH$ ,  $-alcoxi\ C_1-C_4$ , halógeno,  $-CN$  o por fenilo,

$Z$  es un metal alcalino-;

5  $R_{20}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$  y  $R_{25}$  cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo  $C_1-C_4$  no sustituido o alquilo  $C_1-C_4$  sustituido por  $-OH$ ,  $-alcoxi\ C_1-C_4$ , halógeno,  $-CN$  o por fenilo,

$T$  es  $N$  o  $CH$ ; y

$n'$ ,  $n''$  y  $n'''$  son cada uno independientemente del otro 1, 2, 3 o 4.

10 Se entiende que los radicales alquilo de acuerdo con la invención es de manera genera radicales alquilo de cadena abierta o ramificada, por ejemplo metilo, etilo,  $n$ - Y  $eso$ -propilo y  $n$ -,  $sec$ - y  $tert$ -butilo.

Tales radicales alquilo pueden ser mono- o poli sustituidos, por ejemplo mediante hidroxilo, carboxilo, halógeno, ciano o alcoxi  $C_1-C_4$ .

15 Los radicales alcoxi tienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y son, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi,  $n$ -butoxi, isobutoxi,  $tert$ -butoxi,  $n$ -pentiloxi y  $n$ -hexiloxi. Los grupos alcoxi de manera similar se pueden sustituir, por ejemplo mediante los radicales mencionados como posibles sustituyentes de grupos alquilo, especialmente mediante hidroxilo o alcoxi  $C_1-C_4$ .

20 Los aniones incoloros adecuados  $A$  incluyen aniones orgánicos e inorgánicos, por ejemplo haluro, tal como cloro, bromo o yodo, sulfato, hidrogen sulfato, metil sulfato, tetrafluoruro de boro, aminosulfonato, perclorato, carbonato, bicarbonato, fosfato, nitrato, bencenosulfonato, formiato, acetato, propionato, lactato o aniones complejos, tal como el anión de una sal doble de cloruro de zinc.

El anión está gobernado de manera general por el proceso de preparación. Preferiblemente, están presentes cloruros, hidrogen sulfatos, sulfatos, metosulfatos, fosfatos, formiatos, lactatos o acetatos.

Se entiende que el halógeno es flúor, bromo, yodo y especialmente cloro.

25 El miembro de puente  $Q$  es especialmente el grupo alquileo  $C_1-C_{20}$  no sustituido; un grupo alquileo  $C_1-C_{20}$  sustituido por  $-OH$ ,  $-alcoxi\ C_1-C_4$ , halógeno,  $-CN$  o por fenilo; o un grupo alquileo  $C_1-C_{20}$  interrumpido por uno o más heteroátomos, tales como  $N$ ,  $O$  y/o  $S$ , que se pueden sustituir o no sustituir por los grupos mencionados anteriormente.

El proceso se prefiere para los compuestos de la fórmula (I) en donde

$X$  es  $-NR_7-$ .

30  $Y$  es  $-CR_8=$ ,

$A$  es un anión incoloro,

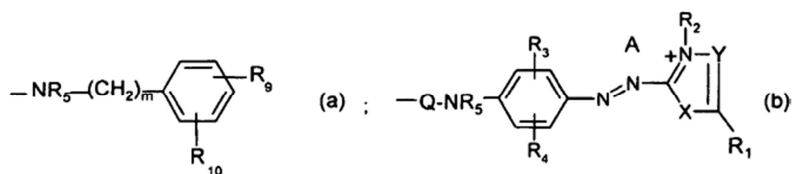
$R_1$  y  $R_8$  cada uno independientemente del otro son hidrógeno o alquilo  $C_1-C_2$  no sustituido,

$R_2$  y  $R_7$  son cada uno independientemente del otro alquilo  $C_1-C_2$  no sustituido o hidroxietilo,

$R_3$  y  $R_4$  cada uno independientemente del otro son hidrógeno; metilo; metoxi o cloro,

35  $R_5$  es hidrógeno; metilo o etilo,

$R_6$  es hidrógeno; metilo; etilo, o un radical de la fórmula (a) o (b)



en donde X, Y, A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> tienen los significados preferidos dados anteriormente, y

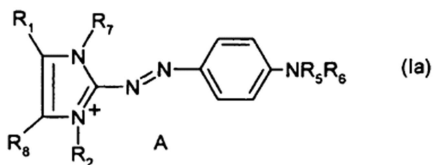
R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; -OR<sub>11</sub>; -NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub> o -NR<sub>11</sub>COR<sub>12</sub>, en donde

- 5 R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; -NH<sub>2</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo,

Q es alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo, y

m es 0 o 1.

El proceso se prefiere especialmente para los compuestos de la fórmula (Ia)



10

en donde

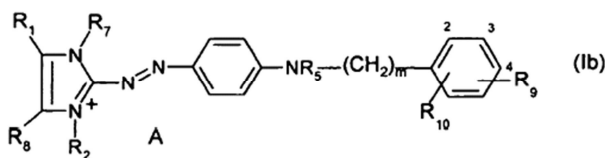
R<sub>1</sub> y R<sub>8</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno o metilo,

R<sub>2</sub> y R<sub>7</sub> son cada uno independientemente del otro metilo o etilo,

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; metilo o etilo y

- 15 A es un anión incoloro.

El proceso se prefiere de forma similar especialmente para los compuestos de la fórmula (Ib)



en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>8</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno o metilo,

- 20 R<sub>2</sub> y R<sub>7</sub> son cada uno independientemente del otro metilo o etilo,

R<sub>5</sub> es hidrógeno o metilo,

R<sub>9</sub> es hidrógeno o metilo

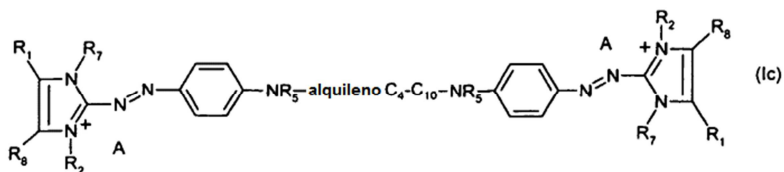
R<sub>10</sub> es hidrógeno; metoxi; etoxi; -NH<sub>2</sub>; -NHCOH; -NHCOCH<sub>3</sub>; -NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o -NHCONH<sub>2</sub>,

R<sub>10</sub> está preferiblemente en la posición 4,

- 25 m es 0 o 1 y

A es un anión incoloro.

El proceso se prefiere de forma similar especialmente para los compuestos de la fórmula (Ic)



en donde

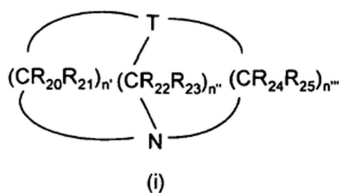
5  $R_1$  y  $R_8$  cada uno independientemente del otro son hidrógeno o metilo,

$R_2$  y  $R_7$  son cada uno independientemente del otro metilo o etilo,

$R_5$  es hidrógeno o metilo, y

A -es un anión incoloro.

Tales aminas terciarias adecuadas tienen la siguiente fórmula



10

en donde

$R_{20}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$  y  $R_{25}$  cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo  $C_1$ - $C_4$  no sustituido o alquilo  $C_1$ - $C_4$  sustituido por -OH, -alcoxi  $C_1$ - $C_4$ , halógeno, -CN o por fenilo,

T es N o CH, y

15  $n'$ ,  $n''$  y  $n'''$  son cada uno independientemente del otro 1, 2, 3 o 4.

Se prefiere utilizar aminas o mezclas de las mismas en donde

$R_{20}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$  y  $R_{25}$  cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo  $C_1$ - $C_2$  no sustituido o alquilo  $C_1$ - $C_2$  sustituido por -OH, -alcoxi  $C_1$ - $C_4$ , halógeno, -CN o por fenilo,

T es N o CH, y

20  $n'$ ,  $n''$  y  $n'''$  son cada uno independientemente del otro 2 o 3.

Especialmente las aminas preferidas son todas diaza-biciclooctano (DABCO).

En alcoholatos preferidos de la fórmula  $R_{13}O-Z$ ,

$R_{13}$  es alquilo  $C_1$ - $C_4$  no sustituido o alquilo  $C_1$ - $C_4$  sustituido por -OH, -alcoxi  $C_1$ - $C_4$ , halógeno, -CN o por fenilo, y

Z es un metal alcalino, especialmente sodio.

25 Los solventes adecuados para la síntesis incluyen solventes próticos y apróticos, y cualquier mezclas de los mismos.

Los solventes próticos adecuados son especialmente agua o alcoholes alifáticos, preferiblemente alcoholes  $C_1$ - $C_8$  tales como metanol, etanol, isopropanol, propanol, 2-propanol y butanol.

5 Los solventes apróticos polares adecuados son especialmente nitrilos alquilo, tales como acetonitrilo o propionitrilo; amidas tales como dialquilformamidas, preferiblemente di-alquilformamidas C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, o dialquilacetamidas, preferiblemente di- alquilacetamidas C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; aminas de la serie pirrolidona, tal como N-alquilpirrolidonas, preferiblemente N-metilpirrolidona; o sulfóxidos, tal como dimetil sulfóxido. Es posible de forma similar utilizar mezclas de tales solventes.

Especialmente los solventes preferidos son metanol, 2-propanol, 1-butanol, acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilacetamida.

El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 40 a 140° C, especialmente de 50 a 120°C.

10 Los compuestos azo preparados mediante el proceso de preparación de acuerdo con la invención son adecuados para materiales de tinte habitualmente tintes utilizando tintes catiónicos, por ejemplo poliacrilonitrilo, pulpa de madera y cabello, especialmente cabello humano vivo.

Los tintes preparados de acuerdo con la invención son adecuados para composiciones para tinturar el material que contiene queratina.

15 Los compuestos de la fórmula (I) preparados de acuerdo con la invención están presentes en las composiciones preferiblemente en una cantidad de 0.001 % a 5 %, especialmente de 0.01 % a 1 %, con base en la composición de tinte total.

20 El rango de matices y la rapidez del color de los tintes de la fórmula (I) se puede extender mediante combinación con otros tintes utilizados en el campo de las composiciones de tinte para cabellos. Estas se pueden combinar fácilmente con tintes de oxidación y con tintes directos, es posible que estos últimos tengan naturaleza catiónica o no sean cargados. Únicamente en el caso de tintes aniónicos directos hay un grado de precaución aconsejable, debido a que el caso de precipitación en la formulación puede ocurrir bajo ciertas circunstancias.

25 En todas las composiciones para tinte también es posible una pluralidad de diferentes sustancias de color que se van a utilizar; de forma similar, también es posible una pluralidad de diferentes precursores de tinte de oxidación del grupo de compuestos desarrollados y acoplados que se van a utilizar, por ejemplo compuestos aromáticos que tienen un grupo amino primario o secundario, heterociclos que contienen nitrógeno, compuestos hidroxilo aromáticos o aminoácidos, como se describe, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Alemana DE-A1-197 17 224.

30 Los tintes de la fórmula (I), para el propósito de modificación adicional de matices de color, también pueden comprender los tintes directos habituales, por ejemplo del grupo de las nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenazinas, fenotiazinas, metinas y los compuestos conocidos como Arianores, por ejemplo los compuestos conocidos por las denominaciones internacionales o nombres comerciales Amarillo HC 2, Amarillo HC 4, Amarillo HC 6, Amarillo Básico 57, Amarillo Básico 9, Naranja Disperso 3, Rojo HC 3, Rojo HC BN, Rojo Básico 76, Rojo Básico 2, Violeta Básico 14, Azul Básico 3, Azul Básico 6, Azul Básico 7, Azul Básico 9, Azul Básico 12, Azul Básico 26, Azul HC 2, Azul HC 7, Azul HC 12, Azul Disperso 3, Azul Básico 99, Violeta HC 1, Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, Negro Disperso 9, Marrón Básico 16 y Marrón Básico 17, y ácido picrámico, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamina-2'-carboxílico, 6-nitro- 1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, clorhidrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxietilamino)-2-nitrobenceno y 1-metil-3- nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenceno.

40 También son muy adecuados para combinación con los tintes preparados de acuerdo con la invención la nitroanilina cationizada y tintes antraquinona, por ejemplo aquellos descritos en las siguientes Especificaciones de Patente: US-5 298 029, US-5 360 930, US-5 169 403, US-5 256 823, US-5 135 543, EP-A-818 193, US-5 486 629 y EP-A-758 547.

45 También son fácilmente capaces de combinación tintes azo catiónicos, por ejemplo de acuerdo con GB-A-2 319 776, y los tintes oxazina descritos en DE-A-299 12 327 y mezclas de los mismos con los tintes directos adicionales indicados allí.

Las composiciones contienen los tintes preferiblemente en una cantidad de 0.01 a 5 % en peso, con base en la composición de tinte total.

50 Adicionalmente, las composiciones de tinte también pueden comprender tintes que ocurren en forma natural, por ejemplo henna roja, henna neutra, henna negra, flor de camomila, sándalo, té negro, corteza de espiño cervical, salvia, madera campeche, raíz de rubia, raíz de catechu, sedre y alkanet. Se describen métodos de tintura adecuados, por ejemplo, en la patente EP-A-404 868.

Con respecto a los componentes de tinte habituales adicionales, se hace referencia expresamente a la serie "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, paginas 248-250 (tintes directos), y capítulo 8, páginas 264 - 267 (tintes de oxidación), y por "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por The European Commission, obtainable in diskette form from the Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

No es necesario para los precursores de tintes de oxidación, cuando están presentes, o para los tintes cada uno ser compuestos individuales, sino que más bien las composiciones de tinte pueden adicionalmente comprender, dependiendo de los procedimientos de preparación para los tintes individuales, menores cantidades de componentes adicionales, que proporcionan tales componentes que no tienen efecto adverso en el resultado del tinte o no necesitan ser excluidos por otras razones, por ejemplo por razones toxicológicas.

Los tintes de la fórmula (I) también se pueden utilizar fácilmente en combinación con otros tintes y/o adyuvantes utilizados en tintura para cabello, por ejemplo con

- agentes oxidantes para lograr tintes iluminados, como se describe en la patente EP-A-810 851,
- agentes oxidantes en la forma de soluciones para fijar ondas permanentes, como se describe en la patente DE-A-197 13 698 o la patente WO 99/40895,
- composiciones de tinte de oxidación, como se describe en las patentes EP-A-850 636, EP-A-850 637, EP-A-850 638 y EP-A-852 135,
- composiciones de tinte de oxidación que contienen acopladores catiónicos, como se describe en las patentes WO 99/48856 y WO 99/48875,
- tintes de oxidación en la presencia de la enzima oxidoreductasa, como se describe en las patentes WO 99/17730 y WO 99/36034,
- tintes de oxidación autooxidables, como se describe en la patente WO 99/20234,
- derivados nitrobenzeno, como se describe en la patente WO 99/20235,
- polioles o poliéteres, como se describe en la patente EP-A-962 219,
- polímeros espesantes, como se describe en la patente EP-A-970 684,
- polímeros que contienen azúcar, como se describe en la patente EP-A-970 687,
- sales de amonio cuaternario, como se describe en la patente WO 00/10517,
- tensoactivos aniónicos, como se describe en la patente WO 00/10518,
- tensoactivos no iónicos, como se describe en la patente WO 00/10519 o
- siliconas, como se describe en la patente WO 00/12057.

Las composiciones de tintura producen tintes intensos aún a temperaturas fisiológicamente tolerables de menos de 45°C. De acuerdo con lo anterior, estas son especialmente adecuadas para teñir el cabello humano. Para uso en cabello humano, las composiciones de tintura se pueden incorporar usualmente en un portador cosmético acuoso. Los portadores cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo, cremas, emulsiones, geles y también soluciones de espuma que contienen tensoactivos, por ejemplo champú u otras preparaciones, que son adecuadas para uso en fibras que contienen queratina. Tales modos de aplicación se describen en detalle en Research Disclosure 42448 (Agosto 1999).

Si es necesario, también es posible incorporar composiciones de tintura en portadores anhidros, como se describe, por ejemplo, en la patente US-3 369 970. Las composiciones de tintura también son extraordinariamente adecuadas para el método de tintura descrito en la patente DE-A-3 829 870 utilizando un peine para tintura o brocha para tintura.

Las composiciones de tintura adicionalmente pueden comprender cualquier ingrediente activo, aditivo o adyuvante conocido para tales preparaciones. Las composiciones de tintura en muchos casos comprenden por lo menos un



tensoactivo, son adecuados en principio en tensoactivos aniónicos y también de iones dipolares, anfólicos, no iónicos y catiónicos. En muchos casos, sin embargo, se prueba ventajoso seleccionar los tensoactivos aniónicos, de iones dipolares y no iónicos.

5 Los tensoactivos aniónicos adecuados para uso en las preparaciones de tintura incluyen cualquier sustancia activa de superficie aniónica que es adecuada para uso en el cuerpo humano. Tal sustancia se caracteriza por un grupo aniónico que imparte solubilidad en agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipófilo que tiene aproximadamente de 10 a 22 átomos de carbono. Adicionalmente, los grupos glicol o poliglicol éter, éster, los grupos éter y amida y también los grupos hidroxilo pueden estar presentes en la molécula. Ejemplos de tensoactivos aniónicos adecuados, cada uno en la forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales

- 10 mono-, di- or tri-alcanolamonio que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol, son:
- ácidos grasos lineales que tienen de 10 a 22 átomos de carbono (jabones),
  - ácidos carboxílicos éter de la fórmula  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ , en la que R es un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 22 átomos de carbono y  $x = 0$  o de 1 a 16,
  - sarcosidas acilo que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
  - 15 - tauridas acilo que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
  - isotionatos acilo que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
  - mono- y di-alquil ésteres de ácido sulfosuccínico que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésteres monoalquilpolioxietilo de ácido sulfosuccínico que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y de 1 a 6 grupos oxietilo,
  - 20 - alcanosulfonatos lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
  - $\alpha$ -olefina sulfonatos lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
  - metil ésteres de ácido graso  $\alpha$ -sulfo de ácidos grasos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
  - alquil sulfatos y alquil poliglicol éter sulfatos de la fórmula  $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$ , en los que R' es un grupo alquilo preferiblemente lineal que tienen de 10 a 18 átomos de carbono y  $x' = 0$  o de 1 a 12,
  - 25 - mezclas de hidroxisulfonatos de superficie activa de acuerdo con la DE-A-37 25 030,
  - hidroxialquilpolietileno y/o hidroxialquilenepropilenglicol éteres sulfatados de acuerdo con la DE-A-37 23 354,
  - sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen de 12 a 24 átomos de carbono y de 1 a 6 enlaces dobles de acuerdo con la DE-A-39 26 344,
  - 30 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que son productos de adición de aproximadamente de 2 a 15 moléculas de óxido de etileno y/o óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono.

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

40 El término "tensoactivos de iones dipolares" denota compuestos de superficie activa que llevan por lo menos un grupo de amonio cuaternario y por lo menos un grupo  $-COO(-)$  o  $-SO_3(-)$  en la molécula. Los tensoactivos de iones dipolares que son especialmente adecuados son las así llamadas betainas, tales como N-alquil-N,N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoalquildimetilamonio glicinato, N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoacilaminopropildimetilamonio glicinato, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxietilimidazolines que tienen cada uno de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también cocoacilaminoetil-hidroxietilocarboximetil glicinato. Un tensoactivo de ión dipolar preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido por la betaina cocamidopropilo de nombre CTFA.

45 Los tensoactivos anfólicos se entiende que significa compuestos de superficie activa que, además contienen un grupo alquilo  $C_8-C_{18}$  o -acilo, que contienen por lo menos un grupo amino libre y por lo menos un grupo  $-COOH$  o -

5 SO<sub>3</sub>H en la molécula y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensoactivos anfólicos adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietilo-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, cada uno tienen aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Especialmente los tensoactivos anfólicos preferidos son N-cocoalquilaminopropionato, coco-acilaminoetilaminopropionato y acilsarcosina C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>.

Los tensoactivos no iónicos contienen como el grupo hidrófilo, por ejemplo, un grupo poliol, un grupo polialquilenglicol éter o una combinación de poliol y grupos éter poliglicol.

Tales compuestos son, por ejemplo:

- 10 - productos de adición de 2 a 30 mol de óxido de etileno y/o de 0 a 5 mol de óxido de propileno con alcoholes grasos lineales que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono y con alquilfenoles que tienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,
- mono y diésteres de ácido graso C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> de productos de adición de 1 a 30 mol de óxido de etileno con glicerol,
- mono- y -oligo-glicosidas de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y análogos etoxilados de las mismas,
- 15 - productos de adición de 5 a 60 mol de óxido de etileno con aceite de ricino y aceite de ricino hidrogenado,
- productos de adición de óxido de etileno con ésteres de ácidos grasos de sorbitán,
- productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácido graso.

20 Ejemplos de tensoactivos catiónicos adecuados para uso preparaciones para el tratamiento del cabello son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a haluros de amonio, tales como cloruros alquiltrimetilamonio, cloruros dialquildimetilamonio y cloruros trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro cetiltrimetilamonio, cloruro esteariltrimetilamonio, cloruro diestearildimetilamonio, cloruro laurildimetilamonio, cloruro laurildimetilbencilamonio y cloruro tricetilmetilamonio. Los tensoactivos catiónicos adecuados adicionales son los hidrolizados de proteína cuaternarios.

25 También son adecuados los aceites de silicona catiónicos, por ejemplo los productos comercialmente disponibles Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Emulsión Dow Corning 929 (que comprende una silicona modificada hidroxilamino, también conocida como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) y Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos dicuaternarios, Quaternium-80).

30 Las alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido graso, tales como la estearilamidopropildimetilamina que se puede obtener bajo el nombre Tego Amid® 18, se distinguen especialmente por su buena biodegradabilidad, además de su buena acción de acondicionamiento.

De forma similar altamente biodegradable son compuestos de éster cuaternarios, así llamados "esterquats", tales como los metilhidroxialquildialcoilalquilamonio metosulfatos vendidos bajo la marca comercial Stepantex®.

35 Un ejemplo de un derivado de azúcar cuaternario se puede utilizar como un tensoactivo catiónico es el producto comercial Glucquat®100, de acuerdo con la nomenclatura CTFA " cloruro lauril metil glucet-10 hidroxipropil diamonio".

40 Los compuestos que contienen el grupo alquilo utilizados como tensoactivos pueden ser sustancias únicas, pero se prefiere usualmente utilizar materias primas naturales de origen vegetal o animal como materiales de partida en la preparación de tales sustancias, con el resultados que las mezclas de sustancia obtenidas tienen diferentes longitudes de cadena alquilo de acuerdo con la materia prima particular utilizada.

45 Los tensoactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno con alcoholes grasos o son derivados de tales productos de adición pueden ser productos que tienen una distribución homóloga "normal" o productos que tienen una distribución homóloga restringida. La distribución homóloga "normal" se entiende que significa mezclas de homólogos obtenidos en la reacción de alcohol de ácido graso y óxido de alquilen utilizando metales alcalinos, hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino como catalizadores. Las distribuciones homólogas restringidas, por otra parte, se obtienen cuando, por ejemplo, se utilizan hidrotalcitas, sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos, u óxidos de metal alcalino, hidróxidos o alcoholatos como catalizadores. Se puede preferir el uso de productos que tiene distribución homóloga restringida.

Ejemplos de ingredientes activos adicionales, adyuvantes y aditivos son:

- polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/vinil acrilato, copolímeros de polivinilpirrolidona y vinilpirrolidona/ vinil acetato y polisiloxanos,
- 5 - polímeros catiónicos, tales como éteres celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de cloruro dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro dimetildialilamonio y ácido acrílico que están comercialmente disponibles bajo el nombre Merquat® 280 y el uso el cual se describe en tintura para cabello, por ejemplo, en DEA 4 421 031 o EP-A-953 334, copolímeros de cloruro acrilamida/dimetildialilamonio, copolímeros dimetilaminoetil metacrilato/ vinilpirrolidona cuaternizados con dietil sulfato, copolímeros de metocloruro vinilpirrolidona/imidazolinio,
- 10 - alcohol polivinílico cuaternizado,
- polímeros de iones dipolares y anfotéricos, por ejemplo copolímeros de cloruro acrilamidopropil-trimetilamonio /acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metil metacrilato/tert-butilaminoetil metacrilato/2-hidroxipropil metacrilato,
- polímeros aniónicos, por ejemplo ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos entrecruzados, copolímeros de vinil acetato/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/vinil acrilato, copolímeros de vinil acetato/butil maleato/isobornil acrilato, copolímeros de metil vinil éter/anhidrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/etil acrilato/N-tert-butilacrilamida,
- 15 - espesantes, tales como goma agar, goma guar, alginatos, goma xantano, goma arábica, goma karaya, harina de algarrobo, gomas de semilla de lino, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo metil celulosa, hidroxialquil celulosa y carboximetil celulosa, fracciones y derivados de almidón, tales como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas, por ejemplo bentonita, o hidrocoloides completamente sintéticos tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico,
- agentes estructurantes, tales como glucosa y ácido maleico,
- compuestos acondicionadores de cabello, tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalinas, aceites de silicona, y también compuestos acondicionadores, por ejemplo tales como aquellos descritos en la patente DE-A-197 29 080, EP-A-834 303 o EP-A-312 343,
- 25 - 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 de perfume, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas,
- solubilizantes, tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y dietilenglicol,
- 30 - ingredientes activos anticaspa, tales como piroctona, olaminas y omadina de Zinc,
- sustancias adicionales para ajustar el pH,
- ingredientes activos tales como pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidonacarboxílicos y sales de los mismos, extractos de planta y vitaminas,
- colesterol, - estabilizantes de luz y absorbentes UV, como se describe, por ejemplo, en la patente EP-A-819 422,
- 35 - reguladores de consistencia, tales como ésteres de azúcar, ésteres de polioliol o éteres alquil polioliol,
- grasas y ceras, tales como espermaceti, cera de abejas, cera montana, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácido graso,
- alcanolamidas de ácido graso,
- polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50.000, por ejemplo tal como aquellos descritos en la patente EP-A-801 942,
- 40 - agentes complejantes, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,

- sustancias de penetración e inflamación, tales como polioles y éteres polioli, como se menciona extensivamente, por ejemplo, en la patente EPA- 962 219, por ejemplo glicerol, propilenglicol, monoetil éter propilenglicol, butilglicol, alcohol bencílico, carbonatos, hidrogen carbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios o terciarios, imidazols, tanninas, pirrol,

- 5 - opacificantes, tales como látex,
- agentes perlizantes, tales como mono- y di-estearato etilenglicol,
- propulsores, tales como mezclas de propano-butano, N<sub>2</sub>O, dimetil éter, CO<sub>2</sub> y aire, y también
- antioxidantes.

10 Los constituyentes del portador acuoso se utilizan en la preparación de las composiciones de tintura en las cantidades habituales para este propósito; por ejemplo los emulsificantes se utilizan en concentraciones de 0.5 a 30 % en peso y los espesantes en concentraciones de 0.1 a 25 % en peso de la composición de tinte total.

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

15 Para tinturar fibras que contienen queratina, especialmente para tinturar cabello humano, las composiciones de tintura, de manera general en la forma del portador cosmético acuoso, se aplican al cabello en una cantidad de 50 a 100 g, se dejan en el cabello durante aproximadamente 30 minutos y luego se enjuagan o se lavan con un champú para cabello disponible comercialmente.

Se pueden aplicar precursores de tinte de oxidación a las fibras que contienen queratina simultáneamente o sucesivamente, el orden en que se apliquen no es importante.

20 Los compuestos de la fórmula (I) y los precursores de tinte de oxidación de las composiciones de tintura se pueden almacenar separadamente o juntos, en una preparación como líquido a pasta (acuosa o no acuosa) o en la forma de un polvo seco. Cuando los componentes se almacenan a una preparación líquida, la preparación debe ser sustancialmente anhidra con el fin de reducir la reacción de los componentes. Cuando se almacenan separadamente, los componentes reactivos se mezclan íntimamente con otros solo inmediatamente antes de uso. En el caso de almacenamiento seco, antes de uso se agrega usualmente una cantidad definida de agua caliente (de 25 50 a 80°C) y se prepara una mezcla homogénea.

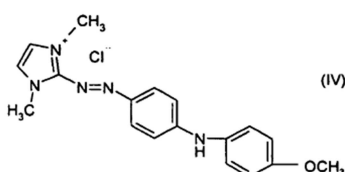
Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar la invención pero el alcance de la invención no se limita a estos. La temperatura se da en grados Celsius. Las partes y porcentajes se relacionan en peso, a menos que se indique otra cosa.

#### Ejemplo 1 (Prueba de comparación)

30 Se introducen en un recipiente 45 g de dimetilformamida y, bajo nitrógeno, se disuelven allí 54 g de 4-anisidina. Luego, a temperatura ambiente, se agregan 50 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxifenilazo)-imidazol, que tiene un título de aproximadamente 85 %. Con agitación, se forma una masa viscosa, que se calienta a una temperatura de 92° C. Después de 3 horas se agregan un adicional de 54 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxifenilazo)-imidazol. La masa 35 relativamente fluida se agita bajo nitrógeno a una temperatura interna de 92° C durante 45 horas. La conversión es 85 %.

Luego en el curso de 1.5 horas, sin calentamiento, se agregan 170 g de dimetilformamida, la temperatura cae a aproximadamente 60° C. Cuando se completa la adición, la mezcla se enfría a 25° C en el curso de 4 horas. La suspensión altamente fluida se separa mediante filtración por succión. El residuo de filtración se drena vigorosamente bajo succión y se lava con dimetilformamida y luego se purifica.

40 Se obtienen aproximadamente 78 g del producto de la fórmula (IV),



en un rendimiento de 63 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

### Ejemplo 2 (Técnica Anterior)

El procedimiento es similar a aquel en el Ejemplo 1. Se agregan adicionalmente 10 g de trietilamina a la masa de reacción como catalizador. Después del mismo tiempo de reacción de 45 horas, pero a 80°C, se comprueba a una conversión de 95 %. El trabajo se lleva a cabo en forma idéntica, se obtiene un rendimiento de 88.6 g del producto de la fórmula (IV), es decir 71.6 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

### Ejemplo 3

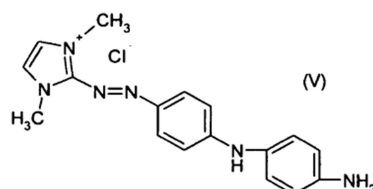
El procedimiento es similar a aquel en el Ejemplo 1. Se agregan 2 g de di-aza-biciclooctano (DABCO) a la masa de reacción como catalizador. Después del mismo tiempo de reacción de 45 horas, pero a 80°C, la conversión es virtualmente cuantitativa. El trabajo se lleva a cabo en forma idéntica, se obtiene un rendimiento de 107 g del producto de la fórmula (IV), es decir 86.6 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

### Ejemplo 4 (Prueba de comparación)

Se introducen 200 g de 2-propanol en un recipiente y, bajo nitrógeno, se disuelven 52 g de 1,4-fenilenodiamina. Luego, a temperatura ambiente, se agregan 50 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxifenilazo)-imidazol, que tiene un título de aproximadamente 85 %. Con agitación, se forma una masa viscosa, que se calienta bajo reflujo a una temperatura de 80°C. Después de 3 horas se agregan un adicional de 54 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxifenilazo)-imidazol. La masa relativamente fluida se agita bajo nitrógeno a una temperatura interna de 90°C durante 34 horas adicionales. La conversión es 70 %.

Al final del tiempo de reacción, la mezcla se enfría a 25°C en el curso de 4 horas. La suspensión altamente fluida se separa mediante filtración por succión, el residuo de filtración se drena vigorosamente bajo succión y se lava con 45 ml de 2-propanol y luego se purifica.

Aproximadamente se obtienen 77 g del producto de la fórmula (V),



en un rendimiento de 63 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

### Ejemplo 5

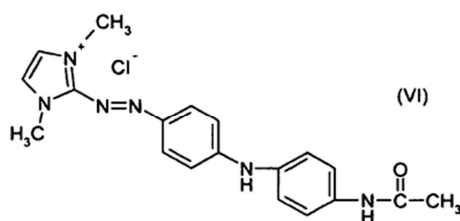
El procedimiento es similar a aquel en el Ejemplo 4. Se agregan 4 g de DABCO a la masa de reacción como catalizador. Después de un tiempo de reacción de 15 horas, se comprueba una conversión de 95 %. El trabajo se lleva a cabo en forma idéntica, se obtiene un rendimiento de 89 g del producto, es decir 72 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

### Ejemplo 6

Se introducen 145 g de 1-butanol en un recipiente y, bajo nitrógeno, se disuelven 64 g de 4-acetamido-anilina. Luego, a temperatura ambiente, se agregan 4 g (36 partes) de DABCO como catalizador y 50 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxifenilazo)-imidazol, que tiene un título de aproximadamente 85 %. Con agitación, se forma una masa viscosa, que se calienta a una temperatura de 90°C. Después de 3 horas se agregan un adicional de 54 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxifenilazo)-imidazol. La masa relativamente fluida se agita bajo nitrógeno a una temperatura interna de 92°C durante 25 horas. La conversión es 95 %.

Luego en el curso de 1.5 horas, sin calentamiento, se agregan 170 g de 1-butanol, la temperatura cae a aproximadamente 60°C. Cuando se completa la adición, la mezcla se enfría a 25°C en el curso de 4 horas. La suspensión altamente fluida se separa mediante filtración por succión, el residuo de filtración se drena vigorosamente bajo succión y se lava con 45 ml de 1-butanol y luego se purifica.

Aproximadamente se obtienen 108 g del producto de la fórmula (VI),



en un rendimiento de 83 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

#### Ejemplo 7 (Prueba de comparación)

- 5 El procedimiento es similar a aquel en el Ejemplo 6, pero no se agrega catalizador a la masa de reacción. Después de un tiempo de reacción de 45 horas, se comprueba una conversión de 70 %. El trabajo se lleva a cabo en forma idéntica, se obtiene un rendimiento de 78.3 g del producto de la fórmula (VI), es decir 60 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

#### Ejemplo 8

- 10 Se introducen 50 g de acetonitrilo en un recipiente y, bajo nitrógeno, se disuelven 54 g de 4-anisidina. Luego, a temperatura ambiente, se agregan 50 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxifenilazo)-imidazol, que tiene un título de aproximadamente 85 %, y 2 g de DABCO como catalizador. Con agitación, se forma una masa viscosa, que se calienta a la temperatura de ebullición de 85°C. Después de 3 horas adicionales se agregan un adicional de 54 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxifenilazo)-imidazol. La masa relativamente fluida se agita bajo nitrógeno a una temperatura interna de 80 - 85°C durante 45 horas adicionales. La conversión es 90 %.

- 15 Luego en el curso de 1.5 horas, sin calentamiento, se agregan 170 g de acetonitrilo, la temperatura cae a aproximadamente 60°C. Cuando se completa la adición, la mezcla se enfría a 25°C en el curso de 4 horas. La suspensión altamente fluida se separa mediante filtración por succión, el residuo de filtración se drena vigorosamente bajo succión y se lava con 45 ml de acetonitrilo y luego se purifica.

- 20 Aproximadamente se obtienen 86.8 g del producto de la fórmula (IV), en un rendimiento de 70 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

#### Ejemplo 9 (Prueba de comparación)

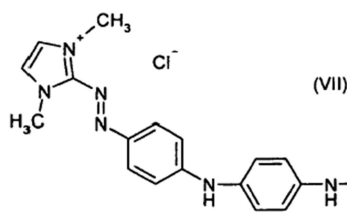
- 25 El procedimiento es similar a aquel en el Ejemplo 8, pero no se agrega catalizador a la masa de reacción. Después de un tiempo de reacción de 45 horas, la conversión es 60 %. El trabajo se lleva a cabo en forma idéntica, se obtiene un rendimiento de 62 g del producto de la fórmula (IV), es decir 50 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

#### Ejemplo 10

- 30 Se introducen 50 g de acetonitrilo en un recipiente y, bajo nitrógeno, se disuelven 65 g de 4-formamido-anilina. Luego, a temperatura ambiente, se agregan 104 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxifenilazo)-imidazol, que tiene un título de aproximadamente 85 %, y 2 g de DABCO. Con agitación, se forma una masa viscosa, que se calienta a una temperatura de ebullición de 85°C. La masa relativamente fluida se agita bajo nitrógeno a una temperatura interna de 80 - 85°C durante 15 horas adicionales. La conversión es 90 %.

- 35 Luego en el curso de 1.5 horas, sin calentamiento, se agregan 170 g de acetonitrilo, la temperatura cae a aproximadamente 60°C. Cuando se completa la adición, la mezcla se enfría a 25°C en el curso de 4 horas. La suspensión altamente fluida se separa mediante filtración por succión, el residuo de filtración se drena vigorosamente bajo succión y se lava con 45 ml de acetonitrilo y se drena bajo succión.

El residuo de filtración húmedo se suspende en 300 ml de agua y se agita a 80°C durante 3 horas. La suspensión luego se enfría a temperatura ambiente y se separa mediante filtración por succión. El residuo de filtración se lava con 100 ml de una solución de sal al 3 %, se drena vigorosamente bajo succión y luego se seca. Se obtienen aproximadamente 96.8 g del producto de la fórmula (VII),



en un rendimiento de 75 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

### Ejemplo 11

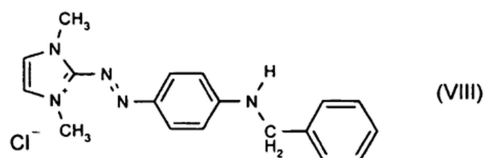
5 Se introducen 100 g de acetonitrilo en un recipiente y, bajo nitrógeno, se disuelven 58 g de bencilamina. Luego, a temperatura ambiente, se agregan 104 g de 1,3-dimetil-2-(4'-metoxi-fenilazo)-imidazol, que tiene un título de aproximadamente 85 %, y 2 g de DABCO. Con agitación, se forma una masa viscosa, que se calienta a la temperatura de ebullición de 65°C. La masa relativamente fluida se agita bajo nitrógeno a una temperatura interna de 60 - 65°C durante 10 horas adicionales. La conversión es aproximadamente 95 %.

10 Luego en el curso de 1.5 horas, sin calentamiento, se vierten 70 g de acetonitrilo, la temperatura cae a aproximadamente 50°C. Cuando se completa la adición, la mezcla se enfría a 25°C en el curso de 4 horas. La suspensión altamente fluida se separa mediante filtración por succión, el residuo de filtración se drena vigorosamente bajo succión y se lava con 45 ml de acetonitrilo y se drena bajo succión.

15 El residuo de filtración húmedo se suspende en 300 ml de agua y se agita a 70°C durante 3 horas. La suspensión luego se enfría a temperatura ambiente y se separa mediante filtración por succión. El residuo de filtración se lava con 100 ml de una solución de sal al 3 %, se drena vigorosamente bajo succión y luego se seca. Se obtienen aproximadamente 86.8 g del producto de la fórmula (VIII), en un rendimiento de 80 % calculado sobre la base de la cantidad del material de partida utilizado.

### Ejemplo de Aplicación A

Una solución al 0.1 % del tinte de la fórmula (VIII) preparado de acuerdo con la invención



20 (Ejemplo 11) en una base de tensoactivo, que consiste de 10 % de cocoanfoglucinato y 90 % de agua, se aplica durante 20 minutos a una hebra cada una de cabello humano blanco decolorado y no decolorado ("virgen blanco italiano" IMHAIR Ltd.), se lava con champú y se enjuaga una vez. Se obtienen tintes escarlata brillantes, muy intensos de matices idénticos en ambas calidades de cabello. De forma sorprendente, la resistencia de tinción y la rapidez de lavado son excelentes y muy similares en ambas calidades de cabello, que testifica la buena capacidad de nivelación de este producto.

25

### Ejemplo de Aplicación B

Una solución al 10 % de un tensoactivo no iónico (marca comercial registrada Plantaren® de la compañía Henkel) se ajusta a pH 9.5 con ácido cítrico, y se disuelve 0.06 % del tinte del Ejemplo 6 preparado de acuerdo con la invención.

30 Se aplican 2 g de la solución resultante a una hebra (1 g) de cabello humano blanco no dañado ("Virgen blanco italiano" IMHAIR Ltd.), se lava con champú y se enjuaga una vez. Se obtiene un tinte violeta muy intenso, que permanece claramente visible aún después de ocho lavados de cabello. El tinte también es muy resistente a la luz.

### Ejemplo de Aplicación C

35 Una solución al 10 % de un tensoactivo no iónico (marca comercial registrada Plantaren® de la compañía Henkel) se ajusta a pH 5.5 con ácido cítrico. A 100 g de esta solución se agregan 0.20 g del tinte de acuerdo con el Ejemplo 1 de la patente WO 95/01772 (tinte amarillo) y 0.05 g del tinte del Ejemplo 6 preparado de acuerdo con la invención. Se aplican 2 g de la solución resultante a una hebra (1 g) de cabello humano blanco no dañado ("Virgen blanco

italiano" IMHAIR Ltd.), se lava con champú y se enjuaga una vez. Se obtiene un tinte color rojo-cobre muy intenso, que se distingue por excelente solidez para lavar, frotar y aclarar.

**Ejemplo de Aplicación D**

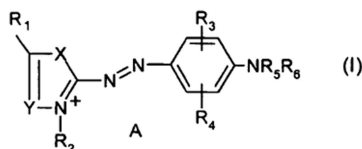
5 Una solución de 10 % de un tensoactivo no iónico (marca comercial registrada Plantaren® de la compañía Henkel) se ajusta a pH 5.5 con ácido cítrico. A 100 g de esta solución se agregan 0.25 g del tinte de acuerdo con el Ejemplo 1 de la patente WO 95/01772 (tinte amarillo), 0.08 g del tinte de acuerdo con Ejemplo 46 de la patente WO 95/01772 (tinte naranja) y 0.11 g del tinte del Ejemplo 1 preparado de acuerdo con la invención. Se aplican 4 g de la solución resultante a una hebra (1 g) de cabello humano decolorado, se lava con champú y se enjuaga una vez. Se obtiene un tinte negro muy intenso, que se distingue por excelente solidez lavar y frotar.

10



REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un compuesto azo de la fórmula (I)



en donde

5 X es -O- o -NR<sub>7</sub>-,

Y es -N= o -CR<sub>8</sub>=,

A es un anión incoloro,

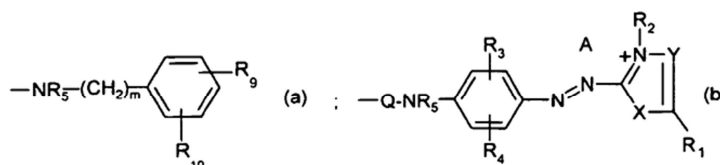
R<sub>1</sub> y R<sub>8</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; halógeno o nitro,

10 R<sub>2</sub> y R<sub>7</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, CN o por fenilo,

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; o halógeno,

15 R<sub>5</sub> es hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo,

R<sub>6</sub> es hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; o un radical de la fórmula (a) o (b)



20 en donde

X, Y, A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son como se definió anteriormente, y

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; -OR<sub>11</sub>; -NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub> o -NR<sub>11</sub>COR<sub>12</sub>, en donde

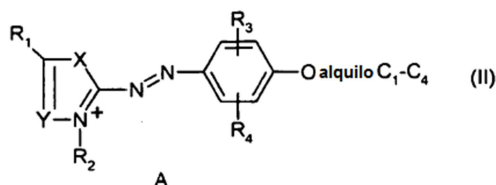
25 R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; -NH<sub>2</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo,

Q es un miembro de puente, y

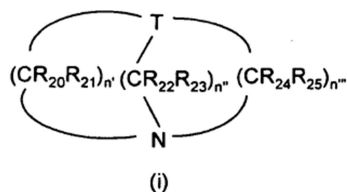
m es 0 o 1, o

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que se unen forman un anillo pirrolidina, piperidina, morfolino o piperazina,

mediante la reacción de un compuesto de la fórmula (II) o una mezcla de compuestos de la fórmula (II)



con un compuesto de la fórmula (III) o con una mezcla de compuestos de la fórmula (III)  $\text{NHR}_5\text{R}_6$  (III), en donde todos los sustituyentes son como se definió anteriormente, en un solvente inerte o mezcla de solvente, cuyo proceso comprende agregar a la mezcla de reacción por lo menos una amina terciaria de la fórmula



5

y/o por lo menos un alcoholato de la fórmula



en donde  $\text{R}_{13}$  es alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  no sustituido o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  sustituido por  $-\text{OH}$ ,  $-\text{alcoxi C}_1\text{-C}_4$ , halógeno,  $-\text{CN}$  o por fenilo,

10 Z es un metal alcalino-;

$\text{R}_{20}$ ,  $\text{R}_{21}$ ,  $\text{R}_{22}$ ,  $\text{R}_{23}$ ,  $\text{R}_{24}$  y  $\text{R}_{25}$  cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  no sustituido o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  sustituido por  $-\text{OH}$ ,  $-\text{alcoxi C}_1\text{-C}_4$ , halógeno,  $-\text{CN}$  o por fenilo,

T es N o CH; y  $n'$ ,  $n''$  y  $n'''$  son cada uno independientemente del otro 1, 2, 3 o 4.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

15 X es  $-\text{NR}_7-$ ,

Y es  $-\text{CR}_8=$ ,

A es un anión incoloro,

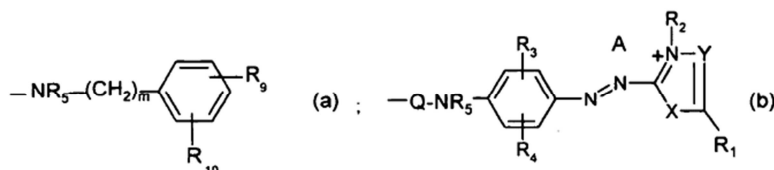
$\text{R}_1$  y  $\text{R}_8$  cada uno independientemente del otro son hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$  no sustituido.

$\text{R}_2$  y  $\text{R}_7$  son cada uno independientemente del otro alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$  no sustituido o hidroxietilo,

20  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  cada uno independientemente del otro son hidrógeno; metilo; metoxi o cloro,

$\text{R}_5$  es hidrógeno; metilo o etilo,

$\text{R}_6$  es hidrógeno; metilo; etilo, o un radical de la fórmula (a) o (b)



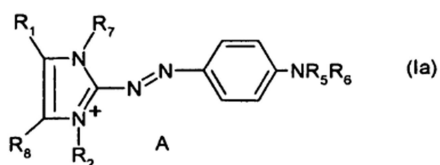
en donde X, Y, A,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  tienen los significados preferidos dados anteriormente, y

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo; -OR<sub>11</sub>; -NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub> o -NR<sub>11</sub>COR<sub>12</sub>, en donde

R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; -NH<sub>2</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo,

5 Q es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo, y m es 0 o 1.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de un compuesto azo de la fórmula (Ia)



en donde

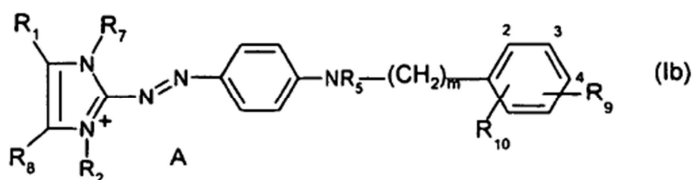
10 R<sub>1</sub> y R<sub>8</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno o metilo,

R<sub>2</sub> y R<sub>7</sub> son cada uno independientemente del otro metilo o etilo,

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno; metilo o etilo y

A es un anión incoloro.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de un compuesto azo de la fórmula (Ib)



15

en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>8</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno o metilo,

R<sub>2</sub> y R<sub>7</sub> son cada uno independientemente del otro metilo o etilo,

R<sub>5</sub> es hidrógeno o metilo,

20 R<sub>9</sub> es hidrógeno o metilo,

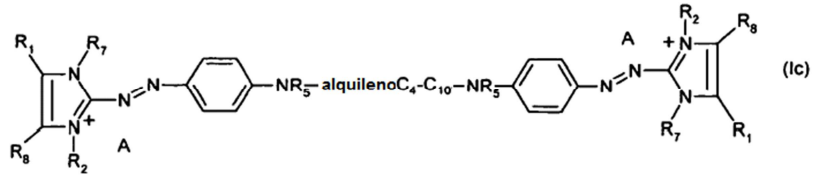
R<sub>10</sub> es hidrógeno; metoxi; etoxi; -NH<sub>2</sub>; -NHCOH; -NHCOCH<sub>3</sub>; -NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o -NHCONH<sub>2</sub>,

R<sub>10</sub> está preferiblemente en la posición 4,

m es 0 o 1 y

A es un anión incoloro.

25 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de un compuesto azo de la fórmula (Ic)



en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>8</sub> cada uno independientemente del otro son hidrógeno o metilo,

R<sub>2</sub> y R<sub>7</sub> son cada uno independientemente del otro metilo o etilo,

5 R<sub>5</sub> es hidrógeno o metilo, y

A es un anión incoloro.

6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se utiliza por lo menos un alcoholato de la fórmula R<sub>13</sub>O-Z, en donde

R<sub>13</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por -OH, -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, -CN o por fenilo, y

10 Z es un metal alcalino, especialmente sodio.

7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde agua; un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; un nitrilo alquilo; una dialquilformamida y/o un sulfóxido se utiliza como solvente.

8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 140°C, preferiblemente de 50 a 120°C.