



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0617916-9 A2**

(22) Data de Depósito: 16/10/2006
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) Int.Cl.:

A61Q 5/10 2006.01
A61Q 5/06 2006.01
A61K 8/25 2006.01
A61K 8/35 2006.01
A61K 8/58 2006.01
C09C 1/30 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA TINGIMENTO DE FIBRAS CONTENDO QUERATINA, E PARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS**

(30) Prioridade Unionista: 26/10/2005 EP 05 109984.4

(73) Titular(es): Ciba Holding Inc.

(72) Inventor(es): Andreas Mühlebach, Beate Fröhling, Christian Cremer, Olof Wallquist, Richard Lewis Riggs, Thomas Giesenber

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006067417 de 16/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/048722 de 03/05/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA TINGIMENTO DE FIBRAS CONTENDO QUERATINA, E PARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS. A presente invenção refere-se a um processo para o tingimento de fibras contendo queratina compreendendo tratamento das fibras com pelo menos uma partícula funcionalizada compreendendo sobre a superfície um cromóforo orgânico que é ligado por meio de um membro ponte, em que as partículas são baseadas em SiO_2 , Al_2O_3 ou misturas destas, e as partículas funcionalizadas transportam uma carga positiva.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA TINGIMENTO DE FIBRAS CONTENDO QUERATINA, E PARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS".

A presente invenção refere-se a um processo para corante de
5 fibras contendo queratina, especialmente cabelo humano, em que partículas especificamente funcionalizadas são usadas como corantes.

É conhecido, por exemplo, de WO 95/01772, que os corantes catiônicos podem ser usados para o tingimento de fibras contendo queratina. Essa classe de corante exibe muitos tons brilhantes. Uma desvantagem,
10 entretanto é sua firmeza insatisfatória à hidrólise e à luz, sua firmeza frequentemente inadequada sob condições de redução ou oxidação, e sua estabilidade de armazenagem frequentemente insatisfatória (veja: John F. Corbett: "The Chemistry of Hair-Care Products", JSCD August 1976, p. 290). Frequentemente, o manchamento de pele também é uma consequência.
15 Além disso, existe uma necessidade de tingir cabelos com compostos que fornecem facilmente acesso ao espectro total de cores.

O objetivo da presente invenção é fornecer corantes para o tingimento de fibras contendo queratina que são distingüidas pelo tingimento profundo e simultaneamente tendo propriedades de boa firmeza com respei-
20 to à lavagem, luz, lavagem com xampu e escovamento, que preferivelmente exibem firmeza satisfatória sob condições de tingimento de redução ou oxidação, e que causam menos manchamento de pele.

A matéria em questão da presente invenção é com base na idéia de usar nano-, submicro ou micropartículas de dióxido de sílica ou alumina modificada na superfície com pelo menos um corante quimicamente
25 ligado, se adicionalmente requerido um grupo catiônico quimicamente ligado e, se requerido preparar a eles compatível a um solvente, um grupo compatibilizador. Com este método e usando diferentes corantes coloridos, é possível sintetizar de preferência homodispersar partículas com qualquer cor
30 necessária. Além disso, a carga catiônica não deve necessariamente ser parte do corante; a carga catiônica pode também ser introduzida por outros grupos adicionais que permitem ajustar a carga para um nível desejado.

A presente invenção, portanto refere-se a um processo para tingimento de fibras contendo queratina compreendendo tratar as fibras com pelo menos uma partícula funcionalizada compreendendo sobre a superfície um cromóforo orgânico que é ligado por meio de um membro ponte, em que
 5 as partículas são baseadas em SiO_2 , Al_2O_3 ou misturas destas, e as partículas funcionalizadas transportam uma carga positiva.

As partículas funcionalizadas compreendendo um cromóforo orgânico covalentemente ligado transportam uma carga positiva (por exemplo, com nitrogênio, enxofre ou fósforo como átomo transportando carga).
 10 Exemplos de grupos catiônicos são grupos amônio, fosfônio ou sulfônio catiônicos. É preferido que as partículas compreendam um grupo amônio catiônico.

Exemplos de grupos amônio catiônicos são aqueles da fórmula $-\text{N}(\text{R}_1^+)_3$, em que os três radicais R_1^+ podem ter significados iguais ou diferentes, e R_1^+ é hidrogênio; $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila que pode ser interrompida por $-\text{O}-$ e pode ser substituída por hidroxila ou fenila, e em que o radical de fenila pode ser também substituído por $\text{C}_1\text{-C}_8$ alquila, $\text{C}_1\text{-C}_8$ alcóxi ou halogênio; ou fenila que pode ser substituída por $\text{C}_1\text{-C}_8$ alquila, $\text{C}_1\text{-C}_8$ alcóxi ou halogênio. É preferido que R_1^+ seja hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila ou $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ hidroxialquila, mais
 20 preferivelmente hidrogênio ou $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila, especialmente $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila.

Exemplos de grupos fosfônio catiônicos são aqueles da fórmula $-\text{P}(\text{R}_1^+)_3$, em que os três radicais R_1^+ podem ter significados iguais ou diferentes, e são como definidos acima.

Exemplos de grupos sulfônio são aqueles de fórmula $-\text{S}(\text{R}_1^+)_2$,
 25 em que os dois radicais R_1^+ podem ter significados iguais ou diferentes, e são como definidos acima.

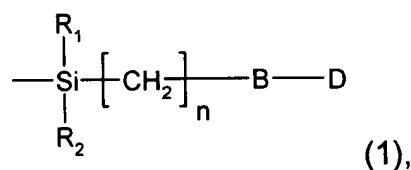
No contexto da presente invenção deve-se entender que os grupos catiônicos podem também compreender os contra-íons aniônicos correspondentes.

30 Contra-íons aniônicos denotam, por exemplo, um ânion orgânico ou inorgânico, tal como haleto, preferivelmente cloreto e floreto, sulfato, sulfato de hidrogênio, fosfato, tetrafluoreto de boro, carbonato, bicarbonato,

oxalato ou sulfato de C₁-C₈alquila, especialmente sulfato de metila ou sulfato de etila; contra-íon aniônico também denota lactato, formiato, acetato, propionato ou um ânion complexo, tal como o sal duplo de cloreto de zinco. O contra-íon aniônico é especialmente um haleto, preferivelmente cloreto, fluoreto ou iodeto, sulfato, sulfato de hidrogênio, sulfato de metila, sulfato de etila, fosfato, formiato, acetato ou lactato. O contra-íon aniônico é mais especialmente fluoreto, cloreto, iodeto, sulfato de metila, sulfato de etila, formiato ou acetato.

Quanto ao cromóforo orgânico as definições e preferências fornecidas nos seguintes para D aplicam-se.

São preferidas partículas funcionalizadas compreendendo, covalentemente ligado a um átomo de oxigênio sobre a superfície, um radical de fórmula



em que

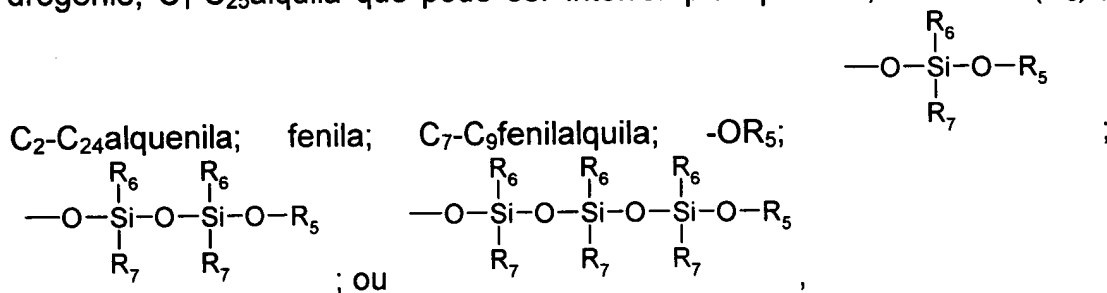
R₁ e R₂ são independentemente um do outro hidrogênio, superfície de partícula -O-, ou um substituinte,

B é a ligação direta ou um membro ponte,

D é um radical de um cromóforo orgânico, e

n é 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12.

R₁ e R₂ são, por exemplo, independentemente um do outro hidrogênio; C₁-C₂₅alquila que pode ser interrompida por -O-, -S- ou -N(R₃)-;



R₅ é hidrogênio; C₁-C₂₅alquila que pode ser interrompida por -O-,

-S- ou -N(R₃)-; C₂-C₂₄alquenila; fenila; C₇-C₉fenilalquila;

$$\begin{array}{c} \text{R}_8 \\ | \\ \text{---Si---R}_9 \\ | \\ \text{R}_{10} \end{array} \quad ; \text{ ou a su-}$$

perfície de partícula,

R_6 e R_7 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{25} alquila que pode ser interrompida por -O-, -S- ou -N(R_3)-; C_2 - C_{24} alquenila; fenila; C_7 - C_9 fenilalquila; ou -OR₅, e

5 R_8 , R_9 e R_{10} independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{25} alquila que pode ser interrompida por -O-, -S- ou -N(R_3)-; C_2 - C_{24} alquenila; fenila; ou C_7 - C_9 fenilalquila.

R_3 é hidrogênio ou C_1 - C_{12} alquila opcionalmente substituída. R_3 como radical de alquila pode ser substituído pelos grupos catiônicos mencionados anteriormente, especialmente por um grupo amônio catiônico. Preferivelmente, R_3 é hidrogênio ou C_1 - C_{12} alquila, especialmente hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila. Um significado muito preferido para R_3 é hidrogênio.

R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 e R_{10} como C_1 - C_{25} alquila pode ser um radical ramificado ou não-ramificado, por exemplo, metila, etila, propila, iso-
 15 propila, n-butila, sec-butila, isobutila, terc-butila, 2-etilbutila, n-pentila, isopentila, 1-metilpentila, 1,3-dimetilbutila, n-hexila, 1-metil-hexila, n-heptila, iso-heptila, 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-metileptila, 3-metileptila, n-octila, 2-etil-hexila, 1,1,3-trimetil-hexila, 1,1,3,3-tetrametilpentila, nonila, decila, undecila, 1-metilundecila, dodecila, 1,1,3,3,5,5-hexametil-hexila, tridecila, tetradecila, pentadecila, hexade-
 20 cila, heptadecila, octadecila, icosila ou docosila. Os radicais de alquila podem ser não-interrompidos ou interrompidos por -O-, -S- ou -N(R_3)-. Radicais de alquila tipo C_2 - C_{25} alquila, especialmente C_3 - C_{25} alquila, que são interrompidos por -O- ou -S- são, por exemplo, CH_3 -O- CH_2CH_2 -, CH_3 -S- CH_2CH_2 -, CH_3 -O- CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -, CH_3 -O- CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -, CH_3 -(O- CH_2CH_2)₂-O- CH_2CH_2 -,
 25 CH_3 -(O- CH_2CH_2)₃-O- CH_2CH_2 - ou CH_3 -(O- CH_2CH_2)₄-O- CH_2CH_2 -.

O preferido é C_1 - C_{12} alquila, especialmente C_1 - C_8 alquila, o qual radicais de alquila podem ser não-interrompidos ou interrompidos por -O-.

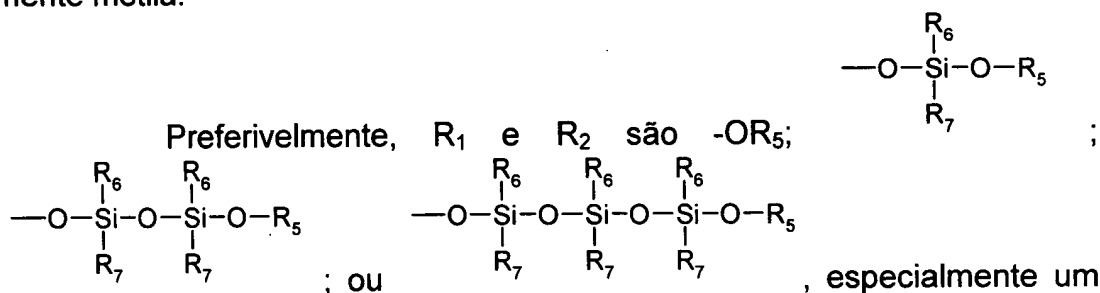
R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 e R_{10} como alquenila tendo 2 a 24 átomos de carbono podem ser um radical ramificado ou não-ramificado tal
 30 como, por exemplo, vinila, propenila, 2-butenila, 3-butenila, isobutenila, n-2,4-pentadienila, 3-metil-2-butenila, n-2-octenila, n-2-dodecenila, iso-dodecenila, oleila, n-2-octadecenila ou n-4-octadecenila. A preferência é dada a

alquenila tendo 3 a 18, especialmente 3 a 12, por exemplo, 3 a 6, especialmente 3 a 4 átomos de carbono.

5 R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 e R_{10} como C_7 - C_9 fenilalquila são, por exemplo, benzila, α -metilbenzila, α,α -dimetilbenzila ou 2-feniletila. A preferência é dada a benzila.

R_5 é preferivelmente hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, ou a superfície de partícula, especialmente a superfície de partícula, tipo superfície de Al_2O_3 ou a superfície de SiO_2 . Um significado muito preferido para R_5 é a superfície SiO_2 .

10 R_6 , R_7 , R_8 , R_9 e R_{10} são preferivelmente C_1 - C_4 alquila, especialmente metila.



15 radical de fórmula $-OR_5$, em que para R_5 , R_6 e R_7 os significados acima mencionados e preferências aplicam-se.

Mais preferivelmente, R_1 e R_2 são um radical de fórmula $-OR_5$, em que R_5 é a superfície de partícula, semelhante à superfície Al_2O_3 ou a superfície SiO_2 , especialmente à superfície de SiO_2 .

20 n é preferivelmente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, preferivelmente 2, 3 ou 4, especialmente 3.

B é, por exemplo, a ligação direta, $-O-$, $-S-$, $-N(R_3)-$, $-NH-SO_2-$, $-NH-CO-$, $-NH-CO-NH-CO-$ ou C_1 - C_{25} alquileno, o qual alquileno pode ser ligado e/ou ser interrompido por pelo menos um dos radicais selecionados do grupo consistindo em $-O-$, $-S-$, $-N(R_3)-$, $-N^+(R_3)_2-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-N(R_3)-CO-$, $-CO-N(R_3)-$ e fenileno, em que R_3 é hidrogênio ou C_1 - C_{12} alquila
25 opcionalmente substituída. O radical de C_1 - C_{25} alquileno pode ser não-substituído ou substituído, por exemplo, pelos grupos catiônicos mencionados anteriormente ou por hidróxi, preferivelmente por hidróxi. O radical de fenileno acima mencionado pode ser não-substituído ou substituído, por e-

xemplo, por hidroxila, halogênio, carbóxi, sulfonato, amino, acetilamino, mono- ou di(C₁-C₈alquil)amino ou os grupos catiônicos acima mencionados. R₃ como radical de alquila pode ser substituído pelos grupos catiônicos mencionados anteriormente, especialmente por um grupo amônio catiônico. Preferivelmente, R₃ é hidrogênio ou C₁-C₁₂alquila, especialmente hidrogênio ou C₁-C₄alquila. Um significado muito preferido para R₃ é hidrogênio.

Preferivelmente, B é uma ligação direta, -O-, -S-, -N(R₃)- ou um membro ponte de fórmula -A₁-C₁-C₂₅alquileno-A₂-, -A₁-C₁-C₂₅alquileno-fenileno-A₂- ou -A₁-fenileno-C₁-C₂₅alquileno-A₂-, em que o C₁-C₂₅alquileno pode ser não-interrompido ou ser interrompido como mencionado acima e A₁ e A₂ são a ligação direta ou radicais como mencionado acima. Significados preferidos para A₁ e A₂ são a ligação direta, -O-, -S-, -N(R₃)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R₃)-CO-, -CO-N(R₃)-, especialmente -N(R₃)-, -O- ou -S-, em que R₃ é como definido acima. Significados altamente preferidos para A₁ e A₂ são a ligação direta ou -N(R₃)-, especialmente a ligação direta ou -NH-. Quanto ao C₁-C₂₅alquileno é preferido que seja não-interrompido ou interrompido por pelo menos um dos radicais selecionados do grupo consistindo em -O-, -N(R₃)-, -N⁺(R₃)₂-, -CO-, -CO-O-, -CO-N(R₃)- e fenileno, especialmente -O-, -NH-, -CO-O-, -CO-NH- e fenileno, e mais preferivelmente por -CO-O-, -CO-NH- e fenileno. C₁-C₂₅alquileno e fenileno podem ser substituídos como mencionado acima, ou preferivelmente ser substituídos. Em geral, para radicais de C₁-C₂₅alquileno, C₂-C₂₅alquileno, especialmente C₂-C₁₆ alquileno, é preferido.

Mais preferivelmente, B é uma ligação direta, -O-, -S-, -N(R₃)- ou um membro ponte de fórmula -A₁-C₁-C₂₅alquileno-A₂-, -A₁-C₁-C₂₅alquileno-fenileno-A₂- ou -A₁-fenileno-C₁-C₂₅alquileno-A₂-, em que A₁ e A₂ são a ligação direta, -O-, -S-, -N(R₃)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R₃)-CO- ou -CO-N(R₃)-, o radical de C₁-C₂₅alquileno é interrompido ou não-interrompido por pelo menos um dos radicais selecionados do grupo consistindo em -O-, -S-, -N(R₃)-, -N⁺(R₃)₂-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R₃)-CO-, -CO-N(R₃)- e fenileno, e em que R₃ é como definido acima.

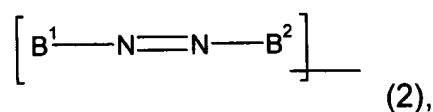
Significados importantes para B são a ligação direta, -O-, -S-, -N(R₃)-

ou um membro ponte de fórmula $-A_1-C_1-C_{25}\text{alquilenos}-A_2-$, $-A_1-C_1-C_{25}\text{alquilenos}-\text{fenileno}-A_2-$ ou $-A_1-\text{fenileno}-C_1-C_{25}\text{alquilenos}-A_2-$, em que A_1 e A_2 são a ligação direta $-N(R_3)-$, $-O-$ ou $-S-$, em que R_3 é como definido acima, e o radical $C_1-C_{25}\text{alquilenos}$ é interrompido ou não-interrompido por pelo menos
 5 um dos radicais seleccionados do grupo consistindo em $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-NH-CO-$, $-CO-NH-$ e fenileno.

Significados muitos importantes para B são a ligação direta, $-O-$, $-S-$, $-NH-$ ou um membro ponte de fórmula $-NH-C_1-C_{25}\text{alquilenos}-A_2-$, $-NH-C_1-C_{25}\text{alquilenos}-\text{fenileno}-A_2-$ ou $-NH-\text{fenileno}-C_1-C_{25}\text{alquilenos}-A_2-$, em que A_2 é a
 10 ligação direta ou $-NH-$, e o radical $C_1-C_{25}\text{alquilenos}$ é interrompido ou não-interrompido por pelo menos um dos radicais seleccionados do grupo consistindo em $-CO-O-$, $-CO-NH-$ e fenileno. $C_1-C_{25}\text{alquilenos}$ e fenileno podem ser substituídos como mencionado acima, ou preferivelmente ser substituídos.

D é preferivelmente o radical de um corante de complexo de
 15 acridina, antraquinona, azometina, monoazo, disazo, poliazo, benzodifurona, cumarina, dicetopirrolopirrol, dioxazina, difenilmetano, formazano, indigoide, metina, polimetina, naftalimida, naftoquinona, nitroarila, oxazina, perinona, perileno, fenazina, ftalocianina, pirenoquinona, quinacridona, quinonaimina, quinoftalona, estilbeno, estirila, tiazina, tioxanteno, triarilmetano,
 20 xanteno ou metal, e mais preferivelmente o radical de um corante de complexo de antraquinona, monoazo, azometina, metina, polimetina, estirila, triarilmetano ou metal. Radicais muito preferidos são de um corante de complexo de antraquinona, monoazo, azometina ou metal, especialmente aqueles de um corante de monoazo ou azometina.

25 Radicais preferidos D de um corante de monoazo são os seguintes :



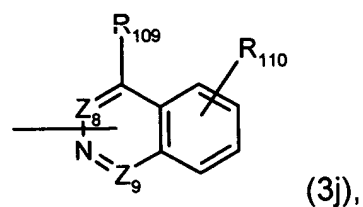
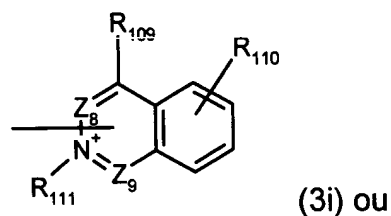
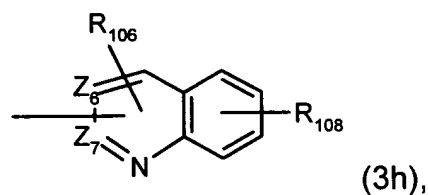
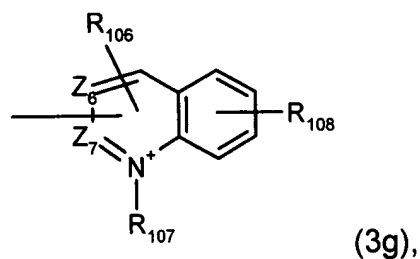
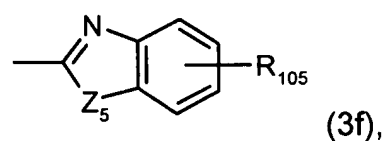
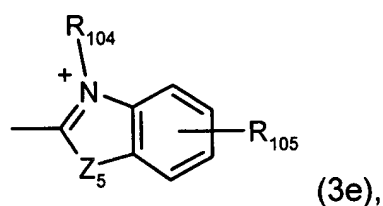
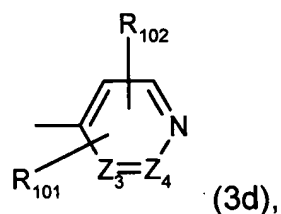
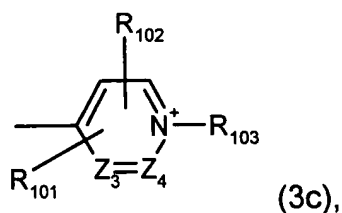
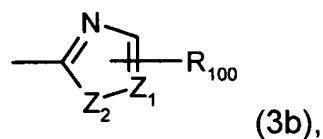
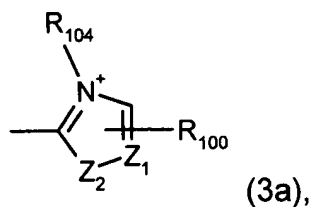
em que

B^1 e B^2 , independentemente um do outro, são opcionalmente fenila substituída, naftila ou um grupo heterocíclico.

30 Como grupos heterocíclicos correspondendo grupos aromáticos,

tipo grupos imidazol, triazol, tiazol, benzotiazol e piridina, são preferidos.

É especialmente preferido que B^1 ou B^2 como um grupo heterocíclico seja um radical de um grupo aromático substituído ou não-substituído heterocíclico de fórmula



5 em que

Z_2 e Z_5 são -O-; -S-; ou um radical NR_{112} ,

Z_1 , Z_3 , Z_4 , Z_6 , Z_7 , Z_8 e Z_9 são independentemente um do outro N ou um radical CR_{113} ;

R_{100} , R_{101} , R_{102} , R_{105} , R_{106} , R_{108} , R_{109} , R_{110} e R_{113} são independentemente um do outro hidrogênio; halogênio; hidróxi; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; fenila substituída ou não-substituída; nitrila; C_2 - C_4 alcanoilamino; carbamoila; ureído; sulfonilamino;

5 C_1 - C_{12} alquiltio; ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$;

R_{103} , R_{104} , R_{107} , R_{111} e R_{112} são independentemente um do outro hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; ou fenila substituída ou não-substituída; e

10 R_{114} , R_{115} e R_{116} são independentemente um do outro hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; ou triazinila ou fenila substituída ou não-substituída.

Os radicais de fenila e triazinila acima mencionados sob fórmulas (3a) a (3j) e B_1 e B_2 no significado como fenila ou naftila podem ser substituídos ou não-substituídos, por exemplo, por C_1 - C_8 alquila; C_1 - C_8 hidroxialquila; C_1 - C_8 alcóxi; C_1 - C_8 hidroxialcóxi; hidroxila; halogênio; ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$, em que R_{114} , R_{115} e R_{116} são como definidos acima.

Os radicais C_1 - C_{12} alquila acima mencionados sob fórmulas (3a) a (3j) podem ser substituídos ou não-substituídos, por exemplo, por C_1 - C_8 alcóxi; C_1 - C_8 hidroxialcóxi; fenila que pode ser substituída ou não-substituída como mencionado acima; hidroxila; halogênio; ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$, em que R_{114} , R_{115} e R_{116} são como definidos acima.

25 R_{100} , R_{101} , R_{102} , R_{105} , R_{106} , R_{108} , R_{109} , R_{110} e R_{113} são preferivelmente independentemente um do outro hidrogênio; halogênio; hidróxi; C_1 - C_{12} alquila; fenila; C_2 - C_4 alcanoilamino; ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$. Altamente preferidos são os significados como hidrogênio; halogênio; hidróxi; C_1 - C_{12} alquila; ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$, especialmente hidrogênio.

30 R_{103} , R_{104} , R_{107} , R_{111} e R_{112} são preferivelmente independentemente um do outro C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; ou fenila

substituída ou não-substituída; especialmente C₁-C₁₂alquila ou fenila, e mais preferivelmente C₁-C₁₂alquila, especialmente C₁-C₄alquila.

Quanto a R₁₁₄, R₁₁₅ e R₁₁₆ é preferido que para estes radicais as definições e preferências dadas acima para R₁^{*} apliquem-se.

5 Z₁, Z₃, Z₄, Z₆, Z₇, Z₈ e Z₉ são preferivelmente um radical CR₁₁₃. Quanto a R₁₁₃ o significado como hidrogênio ou C₁-C₁₂alquila, especialmente hidrogênio, é preferido.

 Z₂ é preferivelmente -S- ou um radical NR₁₁₂, especialmente um radical NR₁₁₂. Quanto a R₁₁₂ o significado como C₁-C₁₂alquila, especialmente
10 te C₁-C₄alquila, é preferido.

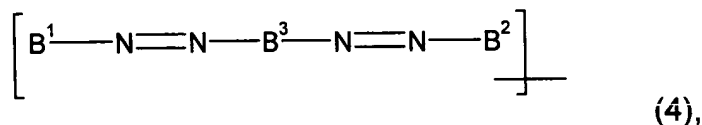
 Z₅ é preferivelmente -S- ou um radical NR₁₁₂, especialmente -S-. Quanto a R₁₁₂ o significado como C₁-C₁₂alquila, especialmente C₁-C₄alquila, é preferido.

 B¹ ou B² como um grupo heterocíclico é mais preferivelmente
15 um radical de fórmula (3a), (3c), (3e), (3g) ou (3i), especialmente um radical de fórmula (3a), (3c) ou (3e).

 Radicais muito preferidos são de fórmula (3a) ou (3c), especialmente aqueles de fórmula (3a).

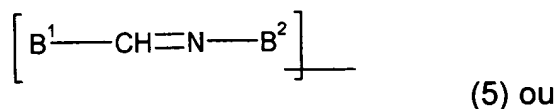
 Além disso, é preferido que pelo menos um de B¹ e B² seja um
20 grupo fenila ou naftila, especialmente um grupo fenila.

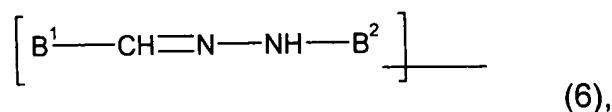
 Radicais preferidos D de um corante de disazo são os seguintes:



em que B¹ e B² são como definidos acima sob fórmula (2) e B³ é fenileno ou naftileno, cada um do qual pode ser substituído como mencionado acima
25 sob fórmula (2) para B¹ e B² no significado como fenila ou naftila.

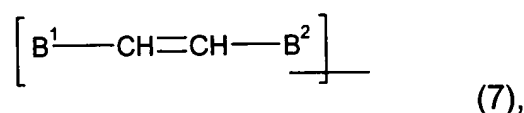
 Radicais preferidos D de um corante de azametina são os seguintes:





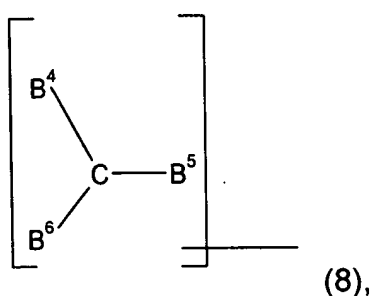
em que B^1 e B^2 são como definidos acima sob fórmula (2). É preferido que B^1 seja uma fenila ou radical de naftila, especialmente um radical de fenila.

Os radicais preferidos D de um corante de estirila são os seguintes:



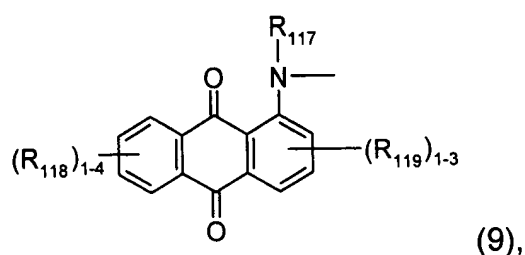
5 em que B^1 e B^2 são como definidos acima sob fórmula (2). É preferido que B^1 seja uma fenila ou radical de naftila, especialmente um radical de fenila.

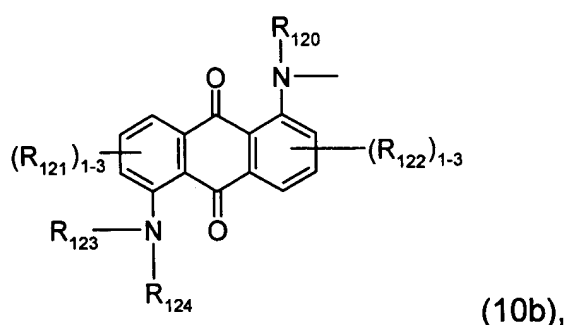
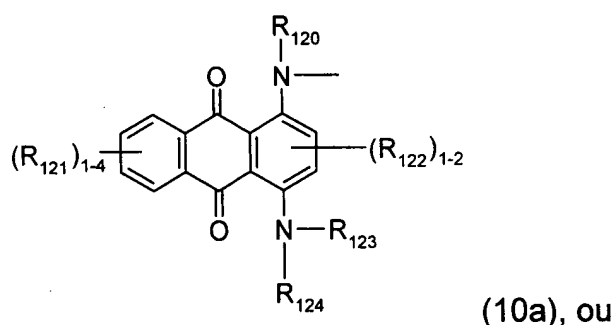
Radicais preferidos D de um corante de triarilmetano são aqueles de fórmula:



em que B^4 , B^5 e B^6 , independentemente um do outro, são grupo fenila, naftila ou um heterocíclico. Quanto a B^4 , B^5 e B^6 as definições e preferências dadas acima sob fórmula (2) para B^1 e B^2 aplicam-se. Preferivelmente, B^4 , B^5 e B^6 são radicais de fenila correspondentes. É muito preferido que os corantes de trietilmetano de fórmula (8) contenham pelo menos um grupo, especialmente pelo menos três grupos, de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$ ou $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$, em que R_{114} , R_{115} e R_{116} são como definidos acima sob fórmula (2).

Radicais preferidos D de um corante de antraquinona são os seguintes:





em que

R_{117} , R_{120} e R_{123} são hidrogênio; ou C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída,

R_{118} , R_{119} , R_{121} e R_{122} são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída;

C_2 - C_4 alcanoilamino; halogênio; carbóxi; sulfonato; ureído; carbamoíla; ciano; nitro; hidroxila ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$, em que R_{114} , R_{115} e R_{116} são como definidos acima; e

R_{124} é hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; ou fenila substituída ou não-substituída.

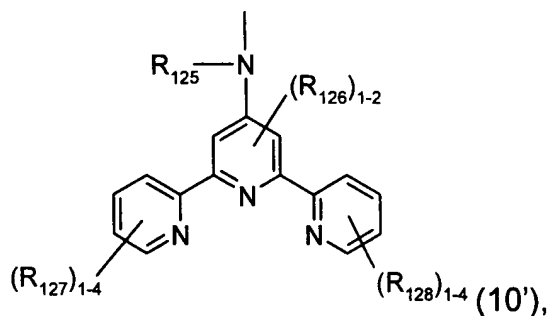
Os radicais de fenila acima mencionados sob fórmulas (9), (10a) e (10b) podem ser substituídos ou não-substituídos por, por exemplo, C_1 - C_8 alquila; C_1 - C_8 hidroxialquila; C_1 - C_8 alcóxi; C_1 - C_8 hidroxialcóxi; hidroxila; halogênio; sulfonato; carbóxi; ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$, em que R_{114} , R_{115} e R_{116} são como definidos acima.

Os C_1 - C_{12} radicais de alquila acima mencionados sob fórmulas (9), (10a) e (10b) podem ser substituídos ou não-substituídos por, por exemplo, C_1 - C_8 alcóxi; C_1 - C_8 hidroxialcóxi; fenila que pode ser substituída ou não-substituída como mencionado acima; hidroxila; halogênio; ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$, em que R_{114} , R_{115} e

R₁₁₆ são como definidos acima.

Radicais preferidos D de um corante de complexo de metal são aqueles compreendendo ligantes de terpiridina. Metais preferidos são ferro, especialmente Fe²⁺.

5 Ligantes preferidos de terpiridina são aqueles de fórmula



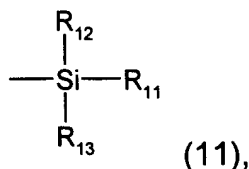
em que

R₁₂₅ é hidrogênio ou C₁-C₁₂alquila;

10 R₁₂₆, R₁₂₇ e R₁₂₈ são independentemente um do outro hidrogênio; C₁-C₁₂alquila; C₁-C₁₂alcóxi; hidróxi; fenila substituída ou não-substituída por C₁-C₈alquila, C₁-C₈alcóxi, fenila ou por hidróxi; hidrazino; amino; N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquilamino substituído ou não-substituído por hidroxila na porção alquila; ou um anel pirrolidina, não-substituído ou substituído por C₁-C₈alquila piperidina, piperazina, morfolina ou azepano.

15 R₁₂₅ é preferivelmente C₁-C₁₂alquila, mais preferivelmente C₁-C₄alquila. R₁₂₆, R₁₂₇ e R₁₂₈ são preferivelmente hidrogênio.

De acordo com uma outra modalidade da presente invenção as partículas funcionalizadas podem compreender além do radical de fórmula (1), covalentemente ligado a um átomo de oxigênio sobre a superfície, um
20 radical de fórmula



em que

R₁₂ e R₁₃ têm os significados dados acima sob fórmula (1) para R₁ e R₂,

25 R₁₁ é C₁-C₂₅alquila ou C₂-C₂₄alquenila, cada uma da qual é substituída ou não-substituída por amino, mercapto, fenila ou hidroxila e é

interrompida ou não-interrompida por -O-, -S-, -N(R₁₄)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R₁₄)-CO-, -CO-N(R₁₄)- ou fenileno; C₅-C₁₂cicloalquila;

C₅-C₁₂cicloalquenila; ou um grupo polimerizável ou um polímero cada um dos quais pode ser ligado por meio de um membro ponte, e

5 R₁₄ é hidrogênio ou C₁-C₁₂alquila substituída ou não-substituída, especialmente hidrogênio, C₁-C₁₂alquila ou C₁-C₁₂alquila substituída por hidroxila, e mais preferivelmente hidrogênio ou C₁-C₄alquila.

O radical de fórmula (11) pode, por exemplo, ser introduzido nas partículas a fim de compatibilizar a partícula com um meio de dispersão.

10 Quanto a R₁₂ e R₁₃, as definições e preferências dadas aqui anteriormente para R₁ e R₂ aplicam-se.

R₁₄ é preferivelmente hidrogênio ou metila, especialmente hidrogênio.

15 Quanto a R₁₁ no significado como C₁-C₂₅alquila e C₂-C₂₄alqueni-la, as definições e preferências dadas acima para R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ e R₁₀ aplicam-se. Uma definição preferida de R₁₁ é C₂-C₁₂alquila, especialmente C₂-C₈alquila.

20 R₁₁ como C₁-C₂₅alquila substituída por hidroxila é um radical ramificado ou não-ramificado que contém preferivelmente 1 a 3, em particular 1 ou 2, grupos hidroxila, tal como, por exemplo, hidroxietila, 3-hidroxipropila, 2-hidroxipropila, 4-hidroxibutila, 3-hidroxibutila, 2-hidroxibutila, 5-hidroxipentila, 4-hidroxipentila, 3-hidroxipentila, 2-hidroxipentila, 6-hidróxi-heptila, 5-hidróxi-heptila, 4-hidróxi-heptila, 3-hidróxi-heptila, 2-hidróxi-heptila, 7-hidróxi-heptila, 6-hidróxi-heptila, 5-hidróxi-heptila, 4-hidróxi-heptila, 3-hidróxi-heptila, 2-hidróxi-heptila, 8-hidroxiocila, 7-hidroxiocila, 6-hidroxiocila, 5-hidroxiocila, 4-hidroxiocila, 3-hidroxiocila, 2-hidroxiocila, 9-hidroxinonila, 10-hidroxidecila, 11-hidroxiundecila, 12-hidroxidodecila, 13-hidroxitridecila, 14-hidroxitetradecila, 15-hidroxipentadecila, 16-hidróxi-heptadecila, 17-hidróxi-heptadecila, 18-hidroxiocitadecila, 20-hidroxiieicosila ou 22-hidroxidocosila. Uma
25 definição preferida de R₁₁ é C₂-C₁₂alquila substituída por hidroxila, especialmente C₄-C₈alquila substituída por hidroxila.
30

R₁₁ como alquila que é interrompida por -O-, -S-, -N(R₁₄)-, -CO-,

5

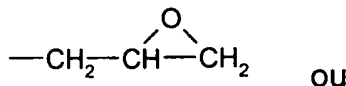
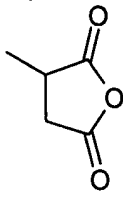
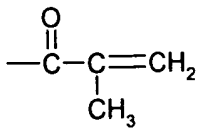
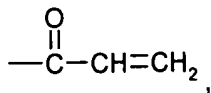
10

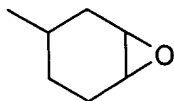
15

clododecila. A preferência é dada à ciclo-hexila.

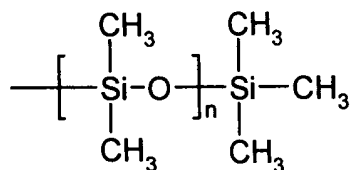
25

R₁₁ como um grupo polimerizável é, por exemplo,





R_{11} como um polímero é um produto de polimerização quando um grupo polimerizável, como por exemplo, delineado acima, é polimerizado. Além disso, para R_{11} como um poliorganosiloxanos de polímero, tipos polidimetilsiloxanos, levam-se em consideração polidimetilsiloxanos de fórmula



em que n é um número de 1 a 100, especialmente 10 a 80, e mais preferivelmente 40 a 70, são preferidos.

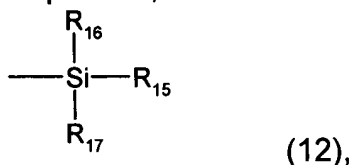
O polímero R_{11} pode ser ligado por meio de um grupo-ponte. Quanto a este grupo-ponte as definições e preferências dadas acima para B aplicam-se.

R_{11} é preferivelmente C_1 - C_{25} alquila que é substituída ou não-substituída por hidroxila, e é interrompida ou não-interrompida por -O-, -S-, -N(R_{14}), -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_{14})-CO- ou -CO-N(R_{14})-, especialmente por -N(R_{14})-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_{14})-CO- ou -CO-N(R_{14})-, ou R_{11} é um polietileno glicol, polipropileno glicol ou grupo poliacrilato, que é ligado por meio de C_1 - C_{25} alquilenos, que por sua vez pode ser ligado e/ou ser interrompido por pelo menos um dos radicais selecionados do grupo consistindo em -O-, -S-, -N(R_{14}), -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_{14})-CO- ou -CO-N(R_{14})-, especialmente por -NH-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- ou -CO-NH-.

Mais preferivelmente R_{11} é C_1 - C_{12} alquila; C_1 - C_{12} alquila que é substituída por hidróxi; C_1 - C_{12} alquila que é substituída por um grupo polimerizável, tipo aqueles determinados acima; C_2 - C_{25} alquila que é interrompida por -NH-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- ou -CO-NH- e que é opcionalmente substituído por hidróxi; ou um propileno glicol, polipropileno glicol ou grupo poliacrilato que é ligado por meio de C_1 - C_{25} alquilenos, que por sua vez pode ser ligado e/ou ser interrompido por pelo menos um dos radicais selecionados do grupo consistindo em -NH-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- ou

-CO-NH-. É preferido que o polímero seja ligado ao radical de alquilenos por meio de -O-CO- ou -CO-O-. Quanto ao alquilenos é preferido que seja ligado diretamente ao átomo de Si indicado na fórmula (11). Além disso, é preferido que o alquilenos seja interrompido por pelo menos um de -O-, -S-, -NH-,
 5 -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- ou -CO-NH-, especialmente por -NH-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- ou -CO-NH-, e mais preferivelmente por -NH-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- ou -CO-NH-.

De acordo com uma outra modalidade da presente invenção as partículas funcionalizadas podem compreender além do radical de fórmula
 10 (1) ou além dos radicais de fórmula (1) e (11), covalentemente ligados a um átomo de oxigênio sobre a superfície, um radical de fórmula



em que

R_{16} e R_{17} têm os significados dados acima sob fórmula (1) para R_1 e R_2 ,

15 R_{15} é $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ alquila ou $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ alquenila, cada uma da qual é substituída ou não-substituída por amino, mercapto, fenila ou hidroxila e é interrompida ou não-interrompida por -O-, -S-, -N(R_{18})-, -N⁺(R_{18})₂-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_{18})-CO-, -CO-N(R_{18})- ou fenileno; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ cicloalquila; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ cicloalquenila; ou um grupo polimerizável ou um polímero cada um do qual
 20 pode ser ligado por meio de um membro ponte,

R_{18} é hidrogênio ou substituída ou não-substituída $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila, e em que R_{15} ou R_{18} adicionalmente compreendem um grupo catiônico, especialmente um grupo amônio catiônico, tipo um grupo de fórmula -N(R_{114})(R_{115}) R_{116} , em que R_{114} , R_{115} e R_{116} são como definidos acima.

25 O radical de fórmula (12) pode ser introduzido nas partículas a fim de fornecer as partículas com a carga desejada. Em casos onde já existem radicais fornecendo a carga, tipo um radical D, o radical de fórmula (12) pode ser introduzido a fim de ajustar a carga para um nível desejado.

Quanto a R_{16} e R_{17} , as definições e preferências dadas aqui an-

teriormente para R_1 e R_2 aplicam-se.

R_{18} como radical de alquila pode ser substituído pelos grupos catiônicos mencionados anteriormente, especialmente por um grupo amônio catiônico, tipo um grupo de fórmula $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$. Preferivelmente, R_{18} é hidrogênio ou C_1 - C_{12} alquila, especialmente hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila. Um significado muito preferido para R_{18} é hidrogênio.

Quanto a R_{15} , as definições e preferências dadas aqui anteriormente para R_{11} aplicam-se. Deve-se entender que R_{15} pode ser substituído pelos grupos catiônicos acima mencionados sob fórmula (12). É preferido que R_{15} adicionalmente compreenda um grupo amônio catiônico, tipo o grupo de fórmula $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$.

As partículas funcionalizadas de acordo com a presente invenção têm preferivelmente uma forma esférica.

Preferivelmente, as partículas têm um tamanho de partícula de 1 a 1000 nm, especialmente 1 a 600 nm e mais preferivelmente 1 a 400 nm. Um tamanho de partícula médio de 1 a 300 nm, especialmente 1 a 200 nm, é preferido. São muito importantes partículas tendo um tamanho de partícula médio de 1 a 100 nm. Como um limite inferior do tamanho de partícula médio 10 nm, especialmente 20 nm, é preferido. O tamanho de partícula pode, por exemplo, ser determinado por microscopia eletrônica.

O conteúdo orgânico das partículas de acordo com a presente invenção é, por exemplo, 5 a 90 por cento em peso, especialmente 20 a 90 por cento em peso, e mais preferivelmente 40 a 90 por cento em peso, com base no peso total da partícula.

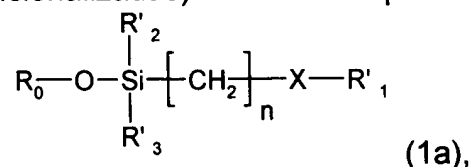
Partículas são tipicamente dióxido de silício, óxido de alumínio, uma mistura homogênea destes ou óxido de alumínio de silício como óxidos misturados. As partículas de óxido de alumínio de silício de acordo com a presente invenção podem mostrar conteúdos de silício entre 1 a 99% de átomo de metal.

É preferido que a partícula funcionalizada seja uma sílica (SiO_2) ou partícula de alumina (Al_2O_3), especialmente uma partícula de sílica.

Partículas não-modificadas, especialmente tais nanopartículas,

são comercialmente disponíveis de diferentes fornecedores tal como Degussa, Hanse Chemie, Nissan Chemicals, Clariant, H.C. Starck, Nanoproducts ou Nyacol Nano Technologies como pó ou como dispersões. Exemplos de nanopartículas de sílica comercialmente disponíveis são Aerosil® de Degussa, Ludox® de DuPont, Snowtex® de Nissan Chemical, Levasil® de Bayer, ou Sylsilia® de Fuji Silysia Chemical. Exemplos de nanopartículas de Al₂O₃ comercialmente disponíveis são produtos Nyacol® de Nyacol Nano Technologies Inc., ou produtos Disperal® de Sasol. O técnico é ciente de processos bem estabelecidos diferentes para avaliar partículas em tamanhos diferentes, com diferentes propriedades físicas e com diferentes composições tal como hidrólise de chama (Processo Aerosil), processo de plasma, processo em circuito fechado e processo de reator de parede quente para reações de fase de gás ou fase sólida ou processos de permuta iônica e processos de precipitação para reações baseadas em solução. Referência é feita a diversas referências descrevendo os processos detalhados, tal como EP-A-1 236 765, US-B-5,851,507, US-B-6,719,821, US-A-2004-178530 ou US-B-2,244,325, WO-A-05/026068, EP-A-1 048 617.

A preparação das partículas funcionalizadas compreendendo sobre a superfície pelo menos um radical da fórmula (1) é preferivelmente realizada pela reação de partículas correspondentes (tipo partículas de alumina ou sílica não-funcionalizadas) com um composto da fórmula (1a)



em que

X é um grupo tipo oxigênio, enxofre ou $\text{N---R}'_4$,

R₀ é C₁-C₂₅alquila,

R'₁ é hidrogênio,

R'₂ e R'₃ independentemente um do outro são hidrogênio, C₁-C₂₅alquila, C₃-C₂₅alquila que é interrompida por oxigênio ou enxofre ou -N(R₃)-; C₂-C₂₄alquenila, fenila, C₇-C₉fenilalquila ou -OR'₅,

R'_4 é hidrogênio, C_1 - C_{25} alquila ou C_3 - C_{25} alquila que é interrompida por oxigênio ou enxofre ou $-N(R_3)-$;

R'_5 é hidrogênio ou C_1 - C_{25} alquila, e

n é 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12.

5 A reação do composto de fórmula (1a) com as partículas pode ser realizada por analogia a processos conhecidos. A reação pode, por exemplo, ser realizada em um meio orgânico ou preferivelmente uma mistura de água com um meio orgânico. Como solventes de meio orgânico tipo álcoois, especialmente metanol ou etanol, pode ser usado. É preferido realizar
10 a reação em temperaturas tipo 20 a 90°C, especialmente 40 a 60°C. Quanto aos compostos de fórmula (1a) é preferido usar aqueles, em que pelo menos um de R_0 , R'_2 e R'_3 é metóxi ou etóxi, especialmente em que R_0 , R'_2 e R'_3 são metóxi ou etóxi. É muito preferido que R_0 , R'_2 e R'_3 sejam metóxi. Se desejado, os produtos obtidos podem ser redispersos em um meio adequado, tipo água, etanol, tolueno ou xilol.
15

Em uma outra etapa, o produto de reação das partículas com o composto de fórmula (1a) pode facilmente ser derivado para obter partículas compreendendo radicais da fórmula (1) por processos conhecidos tais como, por exemplo, esterificação, amidação, adição de Michael ou abertura de
20 epóxido.

Nos seguintes, alguns exemplos de tais reações são fornecidos em termos gerais:

a) Partículas, mostrando grupos de ligação ativos tal como $-SH$ ou $-NH_2$ podem facilmente ser modificados sobre a superfície com edutos transportando, por exemplo, grupos éster, epóxi, carbóxi, carbonila, acrílico,
25 metacrílico, alquil-halogeneto, alquilsulfato, anidrido, ligação dupla terminal, nitrila, e, por exemplo, carbonila alfa,beta-insaturados. A química destas substâncias e as sínteses orgânicas moleculares (tipo substituições nucleofílicas, adições nucleofílicas, adições de Michael, reações de abertura de anel, adição de radical, etc.) são bem-conhecidas e podem facilmente ser
30 adaptadas à química orgânica de fase sólida.

b) Partículas, mostrando grupos funcionais sobre suas superfí-

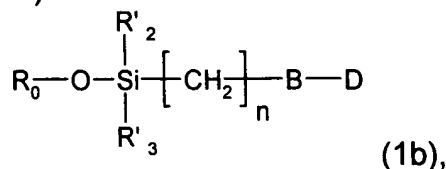
cies, tais como grupos éster, epóxi, carbóxi, carbonila, acrílico, metacrílico, alquil-halogeneto, alquilsulfato, anidrido, ligação dupla terminal, nitrila, e, por exemplo, carbonila alfa,beta-insaturados podem facilmente também ser reagidos com edutos transportando grupos -SH, -RNH (R = grupo orgânico) ou -NH₂ com as reações químicas acima mencionadas sob a).

c) Em Edutos, tipo corantes, um grupo funcional pode ser introduzido pelo uso de um corante contendo flúor como composto de partida e introdução do grupo funcional por analogia com o processo como descrito em WO-A-04/076564 (veja especialmente páginas 5 a 8 deste).

d) Edutos mostrando grupos -OH, -RNH (R = grupo orgânico) ou -NH₂ podem ser ativados usando cloreto de acrilóila sob condições básicas para gerar edutos-acrilatos (acilação), que podem facilmente ser reagidos com as partículas transportando grupos -SH ou -NH₂ usando uma adição de Michael. Outras sínteses que estão induzindo a grupos funcionais mencionados em a) e b) são bem-conhecidos.

e) Edutos podem ser funcionalizados usando alcoxissilanos reativos mostrando grupos funcionais e mecanismos como mencionados em a), b) ou d) e em seguida sendo enxertado sobre a superfície de partícula usando um estado reação de sinalização da técnica.

De acordo com um processo alternativo para a preparação de partículas funcionalizadas compreendendo radicais de fórmula (1) correspondendo partículas não-funcionalizadas correspondentes, tipo sílica comercialmente disponível ou partículas de Al₂O₃, podem ser reagidas com um composto da fórmula (1b)

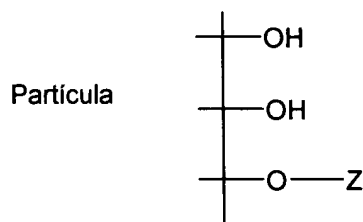


em que R₀, R'₂ e R'₃ são como definidos acima sob fórmula (1a) e n, B e D são como definidos acima sob fórmula (1). Por esta rotina as partículas compreendendo um radical de fórmula (1) podem ser obtidas diretamente, sem outra derivação. As condições de reação podem ser escolhidas como mencionado acima para a reação das partículas funcionalizadas com o

composto de fórmula (1a). A reação pode, por exemplo, ser realizada por analogia ao processo de preparação descrito em WO-A-03/002652.

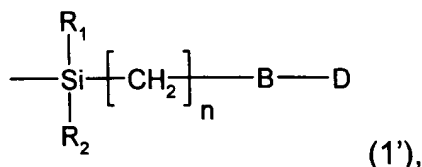
Os radicais de fórmula e (11) e (12) podem ser introduzidos por analogia aos processos de preparação acima. Estas reações podem ser realizadas simultaneamente com a introdução do radical de fórmula (1), ou em etapas.

Quanto aos métodos de preparação delineados acima deve ser notado que as partículas não-funcionalizadas (tipo partículas de sílica ou alumina) compreendem sobre a superfície grupos hidroxila livres. Estes grupos são reagidos a fim de obter partículas funcionalizadas usadas de acordo com a presente invenção, que podem também ser descritas pela seguinte fórmula



em que Z é um radical de fórmula (1) e a linha vertical corresponde à superfície de partícula. Além disso, os radicais de fórmula (11) e/ou (12) podem ser ligados a um grupo hidroxila da mesma maneira como mencionado acima para Z.

Um outro objeto da presente invenção são novas partículas funcionalizadas compreendendo, covalentemente ligado a um átomo de oxigênio sobre a superfície, um radical de fórmula



em que

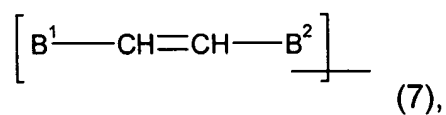
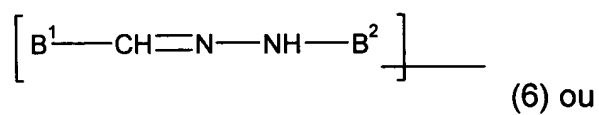
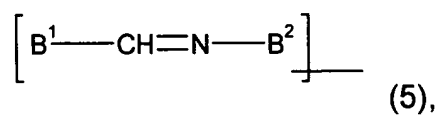
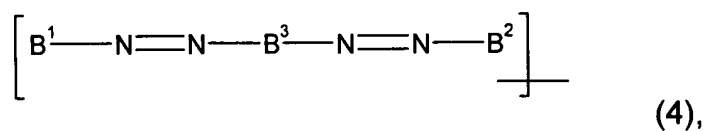
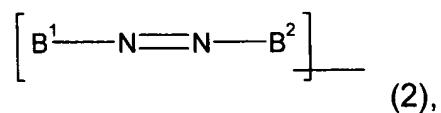
as partículas são baseadas em SiO_2 , Al_2O_3 ou misturas destas, as partículas funcionalizadas transportam uma carga positiva,

R_1 e R_2 são independentemente um do outro hidrogênio, superfície de partícula -O-, ou um substituinte,

B é a ligação direta ou um membro ponte,

n é 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, e

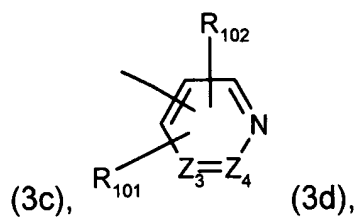
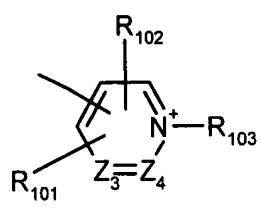
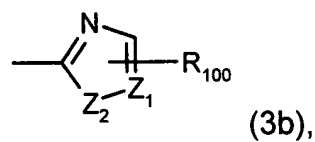
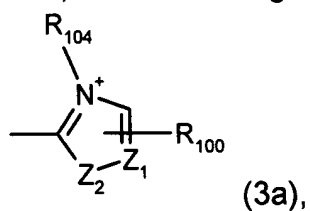
D é um radical de fórmula

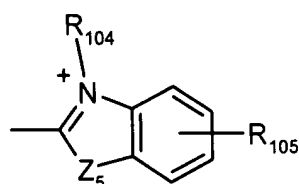


em que

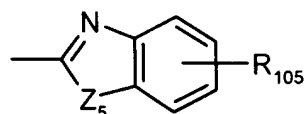
B^3 é fenileno ou naftileno substituído ou não-substituído, e

5 B^1 e B^2 , independentemente um do outro, são opcionalmente fenila substituída, naftila ou um grupo heterocíclico de fórmula

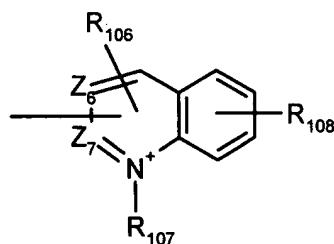




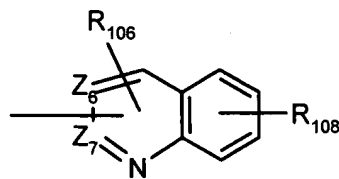
(3e),



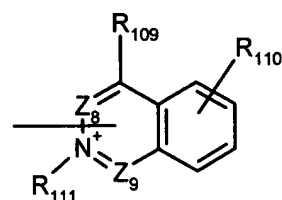
(3f),



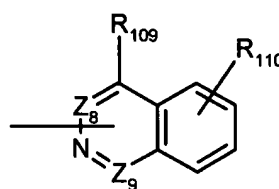
(3g),



(3h),



(3i) ou



(3j),

em que

Z_2 e Z_5 são -O-; -S-; ou um radical NR_{112} ,

Z_1 , Z_3 , Z_4 , Z_6 , Z_7 , Z_8 e Z_9 são independentemente um do outro N ou um radical CR_{113} ;

- 5 R_{100} , R_{101} , R_{102} , R_{105} , R_{106} , R_{108} , R_{109} , R_{110} e R_{113} são independentemente um do outro hidrogênio; halogênio; hidróxi; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; fenila substituída ou não-substituída; nitrila; C_2 - C_4 alcanoilamino; carbamoila; ureído; sulfonilamino;

- 10 C_1 - C_{12} alquilítio; ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$;

R_{103} , R_{104} , R_{107} , R_{111} e R_{112} são independentemente um do outro hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; ou fenila substituída ou não-substituída; e

- 15 R_{114} , R_{115} e R_{116} são independentemente um do outro hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; ou triazinila ou fenila substituída ou não-substituída.

Quanto às novas partículas funcionalizadas compreendendo um radical covalentemente ligado de fórmula (1'), as definições e preferências

dadas acima aplicam-se. É preferido que em cada um dos radicais determinados para D pelo menos um dos radicais B¹ e B² seja um grupo heterocíclico selecionado das fórmulas (3a) a (3j). Além disso, é preferido que o outro dos radicais B¹ e B² seja fenila substituída ou não-substituída.

5 As partículas funcionalizadas de acordo com a invenção são adequadas para tingir fibras contendo queratina, preferivelmente cabelo humano. Os tingimentos obtidos são distingüidos por sua intensidade de tom e suas boas propriedades de firmeza em lavagem, tais como, por exemplo, firmeza à luz, lavagem com xampu e esfregamento. A estabilidade, em particular a estabilidade na armazenagem das partículas funcionalizadas de acordo com a invenção é excelente.

Geralmente, agentes de tingimento de cabelo em uma base sintética podem ser classificados em três grupos:

- agentes de tingimento temporários
- 15 - agentes de tingimento semipermanentes, e
- agentes de tingimento permanentes.

A multiplicidade de tons das partículas funcionalizadas da invenção pode ser aumentada pela combinação com outros corantes.

Portanto as partículas funcionalizadas da presente invenção podem ser combinadas com corantes do mesmo ou outras classes de corantes, especialmente com corantes diretos, corantes por oxidação; combinações precursoras de corante de um composto acoplador bem como um composto diazotizado, ou um composto tiazotizado capeado; e/ou corantes reativos catiônicos.

25 Corantes diretos são de origem natural ou podem ser preparados sinteticamente. Eles são sem carga, catiônico ou aniônico, tal como corantes ácidas.

As partículas funcionalizadas da invenção podem ser usadas em combinação com pelo menos um corante direto simples diferente das partículas funcionalizadas da invenção.

30 Corantes diretos não exigem qualquer adição de agente oxidante para desenvolver seus efeitos de tingimento. Portanto, os resultados de

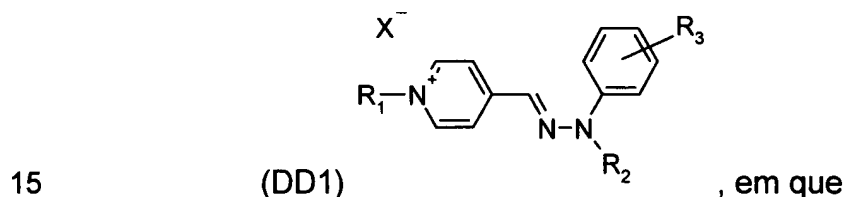
tingimento são menos permanentes do que aqueles obtidos com composições de tingimento permanentes. Corantes diretos são, portanto preferivelmente usados para tingimentos de cabelo semipermanentes.

Exemplos de corantes diretos são descritos em "Dermatology",
 5 editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, Basle, 1986, Volume 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, e em "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por The European Commission, obténível em forma de disquete do Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.
 10

Corantes diretos mais preferidos que são úteis para a combinação com pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção, especialmente para tingimento semipermanente, são: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidroxietilamino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxietileno-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxietil-picrâmico, 2,6-diamino-3-((piridina-3-il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanilina, 3-metilamino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilenoamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetra-hidroquinoxalina, cloridrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxietilamino-2-nitrobenzeno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenzeno, 3-nitro-p-hidroxietil-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxipropilamina-3-nitrofenol, hidroxiantrilaminopropilmetila morfina metilsulfato, 4-nitrofenil-aminoetilureia, 6-nitro-p-toluidina, Azul Ácido 62, Azul Ácido 9, Vermelho Ácido 35, Vermelho Ácido 87 (Eosin), Violeta Ácido 43, Amarelo Ácido 1, Azul Básico 3, Azul Básico 6, Azul Básico 7, Azul Básico 9, Azul Básico 12, Azul Básico 26, Azul Básico 99, Marrom Básico 16, Marrom Básico 17, Vermelho Básico 2, Vermelho Básico 22, Vermelho Básico 76, Violeta Básico 14, Amarelo Básico 57, Amarelo Básico 9, Azul Disperso 3, Laranja Disperso 3, Vermelho Disperso 17, Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, Preto Disperso 9, FCF verde permanente, Azul HC 2, Azul HC 7, Azul HC 8, Azul HC 12, Laranja HC 1, Laranja HC 2, Vermelho HC 1, Vermelho HC 10-11, Vermelho HC 13, Vermelho HC 16, Vermelho HC 3, Vermelho HC BN, Vermelho HC 7, Violeta HC 1, Violeta HC 2, Amarelo HC 2, Amarelo HC 5, Amarelo

lo HC 5, Amarelo HC 6, Amarelo HC 7, Amarelo HC 9, Amarelo HC 12, Vermelho HC 8, hidroxietil-2-nitro-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-2-nitro-p-fenilendiamina, BS Violeta HC, Ácido Picrâmico, Verde Solvente 7.

Além disso, as partículas funcionalizadas da invenção podem ser combinadas com pelo menos um corante azo catiônico, por exemplo, os compostos descritos em GB-A-2 319 776 bem como os corantes de oxazina descritos em DE-A-299 12 327 e misturas destas com as outros corantes diretos mencionados aqui, e ainda mais preferido com corantes catiônicos tal como Amarelo Básico 87, Laranja básico 31 ou Vermelho Básico 51, ou com corantes catiônicos como descritos no WO 01/66646, especialmente exemplo 4, ou com corantes catiônicos como descritos no WO 02/31056, especialmente exemplo 6 (composto de fórmula 106); ou o corante catiônico de fórmula (3) como descrito em EP-A-714,954, ou com um corante catiônico amarelo de fórmula



R₁ e R₂ são cada um independentemente um do outro uma C₁-C₈alquila; ou uma benzila substituída ou não-substituída;

R₃ é hidrogênio; C₁-C₈alquila; C₁-C₈alcóxi; cianida; ou haleto; preferivelmente hidrogênio; e

20 X⁻ é um ânion; e preferivelmente um composto de fórmula (DD1), em que

R₁ é metila; R₂ é benzila; R₃ é hidrogênio; e X⁻ é um ânion; ou em que

R₁ é benzila; R₂ é benzila; R₃ é hidrogênio; e X⁻ é um ânion; 25 ou em que

R₁ é benzila; R₂ é metila; R₃ é hidrogênio; e X⁻ é um ânion.

Além disso, corantes de nitrofenila e antraquinona catiônicos são úteis para uma combinação com uma partícula funcionalizada da invenção, por exemplo, os corantes como descrito nas seguintes especificações de patente: US-5 298 029, especialmente em col 2, l. 33 a col 5, l. 38; US-5

360 930, especialmente em col 2, l. 38 a col 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente em col 2, l. 30 a col 5, l. 38; US-5 256 823, especialmente em col 4, l. 23 a col 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente em col 4, l. 24 a col 5, l. 16; EP-A-818 193, especialmente na p. 2, l. 40 a p. 3, l. 26; US-5 486 629, especialmente em col 2, l. 34 a col 5, l. 29; e EP-A-758 547, especialmente na p. 7, l. 48 a p. 8, l. 19.

As partículas funcionalizadas da invenção podem também ser combinadas com corantes ácidos, por exemplo, os corantes que são conhecidos pelos nomes internacionais (Índice de cor), ou nomes comerciais.

Corantes ácidos preferidos que são úteis para a combinação com as partículas funcionalizadas da invenção são descritos na Patente dos Estados Unidos 6,248,314. Eles incluem Cor Vermelha Nº 120, Cor Amarela Nº 4, Cor Amarela Nº 5, Cor Vermelha Nº 201, Cor Vermelha Nº 227, Cor Laranja Nº 205, Cor Marrom Nº 201, Cor Vermelha Nº 502, Cor Vermelha Nº 503, Cor Vermelha Nº 504, Cor Vermelha Nº 506, Cor Laranja Nº 402, Cor Amarela Nº 402, Cor Amarela Nº 406, Cor Amarela Nº 407, Cor Vermelha Nº 213, Cor Vermelha Nº 214, Cor Vermelha Nº 3, Cor Vermelha Nº 104, Cor Vermelha Nº 105(1), Cor Vermelha Nº 106, Cor Verde Nº 2, Cor Verde Nº 3, Cor Laranja Nº 207, Cor Amarela Nº 202(1), Cor Amarela Nº 202(2), Cor Azul Nº 202, Cor Azul Nº 203, Cor Azul Nº 205, Cor Azul Nº 2, Cor Amarela Nº 203, Cor Azul Nº 201, Cor Verde Nº 201, Cor Azul Nº 1, Cor Vermelha Nº 230(1), Cor Vermelha Nº 231, Cor Vermelha Nº 232, Cor Verde Nº 204, Cor Verde Nº 205, Cor Vermelha Nº 401, Cor Amarela Nº 403(1), Cor Verde Nº 401, Cor Verde Nº 402, Cor Preta Nº 401 e Cor Púrpura Nº 401, especialmente Cor Preta Nº 401, Cor Púrpura 401, Cor Laranja Nº 205.

Estes corantes ácidos podem ser usados como componente simples ou em qualquer combinação destes.

Composições de corante de cabelo compreendendo um corante ácido são conhecidas. Elas são, por exemplo, descritas em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, Basle, 1986, Volume 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente na p. 253 e 254.

Composições de corante de cabelo que compreendem um corante ácido têm um pH de 2 a 6, preferivelmente 2 a 5, mais preferivelmente 2,5 a 4,0.

5 As partículas funcionalizadas da invenção podem também facilmente ser usadas em combinação com corantes ácidos e/ou adjuvantes, por exemplo,

- corantes ácidos e um carbonato de alquilenos, como descrito na patente dos Estados Unidos 6,248,314, especialmente nos exemplos 1 e 2;

10 - composições de corante de cabelo ácidos compreendendo várias espécies de solventes orgânicos representados por álcool benzílico como um solvente penetrante têm boa penetrabilidade em cabelo, como descrito no Pedido de Patente Japonesa à inspeção Pública Aberto Nºs 210023/1986 e 101841/1995;

15 - composições de corante de cabelo ácidos com um polímero solúvel em água ou similar para prevenir o gotejamento da composição de corante de cabelo, como descrito, por exemplo, no Pedido de Patente Japonesa à inspeção Pública Aberto Nºs. 87450/1998, 255540/1997 e 245348/1996;

20 - composições de corante de cabelo ácidos com um polímero solúvel em água de álcoois aromáticos, carbonatos de alquilenos inferiores, ou similares como descrito no Pedido de Patente Japonesa à inspeção Pública Aberto Nº 53970/1998 e invenção de Patente Japonesa Nº 23911/1973.

25 As partículas funcionalizadas da invenção podem também ser combinadas com corantes sem carga, por exemplo, selecionados do grupo das nitroanilinas, nitrofenilenodiaminas, nitroaminofenóis, antraquinonas, indofenóis, fenazinas, fenotiazinas, bispirazolonas, derivados de aza bispirazol e metinas.

30 Além disso, as partículas funcionalizadas da invenção podem também ser usadas em combinação com sistemas de corante por oxidação.

Corantes por oxidação, que, no estado inicial, não são corantes, porém precursores de corante são classificados de acordo com suas propri-

edades químicas compostos reveladores e acopladores.

Corantes adequados por oxidação são descritos, por exemplo, em

- DE 19 959 479, especialmente em col 2, l. 6 a col 3, l. 11;
- 5 - "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, Basle, 1986, Volume 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, na p. 264 - 267 (corantes por oxidação).

Compostos reveladores preferidos são, por exemplo, aminas aromáticas primárias, que são substituídas na posição *para* ou *orto* com um
 10 resíduo de amino ou hidróxi substituído ou não-substituído, ou derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, ou aldeídos não-saturados como descrito no DE 19 717 224, especialmente na p. 2, l. 50 a l. 66 e na p. 3 l. 8 a l. 12, ou compostos reveladores catiônicos como descrito no WO
 15 00/43367, especialmente na p. 2, l. 27 a p. 8, l. 24, em particular na p. 9, l. 22 a p. 11, l. 6.

Além disso, compostos reveladores em sua forma de sal de adição de ácido fisiológica compatível, tal como cloridrato ou sulfato podem ser usados. Compostos reveladores, que têm radicais de OH aromáticos são
 20 também adequados em sua forma de sal junto com uma base, tal como metalfenolatos alcalinos.

Compostos reveladores preferidos são descritos em DE 19959479, p. 2, l. 8 - 29.

Compostos reveladores mais preferidos são p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m- o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilenodiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol, hidroxietil-3,4-metilenodioxianila, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenzeno, 2,6-dimetóxi-3,5-diamino-piridina, cloridrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxietil-p-fenilenodiamina), sulfato de hidroxietil-p-fenilenodiamina, 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-tetra-aminopirimidina, 2-hidróxi-4,5,6-triaminopirimidina ou sulfato de

4-hidróxi-2,5,6-triaminopirimidina.

Compostos acopladores preferidos são derivados de m-fenilendiamina, naftol, resorcina e derivados de resorcina, pirazolona e derivados de m-aminofenol, e mais preferivelmente os compostos acopladores descritos em DE 19959479, p.1, l. 33 a p. 3, l. 11.

As partículas funcionalizadas da invenção podem também ser usadas juntamente com aldeídos não-saturados como descrito no DE 19 717 224 (p. 2, l. 50 a l. 66 e na p. 3 l. 8 a l. 12) que podem ser usadas como corantes diretos ou, alternativamente junto com precursores de corante por oxidação.

Também preferidos para uma combinação com as partículas funcionalizadas da invenção são os seguintes precursores de corante por oxidação:

- a combinação reveladora/-acopladora 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina e 2-metilresorcina para avaliação de tons vermelhos;
- p-toluenodiamina e 4-amino-2-hidroxitolueno para avaliação de tons azul-violetas;
- p-toluenodiamina e 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para avaliação de tons azuis;
- p-toluenodiamina e 2,4-diamino-fenoxietinol para avaliação de tons azuis;
- metil-4-aminofenol e 4-amino-2-hidroxitolueno para avaliação de tons laranjas;
- p-toluenodiamina e resorcina para avaliação de tons marrom-esverdeados;
- p-toluenodiamina e 1-naftol para avaliação de tons azul-violetas, ou
- p-toluenodiamina e 2-metilresorcina para avaliação de tons marrom-ouro.

Além disso, compostos auto-oxidáveis podem ser usados em combinação com as partículas funcionalizadas da invenção.

Compostos auto-oxidáveis são compostos aromáticos com mais

do que dois substituintes no anel aromático, que têm um potencial de redóx muito inferior e, portanto será oxidado quando exposto ao ar. Os tingimentos obtidos com estes compostos são muito estáveis e resistentes ao xampu.

Compostos auto-oxidáveis são, por exemplo, benzeno, indol, ou
5 composto de indol, especialmente 5,6-di-hidroxiindol ou derivados de 5,6-di-hidroxiindol como descrito no WO 99/20234, especialmente na p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15, ou no WO 00/28957 na p. 2, terceiro parágrafo.

Derivados de benzeno auto-oxidáveis são 1,2,4-triidroxibenzeno, 1-metil-2,4,5-triidroxibenzeno, 2,4-diamino-6-metilfenol, 2-amino-4-metilami-
10 nofenol, 2,5-diamino-4-metil-fenol, 2,6-diamino-4-dietilaminofenol, 2,6-diami-no-1,4-di-hidroxibenzeno, e os sais destes compostos, que são acessíveis com ácido.

Derivados de indol auto-oxidáveis preferidos são 5,6-di-hidro-
xiindol, 2-metil-5,6-di-hidroxiindol, 3-metil-5,6-di-hidroxiindol, 1-metil-5,6-di-
15 hidroxiindol, 2,3-dimetil-5,6-di-hidroxiindol, 5-metóxi-6-di-hidroxiindol, 5-acetóxi-6-hidroxiindol, 5,6-diacetoxiindol, ácido de 5,6-di-hidroxi-indol-2-carbonoácido, e os sais destes compostos, que são acessíveis com ácido.

As partículas funcionalizadas da invenção podem também ser usadas em combinação com corantes de ocorrência natural, tal como henna
20 vermelha, henna neutra, henna preta, flor de camomila, sândalo, chá preto, casca de *Rhamnus frangula*, salva, madeira campeche, raiz de *madder*, *catechu*, tufa e raiz de alcanet. Tais tingimentos são descritos, por exemplo, na EP-A-404 868, especialmente na p. 3, l. 55 a p. 4, l. 9.

Além disso, as partículas funcionalizadas da invenção podem
25 também ser usadas em combinação com compostos diazotizados capeados.

Compostos diazotizados adequados são, por exemplo, os compostos de fórmulas (1) a (4) em WO 2004/019897 (páginas de ligação 1 e 2) e os componentes de acoplamento solúveis em água correspondentes (I) -
30 (IV) como descrito na mesma referência na p. 3ff.

Outros corantes preferidos ou combinações de corante que são úteis para a combinação com as partículas funcionalizadas da invenção são

descritos em

(DC-01): WO 95/01772, em que misturas de pelo menos dois corantes catiônicos são descritos, especialmente p. 2, l. 7 a p. 4, l. 1, preferivelmente p. 4, l. 35 a p. 8, l. 21; formulações p. 11, último § - p. 28, l. 19;

- 5 (DC-02): US 6,843,256, em que corantes catiônicos são descritos, especialmente os compostos de fórmula e (1), (2), (3) e (4) (col. 1, l. 27 - col. 3, l. 20), e preferivelmente os compostos como preparados nos exemplos 1 a 4 (col. 10, l. 42 a col. 13, l. 37); formulações col. 13, l. 38 a col. 15, l. 8;

- 10 (DC-03): EP 970 685, em que corantes diretos são descritos, especialmente p. 2, l. 44 a p. 9, l. 56 e preferivelmente p. 9, l. 58 a p. 48, l. 12; processos para tingimento de fibras contendo queratina especialmente p. 50, l. 15 a 43; formulações p. 50, l. 46 a p. 51, l. 40;

(DC-04): DE-A-19 713 698, em que corantes diretos são descritos, especialmente p. 2, l. 61 a p. 3, l. 43; formulações p. 5, l. 26 a 60;

- 15 (DC-05): US 6,368,360, em que corantes diretos (col. 4, l. 1 a col. 6, l. 31) e agentes de oxidação (col. 6, l. 37 -39) são descritos; formulações col. 7, l. 47 a col. 9, l. 4;

- (DC-06): EP 1 166 752, em que corantes catiônicos (p. 3, l. 22 - p. 4, l. 15) e absorventes de UV aniônicos (p. 4, l. 27 - 30) são descritos; formulações p. 7, l. 50 - p. 9, l. 56;
- 20

(DC-07): EP 998,908, em que tingimentos por oxidação compreendendo um corante direto catiônico e pirazol-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 - p. 4, l. 1) são descritos; formulações de tingimento p. 47, l. 25 a p. 50, l. 29;

- (DC-08): FR-2788432, em que combinações de corantes catiônicos com Arianors são descritas, especialmente p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23, mais especialmente p. 51 a 52, mais especialmente Marrom Básico 17, Marrom Básico 16, Vermelho Básico 76 e Vermelho Básico 118, e/ou pelo menos um Amarelo Básico 57, e/ou pelo menos um Azul Básico 99; ou combinações de arianoren e/ou corantes oxidativas, especialmente p. 2, l. 16 a p. 3, l. 16;
- 25
- 30 formulações de tingimento na p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23;

(DC-09): DE-A-19 713 698, em que as combinações de corantes diretos e fixação de onda permanente compreendendo um agente de oxidação, um

corante de oxidação e um corante direto são descritas; especialmente p. 4, l. 65 a p. 5, l. 59;

(DC-10): EP 850 638, em que compostos reveladores e agentes de oxidação são descritos; especialmente p. 2, l. 27 a p. 7, l. 46 e preferivelmente p. 7, l. 20 a p. 9, l. 26; formulações de tingimento p. 2, l. 3-12 e l. 30 a p. 14, e p. 28, l. 35 - p. 30, l. 20; preferivelmente p. 30, l. 25 - p. 32, l. 30;

(DC-11): US 6,190,421 em que misturas improvisadoras de uma composição (A) contendo um ou mais precursores de corante por oxidação e opcionalmente um ou mais acopladores, de uma composição (B), em forma de pó, contendo uma ou mais corantes diretos (col. 5, l. 40 - col. 7, l. 14), opcionalmente dispersos em um excipiente pulverulento orgânico e/ou um excipiente pulverulento mineral, e uma composição (C) contendo um ou mais agentes de oxidação são descritos; formulações col. 8, l. 60 - col. 9, l. 56;

(DC-12): US 6,228,129, em que uma composição pronta para o uso compreendendo pelo menos uma base de oxidação, pelo menos um corante direto catiônico e pelo menos uma enzima do tipo oxidoreductase de elétron 2 na presença de pelo menos um doador para a referida enzima são descritos; especialmente col. 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulações de tingimento na col. 2, l. 16 a col. 25, l. 55, um dispositivo de tingimento de múltiplos compartimentos é descrito na col. 26, l. 13 - 24;

(DC-13): WO 99/20235, em que composições de pelo menos um corante catiônico e pelo menos um corante de benzeno nitrado com corantes diretos catiônicos e corantes diretos de nitrobenzeno são descritos; na p. 2, l. 1 a p. 7, l. 9, e p. 39, l. 1 a p. 40 l. 11, preferivelmente 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 na p. 36, l. 1 a p. 37;

(DC-14): WO 99/20234, em que composições compreendendo pelo menos um corante catiônico direto e pelo menos um corante auto-oxidável, especialmente benzeno, indol e derivados de indol são descritos, preferivelmente corantes diretos na p. 2, l. 19 a p. 26, l. 4, e corantes auto-oxidáveis como descritos especialmente na p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15; formulações de tingimento especialmente na p. 34, l. 5 a p. 35, l. 18;

(DC-15): EP 850 636, em que composições de tingimento por oxidação compreendendo pelo menos um corante direto e pelo menos um derivado de meta-aminofenol como componente acoplador e pelo menos um composto revelador e um agente oxidante são descritos, especialmente p. 5, l. 41 a p. 7, l. 52, formulações de tingimento p. 19, l. 50 - p. 22, l. 12;

(DC-16): EP-A-850 637, em que composições de tingimento por oxidação compreendendo pelo menos uma base de oxidação selecionada de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquilenodiaminas, e os sais de adição de ácido destes, pelo menos um acoplador selecionado de meta-difenóis, e os sais de adição de ácido destes, pelo menos um corante direto catiônico, e pelo menos um agente oxidante são descritas, especialmente p. 6, l. 50 a p. 8, l. 44 são descritos; formulações de tingimento p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;

(DC-17): WO 99/48856, em que composições de tingimento por oxidação compreendendo acopladores catiônicos são descritos, especialmente p. 9, l. 16 - p. 13, l. 8, e p. 11, l. 20 - p. 12, l. 13; formulações de tingimento p. 36, l. 7 - p. 39, l. 24;

(DC-18): DE 197 172 24, em que agentes de tingimento compreendendo aldeídos não-saturados e compostos acopladores e compostos de grupo amino primário e secundário, compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, aminoácidos, oligopeptídeos, compostos de hidróxi aromáticos, e/ou pelo menos um composto de CH-ativo são descritos, p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; formulações de tingimento p. 8, l. 25 - p. 9, l. 61.

Nas combinações de corante descritas nas referências (DC-01 - DC-18) acima, as partículas funcionalizadas da invenção podem ser adicionadas às combinações de corante ou formulações de tingimento ou podem ser substituídas com pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção.

A presente invenção também refere-se às formulações, que são usadas para o tingimento de fibras contendo queratina, e mais preferivelmente cabelo humano, compreendendo pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção.

As partículas funcionalizadas da invenção podem ser incorporadas na formulação nas quantidades de 0,001 - 5% em peso bruto (em se-

guida indicada simplesmente por "%"), particularmente 0,005 - 4%, mais particularmente 0,2 - 3%, com base no peso total da formulação.

As formulações podem ser aplicadas sobre a queratina contendo fibra, preferivelmente o cabelo humano, em diferentes formas técnicas.

5 Formas técnicas de formulação são, por exemplo, uma solução, especialmente uma solução alcólica aquosa ou espessada aquosa, um creme, espuma, xampu, pó, gel, ou emulsão.

Habitualmente as composições de tingimento são aplicadas à queratina contendo fibra em uma quantidade de 50 a 100 g.

10 Formas preferidas de formulação são composições prontas para o uso ou dispositivos de tingimento de multicompartimentos ou 'kits' ou qualquer um dos sistemas de embalagem de múltiplos compartimentos, com compartimentos como descrito, por exemplo, em US 6,190,421, col 2, l. 16 a 31.

15 O valor de pH das composições de tingimento prontas para uso é usualmente de 2 a 11, preferivelmente de 5 a 10.

Preferivelmente composições de tingimento, que não são estáveis para redução, são preparadas com composições livres de agente oxidante justamente antes do processo de tingimento.

20 Uma modalidade preferida da presente invenção refere-se à formulação de corantes, em que as partículas funcionalizadas da invenção são em forma de pó.

Formulações de pó são preferivelmente usadas se problemas de estabilidade e/ou solubidade aparecerem, como por exemplo, descrito no
25 DE 197 13 698, p. 2, l. 26 a 54 e p. 3, l. 51 a p. 4, l. 25, e p. 4, l. 41 a p. 5 l. 59.

Formulações de tratamento de cabelo cosméticas são preparações de tratamento de cabelo, por exemplo, preparações de lavagem de cabelo na forma de xampus e condicionadores, preparações de tratamento
30 de cabelo, por exemplo, preparações de pré-tratamento ou produtos licenciados tal como sprays, cremes, géis, loções, mousses e óleos, tônicos de cabelo, cremes de modelagem, géis de modelagem, pomadas, creme rinse

para cabelo, pacotes de tratamento, tratamentos de cabelo intensivos, preparações de estruturamento de cabelo, por exemplo, preparações de ondu-
lação de cabelo para ondas permanentes (onda quente, onda suave, onda
fria), preparações de alinhamento de cabelo, preparações de fixação de ca-
5 belo líquidas, espumas de cabelo, sprays de cabelo, preparações de desco-
loração, por exemplo, soluções de peróxido de hidrogênio, xampus de clare-
amento, cremes de descoloração, pós de descoloração, pastas de descolo-
ração ou óleos, corantes de cabelo permanentes ou semipermanentes,
temporários, preparações contendo corantes auto-oxidantes, ou corantes de
10 cabelo naturais, tal como henna ou camomila.

Para uso em cabelo humano, as composições de tingimento da
presente invenção podem usualmente ser incorporadas em um veículo
cosmético aquoso. Veículos cosméticos aquosos adequados incluem, por
exemplo, emulsões de W/O, O/W, O/W/O, W/O/W ou PIT e todas as espé-
15 cies de microemulsões, cremes, sprays, emulsões, géis, pós e também so-
luções espumantes contendo tensoativo, por exemplo, xampus ou outras
preparações, que são adequadas para uso em fibras contendo queratina.
Tais formas de uso são descritas em detalhe em Research Disclosure
42448 (August 1999). Se necessário, é também possível incorporar as com-
20 posições de tingimento em veículos anidros, como descrito, por exemplo, na
US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. As composições de
tingimento de acordo com a invenção são também excelentemente adequa-
das para o método de tingimento descrito na DE-A-3 829 870 usando um
pente de tingimento ou uma escova de tingimento.

25 Os constituintes do veículo aquoso estão presentes nas compo-
sições de tingimento da presente invenção nas quantidades habituais, por
exemplo, emulsificadores podem ser presentes nas composições de tingi-
mento em concentrações de 0,5 a 30% em peso bruto e espessantes em
concentrações de 0,1 a 25% em peso bruto da composição de tingimento
30 total.

Outros veículos para composições de tingimento são, por exem-
plo, descritos no "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag

Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, Basle, 1986, Volume 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente na p. 243, l. 1 a p. 244, l. 12.

Um xampu tem, por exemplo, a seguinte composição:

- 5 0,01 a 5% em peso bruto de uma partícula funcionalizada da invenção;
- 8% em peso bruto de de laurilcitrato de sulfossuccinato PEG-5 de dissódio, Lauril de Sulfato de Sódio;
- 20% em peso bruto de cocoanfoacetato de sódio;
- 0,5% em peso bruto de aminopropila dimeticona metóxi PEG/
- 10 PPG-7/3;
- 0,3% em peso bruto cloreto de hidroxipropitrimônio guar hidroxipropila;
- 2,5% em peso bruto de palmato de glicerila hidrogenado PEG-200; cocoato de glicerila PEG-7;
- 15 0,5% em peso bruto de diestearato PEG-150;
- 2,2% em peso bruto de ácido catiônico;
- perfume, conservantes; e
- água a 100%.

- As partículas funcionalizadas da invenção podem ser armaze-
- 20 nadas em um líquido para preparação semelhante à pasta (aquosa ou não-aquosa) ou na forma de um pó seco.

Quandos as partículas funcionalizadas da invenção e adjuvantes são armazenados juntos em uma preparação líquida, a preparação deve ser substancialmente anidra em ordem para reduzir reação dos compostos.

- 25 As composições de tingimento de acordo com a invenção podem compreender qualquer ingrediente ativo, aditivos ou adjuvantes conhecidos para tais preparações, tipo tensoativos, solventes, bases, ácidos, perfumes, adjuvantes poliméricos, espessantes e estabilizadores de brilho.

- Os seguintes adjuvantes são preferivelmente usados nas com-
- 30 posições de tingimento de cabelo da presente invenção:

- polímeros não-iônicos, por exemplo, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinila, copolímeros de polivinilpirrolidona e vinilpirrolido-

na/acetato de vinila e polissiloxanos;

- polímeros catiônicos, tal como éteres de celulose quaternizados, polissiloxanos tendo grupos quaternários, polímeros de cloreto de dimetildialilamônio, copolímeros de cloreto de dimetildialilamônio e ácido acrílico, como comercialmente disponíveis sob o nome Merquat[®] 280 e o uso destes em tingimento de cabelo como descrito, por exemplo, na DE-A-4 421 031, especialmente p. 2, l. 20 a 49, ou EP-A-953 334;

- copolímeros de acrilamida/cloreto de dimetildialilamônio, copolímeros de metacrilato/vinilpirrolidona de dimetilaminoetila quaternizados por sulfato de dietila, copolímeros de metocloreto de vinilpirrolidona/imidazolínio;

- álcool de polivinila quaternizado;

- polímeros zwitteriônicos e anfotéricos, tais como copolímeros de cloreto de acrilamido-propiltrimetilamônio/acrilato e copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metila/metacrilato terc-butilaminoetila/metacrilato de 2-hidroxipropila;

- polímeros aniônicos, tais como, por exemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros de acetato de vinila/ácido crotonícos, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinila, copolímeros de acetato de vinila/maleato de butila/acrilato de isobonila, copolímeros de vinil metila éter/anidrido maleico e copolímeros de terpolímeros ácido acrílico/acrilato de etila/N-terc-butila acrilamida;

- espessantes, tal como ágar, goma guar, alginatos, goma xantana, goma arábica, goma caraia, farinha de feijão alfarrobeira, gomas de linhança, dextranos, derivados de celulose, por exemplo, metilcelulose, hidroxiálquilcelulose e carboximetilcelulose, frações e derivados de amido, tais como amilose, amilopectina e dextrinas, argilas, por exemplo, bentonita ou hidrocoloides totalmente sintéticos tal como, por exemplo, álcool de polivinila;

- agentes de estruturamento, tais como glicose e ácido maleico;

- compostos de condicionamento de cabelo, tal como fosfolípidos, por exemplo, lecitina de soja, lecitina de ovo, cefalinas, óleos de sili-

cone, e compostos de condicionamento, tal como aqueles descritos na 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, ou EP-A-312 343, especialmente p. 2, l. 59 - p. 3, l. 11;

- hidrolisados de proteína, especialmente elastina, colágeno,
- 5 queratina, proteína de leite, proteína de soja e hidrolisatos de proteína de trigo, produtos de condensação destes com ácidos graxos e também hidrolisados quaternizados de proteína;
- óleos de perfume, isossorbitol de dimetila e ciclodextrinas,
- solubilizantes, tais como etanol, isopropanol, etileno glicol,
- 10 propileno glicol, glicerol e dietileno glicol,
- ingredientes ativos anticaspa, tais como piroctonas, olaminas e Omadina de zinco,
- substâncias para ajuste do valor de pH;
- pantenol, ácido pantotênico, alantoína, ácidos pirrolidonacar-
- 15 boxílicos e sais destes, extratos e vitaminas de planta;
- colesterol;
- estabilizadores de claridade e absorventes UV como listados

na Tabela abaixo:

Tabela 1: absorventes de UV que podem ser usados nas composições de tingimento da presente invenção		
Nº	Nome Químico	CAS Nº
1	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metileno]biciclo-[2,2,1]heptan-2-ona	36861-47-9
2	1,7,7-trimetil-3-(fenilmetileno)biciclo[2,2,1]heptan-2-ona	15087-24-8
3	(2-hidróxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona	1641-17-4
4	2,4-di-hidroxibenzofenona	131-56-6
5	2,2',4,4'-tetra-hidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-hidróxi-4-metoxibenzofenona;	131-57-7
7	2,2'-di-hidróxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
8	2,2'-di-hidróxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
9	1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
10	benzoato de 3,3,5-trimetil ciclo-hexil-2-hidróxi	118-56-9
11	p-metoxicinamato de isopentila	71617-10-2
12	mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	Salicilato de mentila	89-46-3
14	2-ciano,3,3-difenilacrilato de 2-etil-hexila	6197-30-4
15	4-(dimetilamino)benzoato de 2-etil-hexila	21245-02-3
16	4-metoxicinamato de 2-etil-hexila	5466-77-3
17	salicilato de 2-etil-hexila	118-60-5

Continuação

Tabela 1: absorventes de UV que podem ser usados nas composições de tingimento da presente invenção		
Nº	Nome Químico	CAS Nº
18	Ácido benzoico, 4, 4', 4''-(1, 3, 5- triazina-2, 4,6-tri-iltri-imino) tris-, tris(2-etil-hexil)éster; 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-hexil-1'-óxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0
19	Ácido benzoico, 4-amino-, etil éster, polímero com oxirano	113010-52-9
20	2-propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-ilideno)metil]fenil]metil]-, homopolímero	147897-12-9
21	Salicilato de trietanolamina	2174-16-5
22	2,2'-metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
23	2,4-bis[[4-(2-etil-hexilóxi)-2-hidróxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (<i>Tinosorb S</i>)	187393-00-6
24	Ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-di-il]di-imino]bis-, bis(2-etil-hexil) éster	154702-15-5
25	Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)óxi]dissiloxanil]propil]-	155633-54-8
26	Dimeticodietilbezalmalonato	207574-74-1
27	Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, éster de hexila	302776-68-7
28	1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(4-metoxifenil)-	7753-12-0
29	1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etil-hexil)óxi]fenil]-	208114-14-1
30	Ácido 2-propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	Ácido benzoico, 2-hidróxi-, éster de [4-(1-metiletil)fenil]metila	94134-93-7
32	1,2,3-Propanotriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	Ácido benzenoacético, 3,4-dimetóxi-a-oxo-	4732-70-1
34	Ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, éster de etila	5232-99-5
35	Ácido antralínico, éster de p-ment-3-ila	134-09-8
36	1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etil-hexil)- ou <i>Uvasorb K2A</i>	288254-16-0
37	Ácido 2-hidróxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfônico	4065-45-6
38	Ácido alfa-(2-oxoborn-3-ilideno)tolueno-4-sulfônico e seus sais	56039-58-8
39	Sulfato de metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1] hept-2-ilideno)metil]anilínio;	52793-97-2
40	Ácido 4-aminobenzoico	150-13-0
41	Ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfônico	27503-81-7
42	3, 3'-(1,4-fenilenodimetileno)bis[ácido 7,7-dimetil-2-oxo- biciclo[2,2,1]heptano-1- metanossulfônico]	90457-82-2
43	Ácido 1H-benzimidazol-4,6-dissulfônico, 2,2'-(1,4-fenileno) bis-, sal de dissódio	180898-37-7
44	Ácido benzenossulfônico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidróxi-5-(1-metilpropil)-, sal de monossódio	92484-48-5
45	1-dodecanamínio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil]N,N-dimetil-, sal com ácido 4-metilbenzenossulfônico (1:1)	156679-41-3
46	1-Propanamínio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)-amino]-, cloreto	177190-98-6
47	Ácido 1H-benzimidazol-4,6-dissulfônico, 2,2'-(1,4-fenileno) bis-	170864-82-1

Continuação

Tabela 1: absorventes de UV que podem ser usados nas composições de tingimento da presente invenção		
Nº	Nome Químico	CAS Nº
48	1-Propanamínio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetil-letil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, sul-fato de metila (sal)	340964-15-0
49	Sal de monossódio de ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-benzi-midazol-4,6-dissulfônico ou tetrassulfonato de fenil dibenzimi-dazol de dissódio ou <i>Neoheliopan AP</i>	349580-12-7,

O uso de absorventes UV pode efetivamente proteger cabelos naturais e tingidos dos raios de danificação do sol e aumentar a firmeza na lavagem de cabelos tingidos.

5 Além disso, os seguintes absorventes UV ou combinações podem ser usados nas composições de tingimento de acordo com a invenção:

- absorventes UV de benzotriazol catiônicos como, por exemplo, descrito no WO 01/36396 especialmente na p. 1, l. 20 a p. 2, l. 24, e preferido na p. 3 a 5, e na p. 26 a 37;

10 - UV de benzotriazol catiônico em combinação com antioxidantes como descrito no WO 01/36396, especialmente na p. 11, l. 14 a p. 18;

- Absorventes de UV em combinação com antioxidantes como descrito na patente dos Estados Unidos 5 922 310, especialmente em
15 col 2, l. 1 a 3;

- Absorventes de UV em combinação com antioxidantes como descritos na patente dos Estados Unidos 4.786.493, especialmente em col 1, 42 a col 2, l. 7, e preferido em col 3, 43 a col 5, l. 20;

20 - combinação de absorventes UV como descrita na patente dos Estados Unidos 5 830 441, especialmente em col 4, l. 53 a 56;

- combinação de absorventes UV como descrita no WO 01/36396, especialmente na p. 11, l. 9 a 13; ou

25 - derivados de triazina como descrito no WO 98/22447, especialmente na p. 1, l. 23 a p. 2, l. 4, e preferido na p. 2, l. 11 a p. 3, l. 15 e mais preferido na p. 6 a 7, e 12 a 16.

Preparações cosméticas adequadas podem usualmente conter

0,05 a 40% em peso bruto, preferivelmente de 0,1 a 20% em peso bruto, com base no peso total da composição, de um ou mais absorventes UV.

Outros ingredientes podem ser :

- reguladores de consistência, tais como ésteres de açúcar,
- 5 poliol ésteres ou poliol alquil éteres;
- gorduras e ceras, tais como espermacete, cera de abelha, cera de montana, parafinas, álcoois graxos e ésteres de ácido graxos;
- alcanolamidas gordurosas;
- polietileno glicóis e polipropileno glicóis tendo um peso mo-
- 10 lecular de 150 a 50 000, por exemplo, tal como aqueles descritos no EP-A-801 942, especialmente p. 3, l. 44 a 55,
- agentes de complexação, tais como EDTA, NTA e ácidos fosfônicos,
- substâncias de aumento de volume e penetração, tais como
- 15 polióis e poliol éteres, como listados extensivamente, por exemplo, no EP-A-962 219, especialmente p. 27, l. 18 a 38, por exemplo, glicerol, propileno glicol, monometil éter de propileno glicol, butil glicol, álcool benzílico, carbonatos, carbonatos de hidrogênio, guanidinas, ureias e também fosfatos primários, secundários e terciários, imidazóis, taninas, pirrol;
- 20 - opacificantes, tais como látex;
- agentes de perolização, tais como mono- e diestearato de etileno glicol;
- propelentes, tais como misturas de propano-butano, N_2O , dimetil éter, CO_2 e ar;
- 25 - antioxidantes; preferivelmente os antioxidantes fenólicos e compostos de nitroxila impedida descritos em ip.com (IPCOM Nº 000033153D);
- polímero contendo açúcar, como descrito no EP-A-970 687;
- sais de amônio quaternário, como descrito no WO
- 30 00/10517;
- agentes inibidores de bactéria, tipo conservantes que têm uma bactéria de gram-positiva de ação específica, tal como 2,4,4'-triclora-2'-

hidroxidifenil éter, clorexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) ou TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Um amplo número de substâncias aromáticas e óleos eterais também têm propriedades antimicrobianas. Exemplos típicos são os ingredientes ativos eugenol, mentol e timol em óleo de cravo-da-índia, óleo de hortelã e óleo de tomilho. Um agente desodorizante natural de interesse é o terpene álcool farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente em óleo de flor de limão. Monolaurato de glicerol tem também provado ser um agente bacteriostático. A quantidade dos agentes inibidores de bactérias adicionais presentes é geralmente de 0,1 a 2 % em peso bruto, com base nos conteúdos sólidos das preparações.

As composições de tingimento de acordo com a presente invenção geralmente compreendem pelo menos um tensoativo.

Tensoativos adequados são zwitteriônicos ou anfólicos, ou mais preferivelmente tensoativos catiônicos, não-iônicos e/ou aniônicos.

Tensoativos aniônicos adequados nas composições de tingimento de acordo com a presente invenção incluem todas as substâncias tensoativas aniônicas que são adequadas para uso no corpo humano. Tais substâncias são caracterizadas por um grupo aniônico que concede solubilidade à água, por exemplo, um carboxilato, sulfato, sulfonato ou grupo fosfato, e um grupo alquila lipofílico tendo aproximadamente 10 a 22 átomos de carbono. Além disso, grupos glicol ou poliglicol éter, éster, éter e grupos amida e também grupos hidróxi podem estar presentes na molécula. Os seguintes são exemplos de tensoativos aniônicos adequados, cada um na forma de sódio, potássio ou amônio ou sais de mono-, di- ou trialcanolamônio tendo 2 ou 3 átomos de carbono no grupo alanol:

- ácidos graxos lineares tendo 10 a 22 átomos de carbono (sabões),
- ácidos éter carboxílicos de fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, em que R é um grupo alquila tendo 10 a 22 átomos de carbono e $x = 0$ ou de 1 a 16,
- acil sarcosídeos tendo 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,

- acil tauretos tendo 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,
- isotionatos de acila tendo 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,
- 5 - mono- e dialquil ésteres sulfossuccínicos tendo 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e monoalquilpolioxietil ésteres sulfossuccínicos tendo 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e de 1 a 6 grupos oxietila,
- 10 - alcano sulfonatos lineares tendo 12 a 18 átomos de carbono,
- sulfonatos de α -olefina lineares tendo 12 a 18 átomos de carbono,
- ésteres de metila de ácido γ -sulfo graxos de ácidos graxos tendo 12 a 18 átomos de carbono,
- 15 - sulfatos de alquila e sulfatos de alquil poliglicol éter de fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, em que R' é preferivelmente um grupo aralquila tendo 10 a 18 átomos de carbono e $x' = 0$ ou de 1 a 12,
- misturas de hidroxissulfonatos tensoativos de acordo com DE-A-3 725 030;
- 20 - hidroxialquilpolietileno sulfatado e/ou hidroxialquilenopropileno glicol éteres de acordo com DE-A-3 723 354, especialmente p. 4, l. 42 a 62,
- sulfonatos de ácidos graxos não-saturados tendo 12 a 24 átomos de carbono e 1 a 6 ligações duplas de acordo com DE-A-3 926 344,
- 25 especialmente p. 2, l. 36 a 54,
- ésteres de ácido tartárico e ácido cítrico com álcoois que são produtos de adição de aproximadamente de 2 a 15 moléculas de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com álcoois graxos tendo de 8 a 22 átomos de carbono, ou
- 30 - tensoativos aniônicos, como descritos no WO 00/10518, especialmente p. 45, l. 11 a p. 48, l. 3.

Tensoativos aniônicos preferidos são sulfatos de alquila, sulfatos

de alquil poliglicol éter e ácidos éter carboxílicos tendo 10 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e até 12 grupos glicol éter na molécula, e também especialmente sais de ácidos C₈-C₂₂carboxílicos saturados e especialmente não-saturados, tais como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico e

5 ácido palmítico.

Compostos tensoativos que transportam pelo menos um grupo amônio quaternário e pelo menos um grupo -COO⁻ ou -SO₃⁻ na molécula são tensoativos zwitteriônicos terminados. A preferência é dada às assim chamadas bateínas, tais como os glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamônio, por

10 exemplo, glicinato de cocoalquildimetilamônio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamônio, por exemplo, glicinato de cocoacilaminopropildimetilamônio, e 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxietilimidazol tendo de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila ou acila e também glicinato de cocoacilaminoetil-hidroxietilcarboximetila. Um tensoativo zwitteriônico preferido é um derivado de amida de ácido graxo conhecido pelo nome CTFA cocoamidopropil

15 betaina.

Tensoativos anfolíticos são compostos tensoativos que, além do grupo C₈-C₁₈-alquila ou acila, contêm pelo menos um grupo amino livre e pelo menos um grupo -COOH ou -SO₃H na molécula e são capazes de formar sais internos. Exemplos de tensoativos anfolíticos adequados incluem N-

20 alquilglicinas, ácidos N-alquilpropionicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropionicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropionicos e ácidos alquilaminoacéticos, cada qual tendo aproximadamente de 8 a 18 átomos de

25 carbono no grupo alquila. Tensoativos anfolíticos aos quais a referência especial é dada são N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato e C₁₂-C₁₈acilsarcosina.

Tensoativos não-iônicos adequados são descritos no WO 00/10519, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Tensoativos não-iônicos

30 contêm como grupo hidrofílico, por exemplo, um grupo poliol, um grupo polialquilenoglicol éter ou uma combinação de grupos poliois e poliglicol éteres. Tais compostos são, por exemplo:

- produtos de adição de 2 a 30 mols de óxido de etileno e/ou 0 a 5 mols de óxido de propileno com álcoois graxos tendo 8 a 22 átomos de carbono, com ácidos graxos tendo 12 a 22 átomos de carbono e com alquil-fenóis tendo 8 a 15 átomos de carbono no grupo alquila,
- 5 - mono- e diésteres de ácido graxo C_{12} - C_{22} de produtos de adição de 1 a 30 mols de óxido de etileno com glicerol,
- C_8 - C_{22} alquil-mono- e -oligoglicosídeos e análogos etoxilados destes,
- produtos de adição de 5 a 60 mols de óxido de etileno com
- 10 óleo de rícino e óleo de rícino hidrogenado,
- produtos de adição de óxido de etileno com ésteres de ácido graxo de sorbitano,
- produtos de adição de óxido de etileno com alcanolamidas de ácido graxo.
- 15 Os tensoativos que são produtos de adição de etileno e/ou óxido de propileno com álcoois graxos ou derivados de tais produtos de adição podem ser produtos tendo uma distribuição homóloga "normal" ou produtos tendo uma distribuição homóloga restrita. Distribuição homóloga "normal" são misturas de homólogos obtidos em uma reação de álcool graxo e óxido
- 20 de alquilenos usando metais alcalinos, hidróxidos de metal alcalino ou alcoolatos de metal alcalino como catalisadores. Distribuições homólogas restritas, por outro lado, são obtidas quando, por exemplo, hidrotalcitas, sais de metal alcalino de ácidos carboxílicos, óxidos de metal alcalino, hidróxidos ou alcoolatos são usados como catalisadores.
- 25 O uso de produtos tendo distribuição homóloga restrita pode ser preferido.

Exemplos de tensoativos catiônicos que podem ser usados nas composições de tingimento de acordo com a invenção são especialmente compostos de amônio quaternário. A preferência é dada a haletos de amônio, tais como cloretos de alquiltrimetilamônio, cloretos de dialquildimetilamônio e cloretos de trialquilmetilamônio, por exemplo, cloreto de cetiltrimetilamônio, cloreto de esteariltrimetilamônio, cloreto de diestearildimetila-

mônio, cloreto de laurildimetilamônio, cloreto de laurildimetilbenzilamônio e cloreto de tricetilmetilamônio. Outros tensoativos catiônicos que podem ser usados de acordo com a invenção são hidrolisatos de proteína quaternizados.

5 São também adequados óleos de silicone catiônicos, tal como, por exemplo, os produtos comercialmente disponíveis Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; uma trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsão Dow Corning 929 (compreendendo um silicone modificado por hidroxilamino, que é também referido como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) e também Abil[®]-Quat 3270 e 3272
10 (fabricação: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos diquaternários, quatérnio 80), ou silicones, como descrito no WO 00/12057, especialmente p. 45, l. 9 a p. 55, l. 2.

Alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido graxo, tais como a estearilamidopropildimetilamina obténível sob o nome Tego Amid[®] 18 são também preferidos como tensoativos na presente composições de tingimento. Eles não são distinguidos somente por uma boa ação de condicionamento, porém também especialmente por sua boa biodegradabilidade.

20 Compostos de éster quaternário, assim chamados "esterquats", tais como os metossulfatos de metil hidroxialquildialcoiloalquilamônio comercializados sob a marca comercial Stepantex[®], são também muito facilmente biodegradável.

Um exemplo de um derivado de açúcar quaternário que pode ser usado como tensoativo catiônico é um produto comercial Glucquat[®] 100,
25 de acordo com a nomenclatura CTFA um "cloreto de hidroxipropil diamônio lauril metil gluceth 10".

Os compostos contendo grupo alquila usados como tensoativos podem ser substâncias simples, porém o uso de materiais brutos naturais de origem animal ou vegetal é geralmente preferido em uma preparação de tais substâncias, com o resultado que as misturas de substâncias obtidas têm
30 tamanhos de cadeia de alquila diferentes de acordo com o material de parti-

da particular usado.

Usualmente, as composições de tingimento são aplicadas à queratina contendo fibra em uma quantidade de 50 a 100 g.

5 As partículas funcionalizadas da invenção são adequadas para tingimento completo do cabelo, o que quer dizer, quando o tingimento do cabelo em uma primeira ocasião, e também para o re-tingimento subsequente, o tingimento de cachos ou partes do cabelo.

10 As partículas funcionalizadas da invenção são aplicadas no cabelo, por exemplo, por massagem com a mão, um pente, uma escova, ou um recipiente, ou um frasco, que é combinado com um pente ou um bico.

Nos processos para tingimento de acordo com a invenção, seja ou não tingimento, deve ser realizado na presença de um outro corante, dependerá do tom de cor a ser obtido.

15 Também preferido é um processo para tingir fibras contendo queratina que compreende tratamento da fibra contendo queratina com pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção, uma base e um agente oxidante.

20 O processo de tingimento de oxidação geralmente envolve clareamento, o que quer dizer, que envolve aplicação às fibras contendo queratina, em pH básico, de uma mistura de bases e solução de peróxido de hidrogênio aquosa, iniciando da mistura aplicada para permanecer no cabelo e em seguida enxaguando o cabelo. Ele deixa, particularmente no caso de tingimento de cabelo, a melanina ser clareada e o cabelo ser tingido.

25 O clareamento da melanina tem o efeito vantajoso de criar um tingimento unificado no caso de cabelos grisalhos, e, no caso de cabelos naturalmente pigmentados, de realçar a cor, o que quer dizer, torná-la mais visível.

30 Em geral, o agente oxidante contendo composição é deixado sobre a fibra durante 0 a 15 minutos, em particular durante 0 a 5 minutos a 15 a 45°C, geralmente nas quantidades de 30 a 200 g.

Agentes oxidantes são, por exemplo, persulfato ou soluções de peróxido de hidrogênio diluídas, emulsões de peróxido de hidrogênio ou géis

de peróxido de hidrogênio, peróxidos de metal alcalino-terroso, peróxidos orgânicos, tais como peróxidos de ureia, peróxidos de melanina, ou fixações de alcalimetabromat são também aplicáveis se um pó de gradação de cor com base em semipermanente, corantes de cabelo diretas for usado.

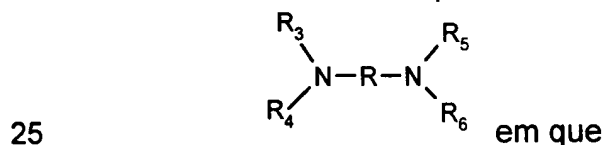
5 Agentes de oxidação também preferidos são:

- agentes oxidantes para obter coloração clareada, como descrito no WO 97/20545, especialmente p. 9, l. 5 a 9,
- agentes oxidantes na forma de solução de fixação de onda permanente, como descrito no DE-A-19 713 698, especialmente p. 4, l. 52 a 10 55, e l. 60 e 61 ou EP-A-1062940, especialmente p. 6, l. 41 a 47 (e no WO 99/40895 equivalente).

Mais preferido como agente oxidante é peróxido de hidrogênio, preferivelmente usado em uma concentração de cerca de 2 a 30%, mais preferivelmente cerca de 3 a 20% por, e mais preferivelmente de 6 a 12% 15 em peso bruto da composição correspondente.

Os agentes de oxidação podem estar presentes nas composições de tingimento de acordo com a invenção preferivelmente em uma quantidade de 0,01% a 6%, especialmente de 0,01% a 1%, com base no total de composição de tingimento.

20 Em geral, o tingimento com um agente oxidativo é realizado na presença de uma base, por exemplo, amônia, carbonatos de metal alcalino, metal terroso (potássio ou lítio) carbonatos, amins de alcanol, tais como mono-, di- ou trietanolamina, hidróxidos de metal alcalino (sódio), hidróxidos de metal terroso ou compostos da fórmula



R é um resíduo de propileno, que pode ser substituído com OH ou C₁-C₄alquila,

R₃, R₄, R₅ e R₆ são independentemente ou dependentemente um do outro hidrogênio, C₁-C₄alquila ou hidróxi-(C₁-C₄)alquila.

30 O valor de pH do agente oxidante contendo composição é ge-

ralmente de cerca de 2 a 7, e em particular de cerca de 2 a 5.

Um método preferido de aplicação de formulações de aplicação compreendendo as partículas funcionalizadas da invenção sobre a queratina contendo fibra, preferivelmente cabelo humano, é usando um dispositivo de tingimento de múltiplos compartimentos ou "kits" ou qualquer outro sistema de embalagem de múltiplos compartimentos, como descrito, por exemplo, no WO 97/20545 na p. 4, l. 19 a l. 27.

O primeiro compartimento contém, por exemplo, pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção e opcionalmente outros corantes diretos e um agente de basificação, e no segundo compartimento um agente oxidante; ou no primeiro compartimento pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção e opcionalmente outros corantes diretos, no segundo compartimento um agente de basificação e no terceiro compartimento um agente oxidante.

Geralmente o cabelo é enxaguado após tratamento com a solução de tingimento e/ou solução de onda permanente.

Uma modalidade também preferida da presente invenção refere-se a um método de tingir cabelos com corantes oxidativas, que compreende:

- a. misturar pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção e opcionalmente, pelo menos um composto acoplador e pelo menos um composto de desenvolvimento, e um agente oxidante, que opcionalmente contém pelo menos um outro corante, e
- b. contactar a fibras contendo queratina com a mistura como preparada na etapa a.

O valor de pH da composição livre de agente oxidante é geralmente de 3 a 11, e em particular de 5 a 10, e mais particular de cerca de 9 a 10.

Preferivelmente, uma composição pronta para o uso é preparada de acordo com uma primeira modalidade preferida por um processo que compreende uma etapa preliminar que envolve separadamente armazenar, por um lado, uma composição (A) compreendendo, em uma média que é

adequada para tingimento, pelo menos um composto de desenvolvimento, especialmente selecionado de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquileno-diaminas, e os sais de adição de ácido destes, pelo menos um acoplador, especialmente selecionado de meta-fenilenodiaminas e os sais de adição de
5 ácido destes, e pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção, por outro lado, uma composição (B) contendo, em uma média que é adequada para tingimento, pelo menos um agente oxidante e misturando (A) e (B) juntos imediatamente antes de aplicar esta mistura à fibras contendo queratina.

De acordo com uma segunda modalidade preferida para a pre-
10 paração da composição de corante pronta para o uso, o processo inclui uma etapa preliminar que envolve separadamente armazenando, por um lado, a composição (A) compreendendo, em uma média que é adequada para tingimento, pelo menos um composto de desenvolvimento, especialmente selecionado de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquileno-diaminas, e os sais
15 de adição de ácido destes, pelo menos um composto acoplador, especialmente selecionado de meta-fenilenodiaminas e os sais de adição de ácido destes; por outro lado, a composição (A') compreendendo, em uma média que é adequada para tingimento, pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção, e, finalmente, a composição (B) contendo, em uma média que
20 é adequada para tingimento, pelo menos um agente oxidante como definido acima, e misturando eles juntos no tempo de uso imediatamente antes de aplicar esta mistura às fibras contendo queratina.

A composição (A') usada de acordo com esta segunda modalidade pode opcionalmente ser em forma de pó, a(s) partícula(s) funcionalizada(s) da invenção (por si próprias) constituindo, neste caso, todos da composição (A') ou opcionalmente sendo dispersa(s) em um excipiente pulverulento orgânico e/ou inorgânico.
25

Quando presente na composição A', o excipiente orgânico pode ser de origem sintética ou natural e é selecionado em particular de polímeros sintéticos reticulados e não reticulados, polissacarídeos tal como celulose e amidos modificados ou não modificados, bem como produtos naturais tais como gomas de planta e serragem (goma guar, goma de alforraba, go-
30

ma xantana, etc.).

Quando presente na composição (A'), o excipiente orgânico pode conter óxidos de metal tais como óxidos de titânio, óxidos de alumínio, caulim, talco, silicatos, mica e sílicas.

5 Um excipiente muito adequado nas composições de tingimento de acordo com a invenção é serragem.

As composições pulverizadas (A') podem também conter aglutinantes ou produtos de revestimento em uma quantidade que preferivelmente não exceda aproximadamente 3% em peso bruto relativo ao peso total de
10 composição (A'). Estes aglutinantes são preferivelmente selecionados de óleos e substâncias gordurosas líquidas de origem inorgânica, sintética, animal ou de planta.

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para corante de fibras contendo queratina com as partículas funcionalizadas da
15 invenção e junto com compostos auto-oxidáveis e opcionalmente outros corantes.

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para tingimento de fibras contendo queratina com as partículas funcionalizadas da invenção e compostos diazotizados capeados, que compreendem:

- 20 a. tratar a fibras contendo queratina sob condições alcalinas com pelo menos um composto diazotizado capeado e um composto acoplador, e opcionalmente um composto revelador e opcionalmente um agente oxidante, e opcionalmente na presença de um outro corante, e opcionalmente com
25 pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção; e
- b. ajustar o pH na extensão de 6 a 2 por tratamento com um ácido, opcionalmente na presença de um outro corante, e opcionalmente pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção,

30 com a condição que pelo menos em uma das etapas a. e b. pelo menos uma partícula funcionalizada da invenção esteja presente.

O composto diazotizado capeado e composto acoplador e op-

cionalmente o agente oxidante e composto de desenvolvimento podem ser aplicados em qualquer ordem desejada sucessivamente, ou simultaneamente.

5 Preferivelmente, o composto diazotizado capeado e o composto acoplador são aplicados simultaneamente, em uma composição única.

"Condições alcalinas" denotam um pH na extensão de 8 a 10, preferivelmente 9 a 10, especialmente 9,5 a 10, que é obtido pela adição de bases, por exemplo, carbonato de sódio, amônia ou hidróxido de sódio.

10 As bases podem ser adicionadas ao cabelo, aos precursores de corante, o composto diazotizado capeado e/ou o componente de acoplamento solúvel em água, ou às composições de tingimento compreendendo os precursores de tingimento.

15 Ácidos são, por exemplo, ácido tartárico ou ácido cítrico, um gel de ácido cítrico, uma solução de tampão adequada com opcionalmente um corante de ácido.

A taxa da quantidade de composição de tingimento alcalina aplicada no primeiro estágio para aquela de composição de tingimento ácida aplicada no segundo estágio é preferivelmente cerca de 1:3 a 3:1, especialmente cerca de 1:1.

20 Os exemplos seguintes servem para ilustrar a presente invenção sem limitar a presente invenção a estes. A menos que de outra maneira especificado, partes e porcentagens referem-se a peso. A quantidade de corantes especificados é relativa ao material sendo colorido.

Exemplos A - Processo de Preparação

25 Exemplo A1: nanopartículas de sílica modificada em 3-aminopropilsilano

510 g de Ludox TMA (Helm AG, 34% de dispersão de nanossílica em água) são misturados com 2490 g de etanol (EtOH). 345 g de 3-aminopropil-trimetoxissilano (Fluka purum) são adicionados gota a gota a esta mistura homogênea. Após a adição, a mistura é aquecida até 50°C durante 30 18 horas. O volume desta mistura é em seguida reduzido para cerca de 1 litro evaporando EtOH/H₂O no evaporador rotativo. Um total de 4 litros de hexano é adicionado, a mistura agitada vigorosamente e as duas fases se-

paradas em um funil de separação para remover aminossilano não reagido. A fase inferior aquosa/etanólica é concentrada em uma pasta úmida no evaporador rotativo a vácuo e em seguida ressuspensa em 1 litro de etanol. Um total de 1199 g de solução é obtido com um conteúdo sólido de 27,3 % em peso.

Analíticos:

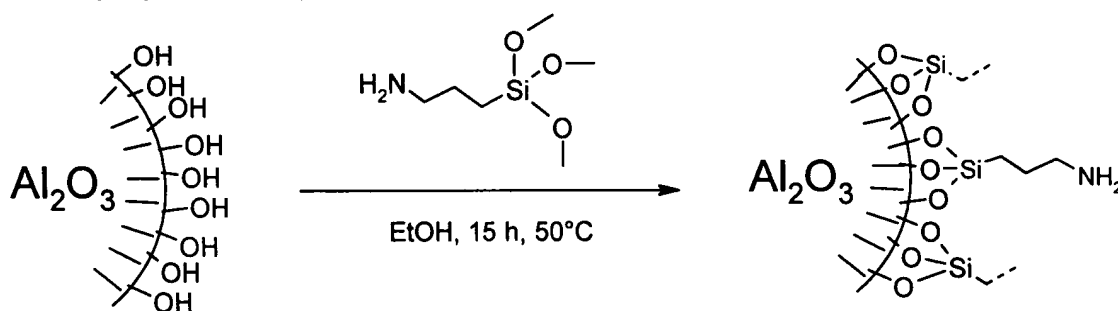
Análise termogravimétrica (TGA; relação de aquecimento: 10°C/min de 50°C a 600°C): Perda de peso: 25,2% correspondendo ao material orgânico.

Análise elementar: constatado: C: 17,68%, H: 4,65%, N: 6,73%: correspondendo a um conteúdo orgânico de 28,1% em concordância relativamente boa com o valor de TGA.

Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM): Uma média de diâmetro de 35 a 40 nm é obtida para as nanopartículas individuais.

Difusão de luz dinâmica (DLS): Diâmetro médio $d = 90$ a 110 nm.

Exemplo A2: nanopartículas de alumina modificadas por 3-aminopropil silano



150 g de nanopartículas de alumina (Nyacol Corp., Nyacol Al20 DW, 22% de dispersão de nanoalumina em água) não misturados com 250 ml de etanol (EtOH). 27 g de 3-aminopropiltrimetoxissilano (*Fluka purum*) são adicionados gota a gota a esta mistura homogênea. Após a adição, a mistura é aquecida para 50°C durante 15 horas. O volume desta mistura é em seguida reduzido para cerca de 1 litro evaporando EtOH/H₂O no evaporador rotativo. O sólido obtido é redisperso no EtOH a uma dispersão opaca a 11,4% de umidade.

Analíticos:

Análise termogravimétrica (TGA; relação de aquecimento: 10°C/min de 50°C a 800°C): Perda de peso: 27,9% em peso correspondendo ao material orgânico.

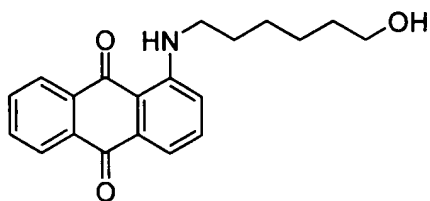
5 Análise elementar: encontrado: N: 4,16% em peso: correspondendo a um conteúdo orgânico de 17,3% em peso. A diferença entre resultados de TGA e EA é devido à perda de água fora da matriz inorgânica e água gerada de processos de condensação sobre a superfície durante tratamento térmico.

10 Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM): Um diâmetro média de 50 a 60 nm é obtido para as nanopartículas primárias individuais.

Difusão de luz dinâmica (DLS): Diâmetro médio $d = 164\text{nm}$.

Exemplo A3:

a) Preparação de corante de antraquinona de fórmula (101)
[precursor]



(101)

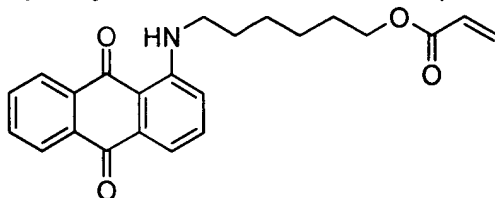
15 Uma mistura de 6.0 g de 1-flúor-antraquinona, 3,4 g de hexanolamina (FLUKA) e 4,0 g de carbonato de potássio é aquecidas com agitação a 95°C durante 25 horas até o fluoreto de partida ser consumado. A mistura reacional é em seguida filtrada. O resíduo vermelho é absorvido em acetato de etila e extraído sucessivamente com cloreto de hidrogênio a 1 N (3 vezes), solução de cloreto de hidrogênio de sódio saturada e salmoura. Evaporação do solvente parte de um resíduo vermelho que é purificado sobre uma
20 coluna de sílica-gel curta (230 - 400 malhas, FLUKA) e eluente (acetato de hexano-etila 10:2 (v/v)) para fornecer 6,3 g do álcool vermelho desejado de fórmula (101).

25 ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): 1,40 - 1,81 (m, 8 H); 3,26 (ddd, 2 H); 3,66 (t, 2 H); 6,98 (dd, 1 H); 7,45 (ddd, 1 H); 7,50 (dd, 1 H); 7,62 - 7,73 (m, 2 H); 8,15 - 8,22 (m, 2 H),

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): 25,85; 27,29; 29,34; 32,79; 43,06;

62,70; 112,94; 115,76; 118,11; 126,78; 126,83; 133,05; 133,13; 134,13;
134,74; 135,18; 135,45; 151,78; 184,06; 184,99.

b) Preparação de corante de antraquinona de fórmula (102)



(102)

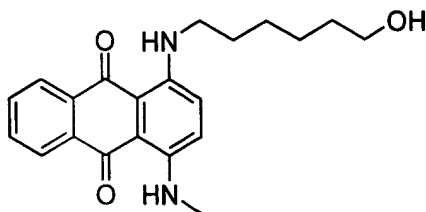
O composto de fórmula (101) é esterificado na presença do bio-
catalisador NOVO 435 (Novozymes, Denmark). A 50°C e a *vácuo* a cerca de
5 450 mbar 10,0 g do composto de fórmula (101), 22,2 ml de éster metílico de
ácido acrílico e 5,0 g do biocatalisador são reagidos em 75 ml de tolueno
durante 24 horas até todo o composto de partida de fórmula (101) ser con-
sumado. A mistura é em seguida filtrada, lavada com diclorometano e o sol-
10 vente evaporado. Após secagem a *vácuo* 11,5 g do éster acrílico vermelho
desejado de fórmula (102) são obtidos.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): 1,35 - 1,77 (m, 8 H); 3,25 (dt, 2 H);
4,10 (t, 2 H); 5,73 (dd, 1 H); 6,04 (dd, 1 H); 6,28 (dd, 1 H); 6,96 (dd, 1 H);
7,44 (dd, 1 H); 7,50 (dd, 1 H); 7,60 dt, 1 H); 7,66 (dt, 1 H); 8,14 (m, 2 H);
15 9,64 (amplo, t, 1 H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): 26,15; 27,23; 28,93; 29,40; 43,19;
64,77; 113,11; 115,77; 117,98; 126,83; 126,88; 128,78; 130,67; 133,04;
133,22; 134,06; 134,87; 135,22; 135,43; 151,90; 166,40; 183,87; 185,04.

Exemplo A4:

20 a) Preparação de corante de antraquinona de fórmula (103)
[precursor]



(103)

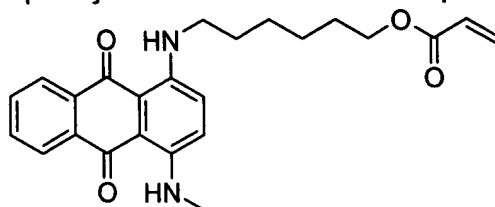
1,0 g de 1-N-metila, 4-bromo antraquinona, 1,0 g de 6-amino-
hexanol (FLUKA), 0,6 g de carbonato de potássio e 0,2 g de pó de cobre
são aquecidos para 100°C em 5 ml de tolueno durante 26 horas. A mistura

reacional é filtrada, lavada com acetona e o resíduo dissolvido em diclorometano. A solução azul é aplicada a uma coluna de sílica-gel (230 - 400 malhas, FLUKA) e eluída com diclorometano-metanol 10:2 (v/v) para fornecer 0,5 g do álcool azul desejado de fórmula (103).

5 ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): 1,32 - 1,61 (m, 6 H); 1,69 (quint., 2 H); 2,99 (d, 3 H); 3,29 (q, 2 H); 3,58 (t, 2 H); 7,10 (dd, 2 H); 7,60 (dd, 2 H); 8,21 (dd, 2 H); 10,51 (amplo, 1 H); 10,64 (amplo t, 1 H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): 25,86; 27,27; 29,83; 29,88; 32,95; 43,11; 63,04; 109,90; 110,09 123,24; 123,69; 126,17 (2 x C); 132,10 (2 x C);
10 134,03; 134,68; 146,34; 147,03; 182,35 (2 x C).

b) Preparação de corante de antraquinona de fórmula (104)



(104)

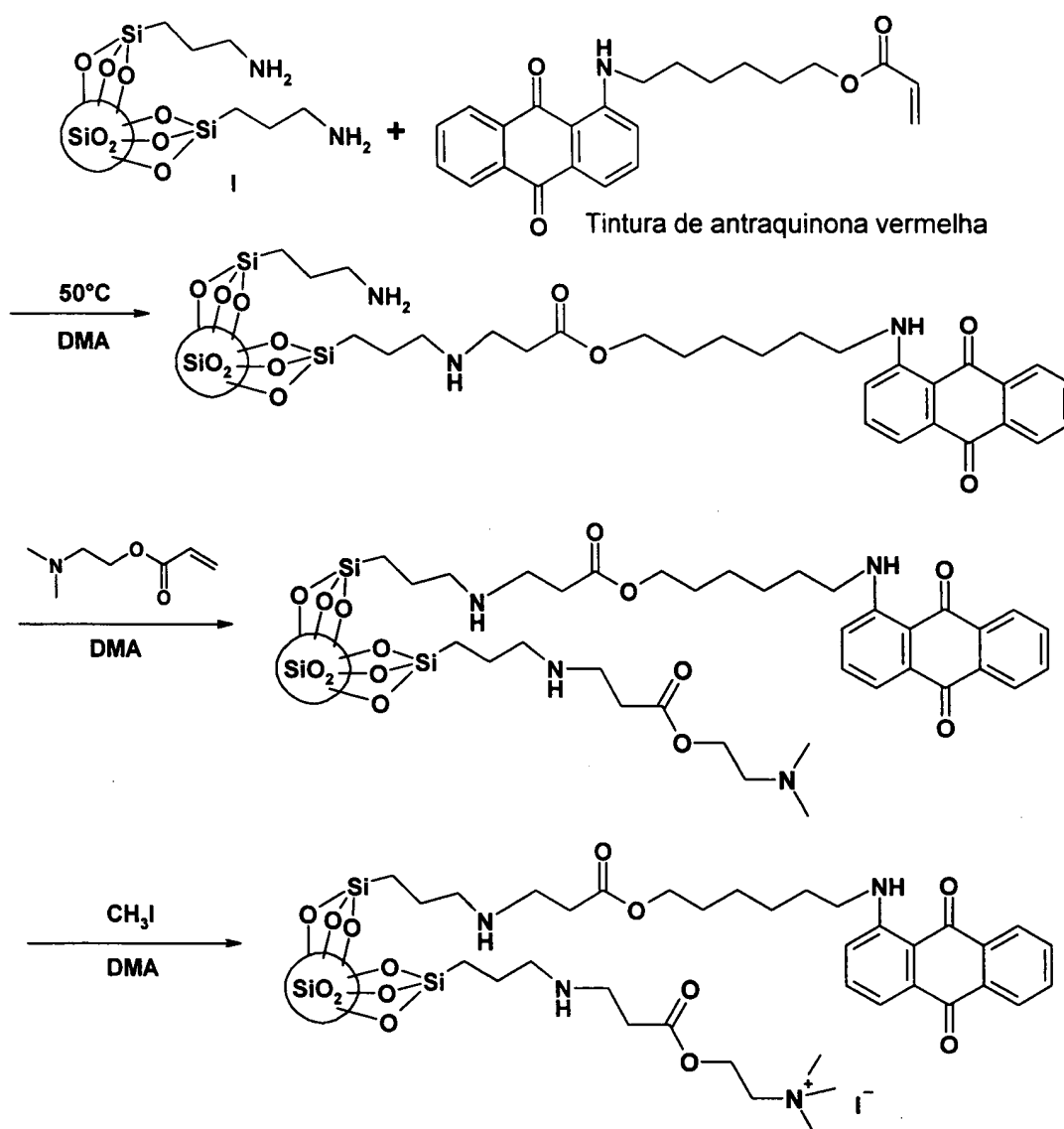
Em analogia ao exemplo A3 b), 5,0 g do álcool de fórmula (103) são convertidos no éster de fórmula (104) na presença de 4,0 g de biocatalisador e éster metílico de ácido metacrílico. O éster de fórmula (104) é obtido em 5,8 g após filtração do catalisador e lavagem do biocatalisador com diclorometano.

15 ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): 1,35 - 1,76 (m, 8 H); 3,02 (d, 3 H); 3,32 (dt, 2 H); 4,09 (t, 2 H); 5,74 (dd, 1 H); 6,04 (dd, 1 H); 6,28 (dd, 1 H); 7,15 (s, 2 H); 7,61 (m, 2 H); 8,23 (m, 2 H); 10,53 (amplo q, 1 H); 10,66 (amplo t, 1 H).
20

Exemplo A5: nanopartículas de sílica modificada por antraquinona com grupos de superfície catiônicos

Esquema de reação:

Corante de antraquinina vermelho



A síntese é realizada em um frasco de fundo redondo. 3,25 g de uma dispersão de dimetil acetamida (DMA) contendo nanopartículas de sílica modificada por 3-aminopropilsilano a 26,2% em peso (obtenível de acordo com o exemplo A1 acima, N: 6,73% em peso) são misturados com uma solução de 0,775g do composto de antraquinona de fórmula (102) em 10g de DMA. A mistura reacional é agitada durante 15 horas a 50°C. Posteriormente, 0,59g de acrilato de 2-(dimetilamino)etila é adicionado à dispersão de reação e novamente agitados durante 15 horas a 50°C. Após este tempo, nenhum grupo acrílico pode ser analisado por ¹H-RMN. Em seguida, 0,6g de iodeto de metila é adicionado lentamente à dispersão e a reação é realizada durante 15 horas a 50°C. Após resfriamento, o solvente da dispersão de reação colorida vermelha é evaporado usando um evaporador rotati-

vo. Uma resina vermelho-escura é obtida que é facilmente redispersível em água.

Análíticos:

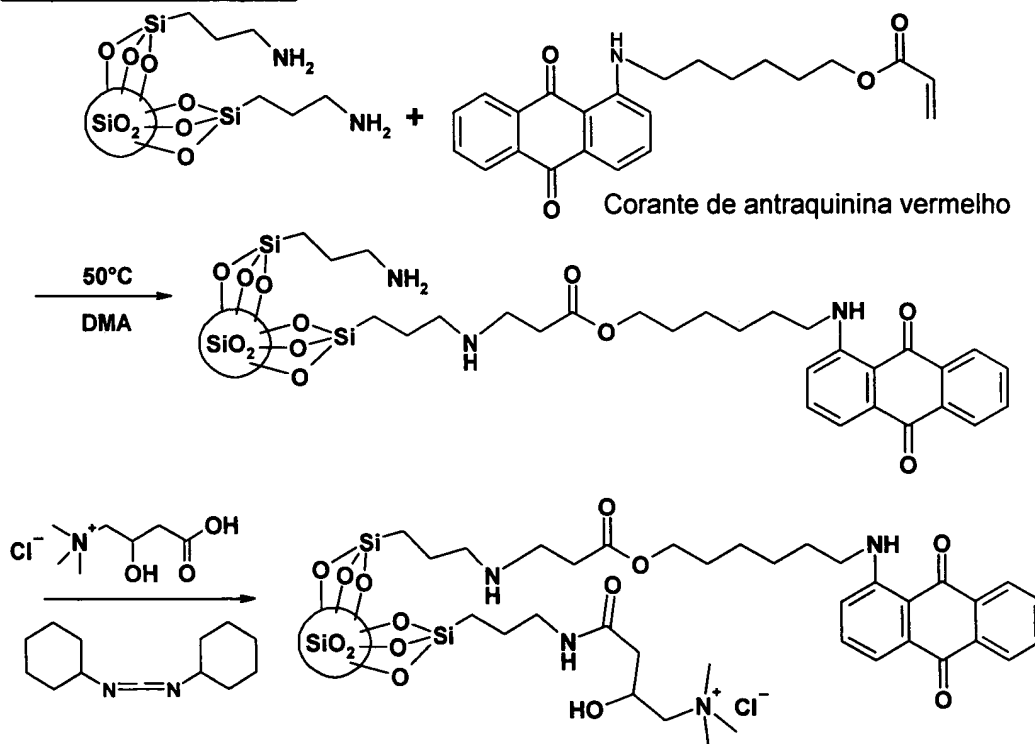
5 Análise termogravimétrica (TGA; relação de aquecimento: 10°C/min de 50°C a 800°C): Perda de peso: 85,1% em peso correspondendo ao material orgânico.

Difusão de luz dinâmica (DLS): Diâmetro médio $d = 65\text{nm}$.

UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 549\text{nm}$

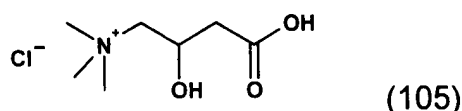
10 Exemplo A6: Nanopartículas de sílica modificadas de antraquinona com grupos de superfície catiônicos

Esquema de reação:



15 A síntese é realizada em um frasco de fundo redondo. 3,25 g de uma dispersão de DMA contendo 26,2% em peso de nanopartículas de sílica modificadas por 3-aminopropilsilano (obteníveis de acordo com o exemplo A1 acima, N: 6,73% em peso) são misturados com uma solução de 0,775 g do composto de antraquinona de fórmula (102) em 10 g de DMA. A mistura reacional é agitada durante 15 horas a 50°C. Posteriormente, a mistura reacional é resfriada para 0°C usando um banho de gelo/água. Em seguida, 0,405g do composto seguinte de fórmula (105)

20



e 0,43g de 1,3-diciclo-hexilcarbodi-imida são adicionados à dispersão de reação e agitados durante 5 horas a 0°C. Após este tempo, a dispersão de reação é conduzida para temperatura ambiente. Uma dispersão vermelha é obtida. Após evaporar o solvente com um evaporador rotativo, a resina obtida é redispersa em 50 ml de uma mistura de 1:1 água/acetona e centrifugada a 2000 rpm durante 20 minutos. O solvente é separado do sólido e solvente fresco é adicionado. O procedimento de limpeza usando centrifugação é repetido 5 vezes. Posteriormente, o produto vermelho é redisperso em água para obter uma dispersão com um conteúdo sólido de 5% em peso.

10 Analíticos:

Análise termogravimétrica (TGA; relação de aquecimento: 10°C/min de 50°C a 800°C): Perda de peso: 60% em peso correspondendo ao material orgânico.

Difusão de luz dinâmica (DLS): Diâmetro médio $d = 127\text{nm}$.

15 UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 547\text{nm}$

Exemplo A7: Nanopartículas de sílica modificadas por antraquinona com grupos de superfície catiônicos

1,12 g de uma dispersão contendo 26,2% em peso de nanopartículas de sílica modificadas por 3-aminopropilsilano (obtenível de acordo com o exemplo A1, N: 6,73% em peso) é misturado com 1,9 g de MPEG(8)acrilato (acrilato de =poli(etilenoglicol)metila éter, CAS 32171-39-4, Aldrich, MW=454) e uma solução de 0,3 g de corante de acrilato de antraquinona de fórmula (104) (obtenível de acordo com o exemplo A4) em 30 ml de etanol. A mistura reacional é agitada durante 15 horas a 50°C. Posteriormente, a mistura reacional é resfriada até a temperatura ambiente. Após este tempo, pequeno sinal relativo aos grupos acrílicos pode ser analisado por ¹H-RMN. A dispersão é lavada usando centrifugação a 3000 rpm durante 15 minutos. O sólido azul é lavado com etanol, redisperso em água / etanol e novamente centrifugado. Este procedimento de lavagem é repetido até nenhuma ligação acrílica livre poder ser observada em análise de ¹H-RMN.

O produto é em seguida redisperso em água e 1ml de solução de HCl a 2 mol/l HCl é adicionada. O pH da dispersão azul final é 2.

Analíticos:

5 Análise termografimétrica (TGA; relação de aquecimento: 10°C/min de 50°C a 800°C): Perda de peso: 59 de peso correspondendo ao material orgânico.

Difusão de luz dinâmica (DLS): diâmetro média $d = 225$ nm.

Exemplo A8: Nanopartículas de sílica modificadas por antraquinona com grupos de superfície catiônicos

10 3,25 g de uma dispersão contendo 26,2% em peso de nanopartículas de sílica modificadas por 3-aminopropilsilano (obteníveis de acordo com o exemplo A1, N: 6,73% em peso) são misturados com 0,93 g de MPEG(8)acrilato (acrilato de =poli(etilenoglicol)metila éter, CAS 32171-39-4, Aldrich, MW=454) e uma solução de 0,78 g do corante de acrilato de antraquinona de fórmula (102) (obtenível de acordo com o exemplo A3) em 40 mL de etanol. A mistura reacional é agitada durante 15 horas a 50°C. Posteriormente, a mistura reacional é resfriada até a temperatura ambiente. Após este tempo, pequeno sinal relativo a grupos acrílicos pode ser analisado por 1H-RMN. A dispersão é lavada usando centrifugação a 3000 rpm durante 15 minutos. O sólido vermelho é lavado com etanol, redisperso em água / etanol e novamente centrifugado. Este procedimento de lavagem é repetido até nenhuma ligação acrílica livre poder ser observada em análise de 1H-RMN. O produto é em seguida redisperso em água e solução de HCl a 2 mol/l é adicionada para ajustar o valor de pH para 2.

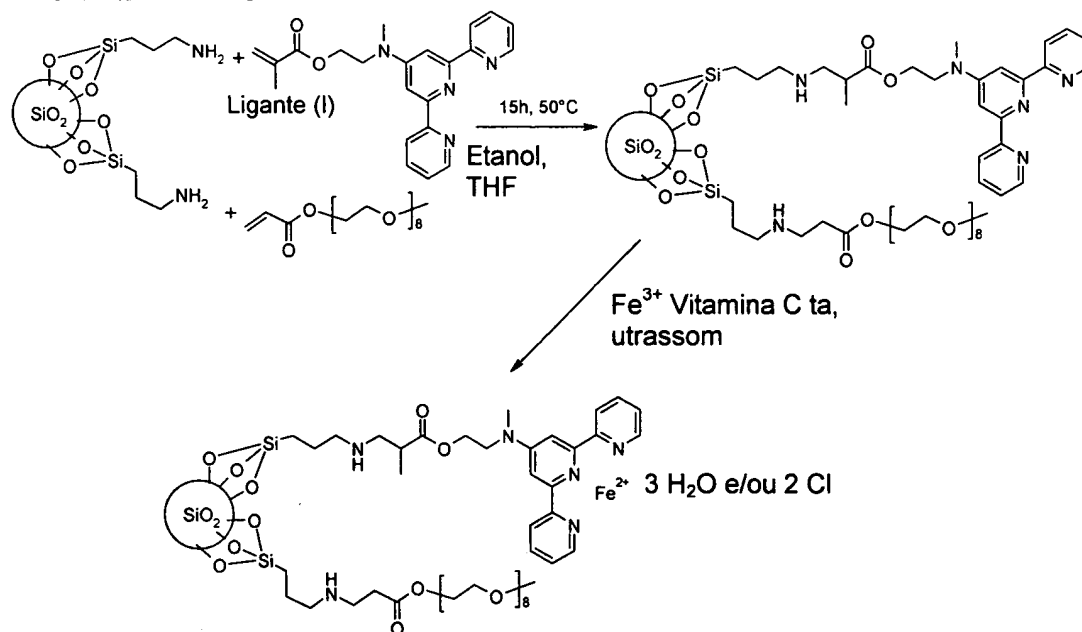
25 Analíticos:

Análise termografimétrica (TGA; relação de aquecimento: 10°C/min de 50°C a 800°C): Perda de peso: 62% em peso correspondendo ao material orgânico.

Difusão de luz dinâmica (DLS): diâmetro média $d = 180$ nm.

30 UV/VIS (água): $\lambda_{\max} = 518$ nm (pH 2), 524 nm (pH 5).

Exemplo A9: Superfície de nanopartículas de sílica modificada com grupos de superfície catiônicos e grupos de complexo de Fe^{2+}

Esquema de reação:

A síntese descrita abaixo é realizada em um frasco de fundo redondo. 3 g de uma dispersão contendo 26,2% em peso de nanopartículas de sílica modificadas por 3-aminopropilsilano (obtenível de acordo com o exemplo A1, N: 6,73% em peso) são misturados com 1,2 g de MPEG (8) acrilato (acrilato de =poli(etilenoglicol)metil éter, CAS 32171-39-4, Aldrich, MW=454) e uma solução de 0,425 g de ligante (I) [como à estrutura deste ligante, veja o esquema de reação acima] em 30 g de THF. A reação é agitada durante 15 horas a 50°C. Posteriormente, a mistura reacional é resfriada até a temperatura ambiente. Após este tempo, nenhum grupo acrílico pôde ser analisado por 1H-RMN. Após evaporar o solvente com um evaporador rotativo, a resina obtida é redispersa em uma mistura de 85 g de água e 3 g de etanol.

De forma paralela uma solução de 60 mmols fresca A de Fe³⁺ é preparada usando FeCl₃ 6 H₂O. Além disso, uma solução de 60 mmols fresca B de vitamina C é preparada.

Após adicionar cada 18 ml de solução A e B à dispersão de nanopartícula, a cor muda imediatamente de branco leitoso para violeta. Usando tratamento ultrassônico, impõe a reação e a formação de complexo e resulta em uma dispersão de nanopartícula violeta-escura.

Analíticos:

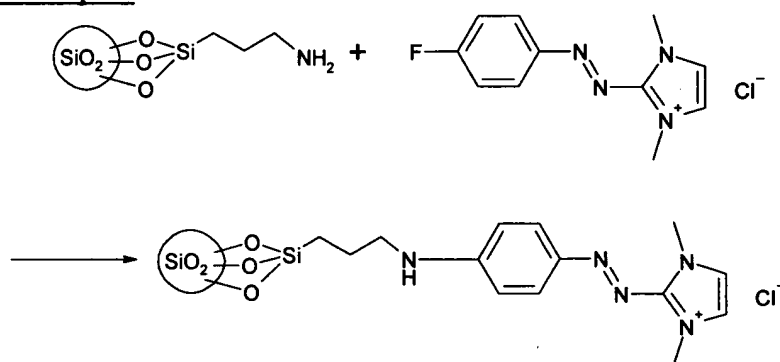
Análise termogravimétrica (TGA; relação de aquecimento: 10°C/min de 50°C a 800°C): Perda de peso: 79% em peso correspondendo ao material orgânico.

Difusão de luz dinâmica (DLS): Média de diâmetro $d = 91$ nm.

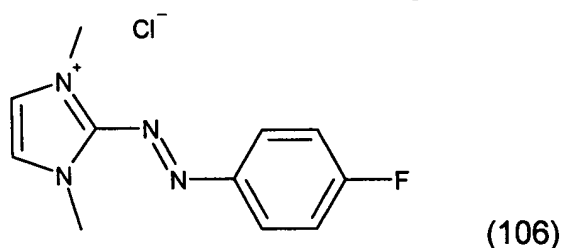
5 UV/VIS (água): $\lambda_{\max} = 571$ nm.

Exemplo A10: Nanopartículas de sílica modificadas por corante de azo

Esquema de reação:



A suspensão etanólica obtida de acordo com o exemplo A1 é concentrada até secar a *vácuo* e ressuspenso em isopropanol para obter uma suspensão com um conteúdo sólido de 27,8% em peso. Em um frasco de fundo redondo equipado com um condensador de refluxo e um funil de gotejamento, 5 g desta suspensão são aquecidos para temperatura de refluxo. Em seguida, uma solução de 1,0 g do composto de fórmula (106) [preparado como descrito em WO 2004/076564]



em 40 ml de isopropanol são adicionados durante um período de 6 horas em temperatura de refluxo. O precipitado vermelho resultante é filtrado e refluxado durante 2 horas com 50 ml de isopropanol. Após filtração, o produto é secado a *vácuo* para obter 2,7 g de um pó vermelho, que pode ser re-

Analíticos:

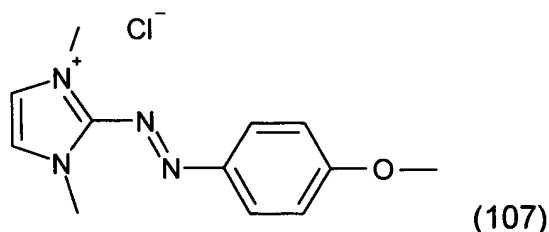
Análise elementar: encontrado: C: 33,22% em peso, H: 4,57% em peso, N: 12,75% em peso, correspondendo a um conteúdo orgânico de 50,54% em peso.

Difusão de luz dinâmica (DLS): Diâmetro médio $d = 69$ nm.

5 Microscópico eletrônico de varredura (SEM): O tamanho das partículas observadas foi na extensão de 30 a 70 nm.

UV/VIS (água): λ_{\max} 505 nm.

Se no exemplo A10 o corante substituído por flúor de fórmula (106) for substituído pelo corante substituído por metóxi de fórmula (107)
10 (preparado como no US2004187231)



sob as mesmas condições de reação, um produto idêntico pode ser obtido.

Se nos Exemplos A5 a A10 nanopartículas de alumina modificadas por 3-aminopropilsilano (obtenível de acordo com o exemplo A2) foram usadas no lugar de nanopartículas de sílica modificadas por 3-aminopropilsilano, nanopartículas de alumina funcionalizadas correspondentes podem ser obtidas.
15

Exemplo A11:

Uma mistura de tetraetoxissilano (18 g), amônia (25% de solução em água, 8,9 g) e etanol (210 g) é agitada durante a noite em temperatura ambiente. (3-aminopropil)trimetoxissilano (5,20 g) é em seguida adicionado a 110 g da dispersão inicial e a mistura é aquecida para 55°C durante a noite. A mistura é em seguida resfriada até a temperatura ambiente e ¾ dos solventes são evaporados. Um volume igual de hexano é adicionado, e a mistura centrifugada. O líquido mãe resultante é decantado e o sólido branco lavado novamente com hexano. Estas partículas de sílica funcionalizadas são em seguida re-dispersas em etanol. Uma mistura desta dispersão (10 ml, 0,17 g de material sólido) e o composto de fórmula (106) (0,2 g) e isopropanol (10 ml) é aquecida ao refluxo durante a noite. Esta mistura é em
20
25

- seguida resfriada até a temperatura ambiente e o precipitado vermelho filtrado e lavado com etanol seguido por acetona para fornecer as nanopartículas funcionalizadas de corante catiônico como um pó vermelho (0,155 g). DLS e SEM mostram partículas monodispersas de diâmetro médio de 90 nm e cerca de 70 nm respectivamente. TGA mostra menos de 44,065%, correspondendo ao material orgânico e análise elementar fornece 27,71% (C, H, N). UV/VIS (água): λ_{max} 505 nm.

Exemplos A12 a A16:

- Variação das taxas de silano/amônia/etanol no método acima de exemplo A11 fornece tamanhos de nanopartícula de sílica diferentes. A reação destas partículas de tamanhos diferentes do mesmo modo como no exemplo A11 acima fornece as nanopartículas funcionalizadas de corante catiônico dos seguintes diâmetros aproximados:

Exemplo	Si(OEt) ₄	NH ₃	Etanol	DLS	TGA	EA
A12	6,22 g	2,5 g	100 ml	53 nm	45,56	36,26
A13	12,63 g	11,38 g	250 ml	170 nm	14,469	10,41
A14	18 g	8,9 g	266 ml*	190 nm	28,93	22,94
A15	37,89 g	11,38 g**	250 ml	300 nm	10,426	7,29
A16	9,34 g	19,11 g	100 ml	350 nm	9,408	6,23

* etanol de grau técnico usado

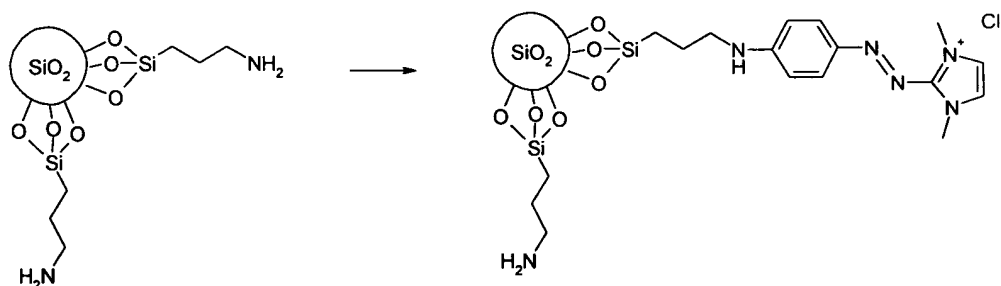
- 15 **18,75 ml de H₂O também adicionado

EA = análise elementar do total de C, H e N em % em peso com base no peso do produto.

Exemplos A17 a A18:

- A variação da quantidade do corante de fórmula (106) usada no exemplo A10 fornece partículas substituídas com uma mistura de grupos de aminopropila e corantes catiônicos.

Esquema de reação:

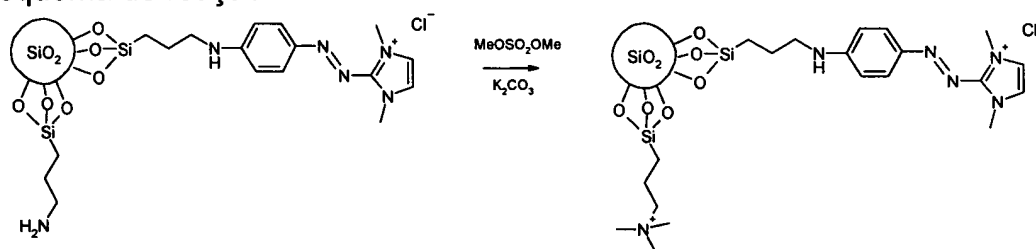


- Uma mistura de nanopartículas substituídas por aminopropila obtíveis de acordo com o exemplo A1, o corante de fórmula (106) e isopropanol é aquecida ao refluxo durante a noite. A mistura é em seguida resfriada até a temperatura ambiente, filtrada e lavada com isopropanol. Este sólido é aquecido ao refluxo em isopropanol durante mais uma hora, em seguida resfriada até a temperatura ambiente, filtrada e lavada com isopropanol seguido por éter dietílico. Este fornece o produto como um sólido vermelho-escuro.

Ex.	Quantidade de dispersão de acordo com o exemplo A1	Quantidade do corante de fórmula (106)	DLS	TGA	EA
A17	4,75 g	0,802 g	51 nm	46,96	38,17
A18	4,79 g	0,482 g	52 nm	22,154	20,50

10 Exemplo A19:

Esquema de reação:



- Corante catiônico e nanopartículas substituídas por amino obtíveis de acordo com o exemplo A10 (250 mg), sulfato de dimetila (1,715 g), carbonato de potássio (2,257 g) e metanol (100 ml) são aquecidos ao refluxo durante a noite. A mistura é em seguida resfriada até a temperatura ambiente e o precipitado branco filtrado. Éter de detila (200 ml) é em seguida adicionado e novamente o precipitado branco é filtrado. Em repouso durante 1 hora, o filtrado forma um precipitado vermelho-escuro, que é filtrado e lavado com éter de dietila para fornecer o produto como um sólido vermelho-

escuro (170 mg).

Exemplos A20 e A21:

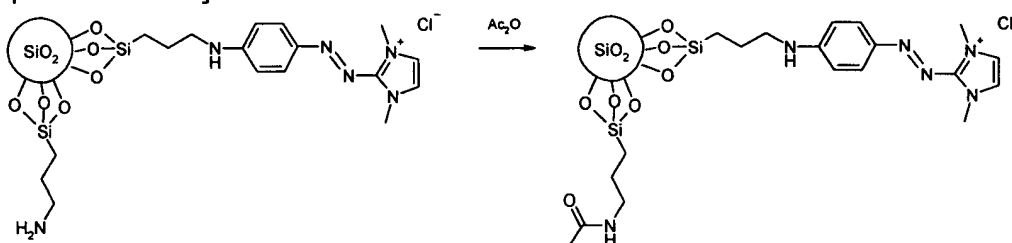
Sob as mesmas condições de reação de exemplo A19, os produtos obteníveis de acordo com os Exemplos A17 e A18 são tratados com sulfato de dimetila (DMS)

5

Exemplo	Material de partida de Exemplo	TGA	EA (C, H, N total)
A20	A18	36,89	19,27
A21	A17	48,48	29,97

Exemplo A22:

Esquema de reação:

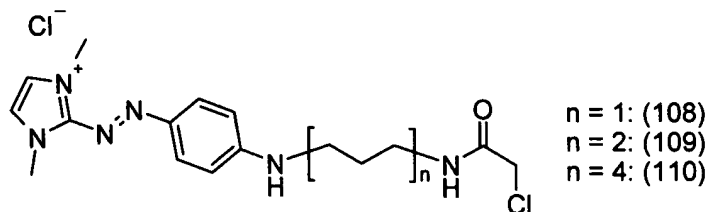


Uma mistura do produto obtível de acordo com o exemplo A10 (300 mg) e anidrido acético (10 ml) é aquecida para 110 °C durante 2 horas. A mistura é em seguida resfriada até a temperatura ambiente, acetona (30 ml) é adicionada e o precipitado formado é filtrado e lavado com mais acetona seguido por éter de dietila para fornecer o produto como um sólido vermelho (240mg). Análise elementar mostra C, 27,68; H, 4.31; N, 10,54 %.

10

Exemplo A23:

15 Etapa 1: Preparação dos compostos de fórmulas (108) a (110)



Uma mistura do corante de fórmula (107) (2,0 g), 1,3-diaminopropano (2,22 g) e acetonitrila (15 ml) é aquecida a 55°C durante 3 horas. A mistura é em seguida resfriada até a temperatura ambiente, 50 ml de éter de dietila são adicionados e o precipitado vermelho é filtrado e lavado com mais éter de dietila para fornecer o corante substituído por aminopropila.

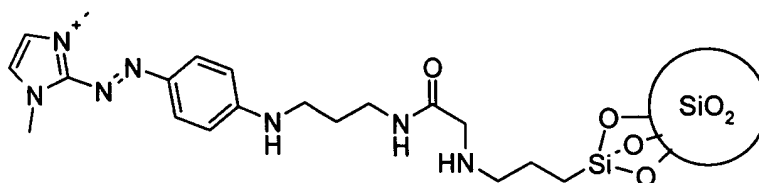
20

Este corante substituído por aminopropila (500 mg) é em seguida tratado com cloreto de cloroacetila (220 mg) e trietilamina (327 mg) em acetonitrila (10 ml) e agitado durante a noite em temperatura ambiente. Evaporação do solvente seguido por cromatografia de coluna (SiO_2 , eluente $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOAc}/n\text{-BuOH}/\text{HCO}_2\text{H}$) fornece a cloroacetamida de fórmula (108) como um sólido vermelho (320 mg).

Os compostos de fórmulas (109) e (110), com cadeias C_6 e C_{12} respectivamente, são preparados em um modo similar.

Etapa 2: Preparação do composto de fórmula

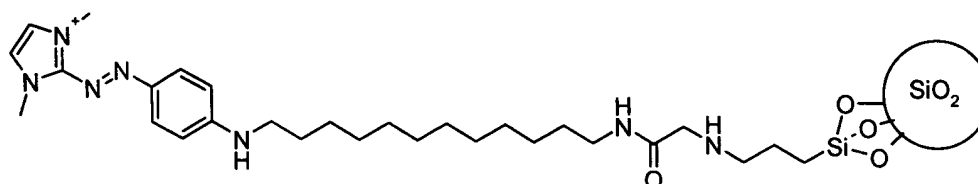
Cl^-



Uma mistura de nanopartículas substituídas por aminopropila obtível de acordo com o exemplo A1 (0,4 g, 26,2% de dispersão em etanol), a cloroacetamida de fórmula (108) (200 mg), carbonato de potássio (72 mg) e isopropanol (15 ml) é aquecida até 90°C durante a noite. A mistura é em seguida resfriada até a temperatura ambiente e o precipitado é filtrado e lavado com isopropanol, acetona em seguida água. Isto fornece as partículas ligadas da fórmula acima como um sólido vermelho (189 mg). Tem mostra partículas monodispersas de diâmetro médio de cerca de 40 nm. TGA mostra menos de 47,46%, correspondendo ao material orgânico, e análise elementar fornece C, 24,59; H, 3,68; N, 9,68 %.

Exemplo A24:

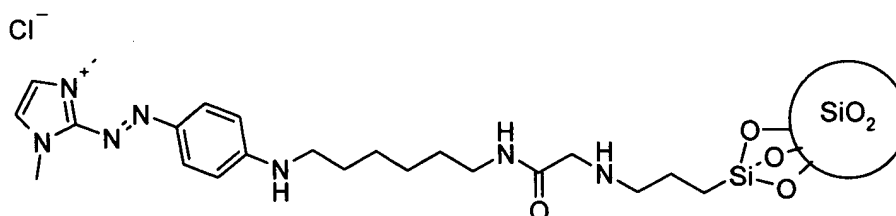
Cl^-



O composto acima é preparado por analogia com exemplo A23 usando o composto de fórmula (110). TGA mostra menos de 41,74%, correspondendo ao material orgânico. Análise elementar mostra C, 22,93; H, 3,05; N, 4,13. Em outra lavagem com água, análise elementar mostra C,

36,54; H, 4,89; N, 6,72%. Análise de TEM mostra esfera uniforme de 30 a 40 nm de diâmetro.

Exemplo A25:



O composto acima é preparado por analogia com exemplo A23 usando o composto de fórmula (109). TGA mostra menos de 38,44%, correspondendo ao material orgânico. Análise elementar mostra C, 29,62; H, 4,22; N, 8,70%. TEM mostra esfera uniforme de 30 a 40 nm.

Exemplo B / Aplicação

A Firmeza na lavagem do cabelo tingido é analisada usando a escala Gray de acordo com: Industrial Organic Pigments, Herbst & Hunger, 2ª edição engl. p. 61, nº 10: DIN 54001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Änderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

Exemplo B1:

50 mg da partícula funcionalizada obtível de acordo com o exemplo A6 acima são dispersos em 50 g de água. Este agente de tingimento vermelho é aplicado no cabelo seco (dois louros, dois louros medianos e dois com filamentos de cabelo danificados) e deixado repousar durante 20 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, os filamentos são enxaguados sob água de torneira e secados durante 12 horas.

Firmeza na lavagem: 10 x lavados com xampu.

Resultados:

Filamento	Resultado de Cor	Firmeza na lavagem
Louro	Vermelho / Bom	4 - 5
louro mediano	Vermelho / Bom	3 - 4
danificado	Vermelho / Bom	4

Do mesmo modo, a aplicação dos corantes seguintes ao cabelo fornece os seguintes resultados:

Exemplo B2: Corante de Exemplo A10

Filamento	Resultado de Cor	Firmeza na lavagem
Louro	Vermelho / Bom	3 - 4
Louro mediano	Vermelho / Bom	3 - 4
danificado	Vermelho / Bom	3

Exemplo B3: Corante de Exemplo A11

Filamento	Resultado de Cor	Firmeza na lavagem
Louro	Vermelho / Bom	3 - 4
Louro mediano	Vermelho / Bom	3 - 4
danificado	Vermelho / Bom	3

Exemplo B4: Corante de Exemplo A14

Filamento	Resultado de Cor	Firmeza na lavagem
Louro	Vermelho / Bom	3
Louro mediano	Vermelho / Bom	3 - 4
danificado	Vermelho / Bom	3

Exemplo B5: Corante de Exemplo A17

Filamento	Resultado de Cor	Firmeza na lavagem
Louro	Vermelho / Bom	3 - 4
louro mediano	Vermelho / Bom	4
danificado	Vermelho / Bom	3

5 Exemplo B6: Corante de Exemplo A21

Filamento	Resultado de Cor	Firmeza na lavagem	dE
Louro	Vermelho / Bom	2 - 3	22,1
louro mediano	Vermelho / Bom	3	6,5
danificado	Vermelho / Bom	3 - 4	9,1

Exemplo B7: Corante de Exemplo A20

Filamento	Resultado de Cor	Firmeza na lavagem	dE
Louro	Vermelho / Bom	2 - 3	23,7
louro mediano	Vermelho / Bom	3	11,2
danificado	Vermelho / Bom	3	13,3

Exemplo B8: Corante de Exemplo A22

Filamento	Resultado de Cor	Firmeza na lavagem	dE
Louro	Vermelho / Bom	3	17,1
louro mediano	Vermelho / Bom	4	3,6
danificado	Vermelho / Bom	3 - 4	11,4

REIVINDICAÇÕES

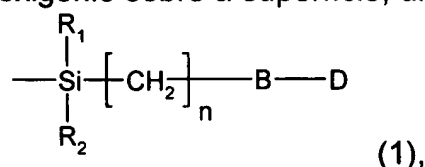
1. Processo para tingimento de fibras contendo queratina, caracterizado pelo fato de que compreende tratar as fibras com pelo menos uma partícula funcionalizada, compreendendo sobre a superfície um cromóforo orgânico que é ligado por meio de um elemento ponte, em que

as partículas são baseadas em SiO_2 , Al_2O_3 ou misturas destas,

e

as partículas funcionalizadas transportam uma carga positiva.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas funcionalizadas compreendem, covalentemente ligadas a um átomo de oxigênio sobre a superfície, um radical de fórmula



em que

R_1 e R_2 são independentemente um do outro hidrogênio, superfície de partícula -O-, ou um substituinte,

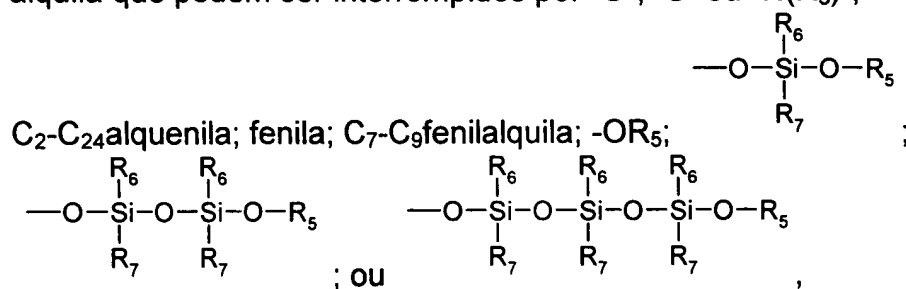
B é a ligação direta ou um membro ponte,

D é um radical de um cromóforo orgânico, e

n é 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que

R_1 e R_2 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{25} alquila que podem ser interrompidos por -O-, -S- ou -N(R_3)-;



R_5 é hidrogênio; C_1 - C_{25} alquila que pode ser interrompida por -O-,

-S- ou -N(R_3)-; C_2 - C_{24} alquenila; fenila; C_7 - C_9 fenilalquila;

$$\begin{array}{c} \text{R}_8 \\ | \\ \text{---Si---R}_9 \\ | \\ \text{R}_{10} \end{array} ; \text{ ou a su-}$$

perfície de partícula,

R_6 e R_7 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{25} alquila que pode ser interrompida por -O-, -S- ou -N(R_3)-; C_2 - C_{24} alquenila; fenila; C_7 - C_9 fenilalquila; ou -OR₅, e

5 R_8 , R_9 e R_{10} independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{25} alquila que pode ser interrompida por -O-, -S- ou -N(R_3)-; C_2 - C_{24} alquenila; fenila; ou C_7 - C_9 fenilalquila, e em que

R_3 é hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila ou C_1 - C_{12} alquila substituída por hidroxila.

10 4. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que:

n é 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, preferivelmente 3.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizado pelo fato de que:

15 B é uma ligação direta, -O-, -S-, -N(R_3)- ou um membro ponte de fórmula -A₁-C₁-C₂₅ alquilenos-A₂-, -A₁-C₁-C₂₅ alquilenos-fenileno-A₂- ou -A₁-fenileno-C₁-C₂₅ alquilenos-A₂-, em que

A₁ e A₂ são a ligação direta, -O-, -S-, -N(R_3)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_3)-CO- ou -CO-N(R_3)-,

20 o radical C_1 -C₂₅ alquilenos é interrompido ou não-interrompido por pelo menos um dos radicais selecionados do grupo consistindo em -O-, -S-, -N(R_3)-, -N⁺(R_3)₂-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_3)-CO-, -CO-N(R_3)- e fenileno, e

25 em que R_3 é hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila ou C_1 - C_{12} alquila substituída por hidroxila.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, caracterizado pelo fato de que:

30 D é um radical de um corante de acridina, antraquinona, azometina, monoazo, disazo, poliazo, benzodifuranona, coumarina, dicetopirrololpirrol, dioxazina, difenilmetano, formazano, indigoide, metina, polimetina, naftalimida, naftoquinona, nitroarila, oxazina, perinona, perileno, fenazina, ftalocianina, pirenoquinona, quinacridona, quinoneimina, quinoftalona, estilbeno,

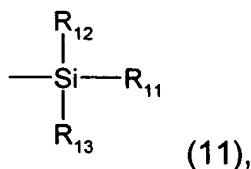
estirila, tiazina, tioxanteno, triarilmetano, xanteno ou de complexo de metal.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 6, caracterizado pelo fato de que:

D é um radical de um corante de antraquinona, monoazo, azo-
metina, estirila, metina, polimetina, triarilmetano ou de complexo de metal.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que:

as partículas funcionalizadas compreendem além disso, covalentemente ligadas a um átomo de oxigênio sobre a superfície, um radical da fórmula (11)



em que

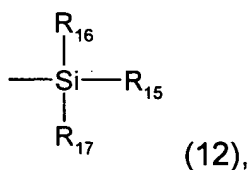
R_{12} e R_{13} têm os significados dados na reivindicação 2 para R_1 e R_2 ,

R_{11} é $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ alquila ou $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ alquenila, das quais cada uma é substituída ou não-substituída por amino, mercapto, fenila ou hidroxila e é interrompida ou não-interrompida por -O-, -S-, -N(R_{14})-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_{14})-CO-, -CO-N(R_{14})- ou fenileno; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ cicloalquila; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ cicloalquenila; ou um grupo polimerizável ou um polímero do qual cada um pode ser ligado por meio de um membro ponte, e

R_{14} é hidrogênio ou $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila substituída ou não-substituída.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que:

as partículas funcionalizadas compreendem além disso, covalentemente ligadas a um átomo de oxigênio sobre a superfície, um radical da fórmula (12)



em que

R_{16} e R_{17} têm os significados dados na reivindicação 2 para R_1 e R_2 ,

R_{15} é C_1 - C_{25} alquila ou C_2 - C_{24} alquenila, das quais cada uma é substituída ou não-substituída por amino, mercapto, fenila ou hidroxila e é interrompida ou não-interrompida por -O-, -S-, -N(R_{18})-, -N⁺(R_{18})₂-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_{18})-CO-, -CO-N(R_{18})- ou fenileno; C_5 - C_{12} cicloalquila; C_5 - C_{12} cicloalquenila; ou um grupo polimerizável ou um polímero, do qual cada um pode ser ligado por meio de um membro ponte,

R_{18} é hidrogênio ou C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída, e

em que R_{15} ou R_{18} adicionalmente compreende um grupo catiônico, preferivelmente um grupo amônio catiônico.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que:

as partículas funcionalizadas portam pelo menos um grupo amônio catiônico de fórmula -N(R_1^*)₃, em que os três radicais R_1^* podem ter significados iguais ou diferentes, e

R_1^* é hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila que pode ser interrompida por -O- e pode ser substituída por hidroxila ou fenila, e em que o radical de fenila pode ser também substituído por C_1 - C_8 alquila, C_1 - C_8 alcóxi ou halogênio; ou fenila que pode ser substituída por C_1 - C_8 alquila, C_1 - C_8 alcóxi ou halogênio.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que

R_1^* é hidrogênio ou C_1 - C_{12} alquila.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que as partículas funcionalizadas têm uma forma esférica.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que as partículas funcionalizadas têm um tamanho de partícula médio de 1 a 1000 nm, preferivelmente 1 a 600 nm.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que as partículas funcionalizadas têm um

tamanho de partícula médio de 1 a 200 nm, preferivelmente 1 a 100 nm.

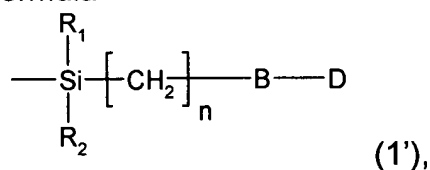
15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas funcionalizadas são baseadas em SiO₂.

5 16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que as fibras contendo queratina são tratadas com pelo menos uma partícula funcionalizada como definida na reivindicação 1, e um agente oxidativo e, opcionalmente, um outro corante direto.

10 17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que as fibras de queratina são tratadas com pelo menos uma partícula funcionalizada como definido na reivindicação 1, e pelo menos um corante oxidativo, ou tratamento das fibras contendo queratina com pelo menos uma partícula funcionalizada como definido na reivindicação 1 e pelo menos um corante oxidativo e um agente oxidativo.

15 18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que a fibra contendo queratina é cabelo humano.

20 19. Partículas funcionalizadas, caracterizadas pelo fato de que compreendem, covalentemente ligadas a um átomo de oxigênio sobre a superfície, um radical de fórmula



em que

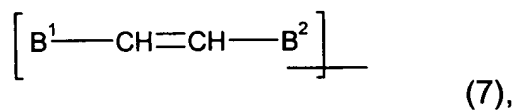
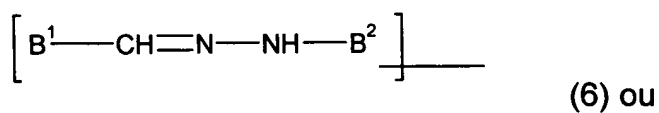
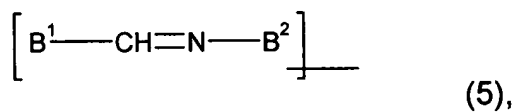
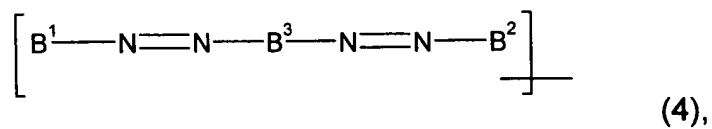
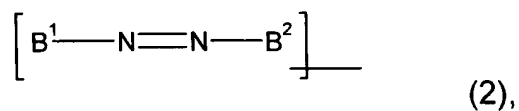
as partículas são baseadas em SiO₂, Al₂O₃ ou misturas destas,
as partículas funcionalizadas transportam uma carga positiva,
R₁ e R₂ são independentemente um do outro hidrogênio, super-

25 fície de partícula -O-, ou um substituinte,

B é a ligação direta ou um membro ponte,

n é 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, e

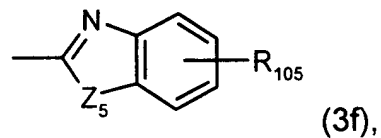
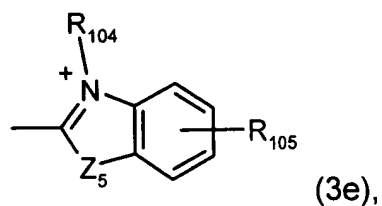
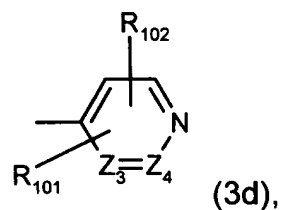
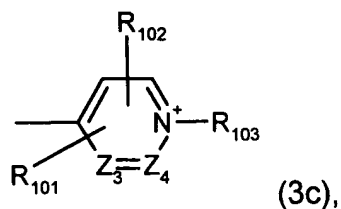
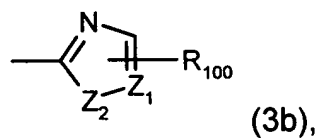
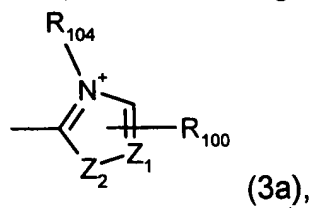
D é um radical de fórmula

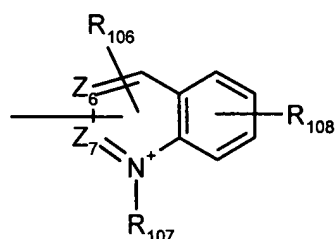


em que

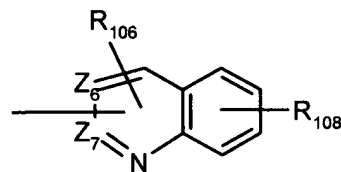
B^3 é fenileno ou naftileno substituído ou não-substituído, e

B^1 e B^2 , independentemente um do outro, são opcionalmente fenila substituída, naftila ou um grupo heterocíclico de fórmula

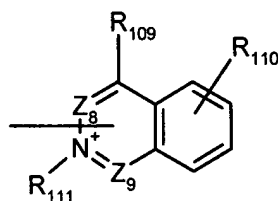




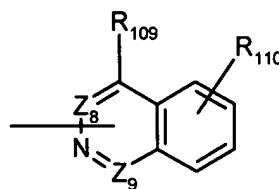
(3g),



(3h),



(3i) ou



(3j),

em que

Z_2 e Z_5 são -O-; -S-; ou um radical NR_{112} ,

Z_1 , Z_3 , Z_4 , Z_6 , Z_7 , Z_8 e Z_9 são independentemente um do outro N ou um radical CR_{113} ;

5 R_{100} , R_{101} , R_{102} , R_{105} , R_{106} , R_{108} , R_{109} , R_{110} e R_{113} são independentemente um do outro hidrogênio; halogênio; hidróxi; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; fenila substituída ou não-substituída; nitrila; C_2 - C_4 alcanilamino; carbamoila; ureído; sulfonilamino;

10 C_1 - C_{12} alquiltio; ou um radical de fórmula $-N(R_{114})R_{115}$, $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ ou $-OR_{114}$;

R_{103} , R_{104} , R_{107} , R_{111} e R_{112} são independentemente um do outro hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; ou fenila substituída ou não-substituída; e

15 R_{114} , R_{115} e R_{116} são independentemente um do outro hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila substituída ou não-substituída; ou triazinila ou fenila substituída ou não-substituída.

20. Partículas funcionalizadas de acordo com a reivindicação 19, caracterizadas pelo fato de que pelo menos um dos radicais B^1 e B^2 é um grupo heterocíclico selecionado de fórmulas (3a) a (3j).

20 21. Partículas funcionalizadas de acordo com a reivindicação 19 ou 20, caracterizadas pelo fato de que R_{103} , R_{104} , R_{107} , R_{111} e R_{112} são C_1 - C_{12} alquila, preferivelmente C_1 - C_4 alquila.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA TINGIMENTO DE FIBRAS CONTENDO QUERATINA, E PARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS"**.

- 5 A presente invenção refere-se a um processo para o tingimento de fibras contendo queratina compreendendo tratamento das fibras com pelo menos uma partícula funcionalizada compreendendo sobre a superfície um cromóforo orgânico que é ligado por meio de um membro ponte, em que as partículas são baseadas em SiO_2 , Al_2O_3 ou misturas destas, e as partículas funcionalizadas transportam uma carga positiva.