



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 332 599**

(51) Int. Cl.:
C09B 56/18 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05771747 .2**

(96) Fecha de presentación : **11.07.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1805266**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2007**

(54) Título: **Colorantes azoicos acínicos catiónicos y colorantes que contienen estos compuestos.**

(30) Prioridad: **29.10.2004 DE 10 2004 052 608**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.02.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.02.2010

(73) Titular/es: **The Procter and Gamble Company**
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

(72) Inventor/es: **Speckbacher, Markus y**
Braun, Hans Jürgen

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Colorantes azoicos acínicos catiónicos y colorantes que contienen estos compuestos.

El objeto de la presente invención son nuevos colorantes azoicos acínicos catiónicos así como colorantes que contienen estos compuestos para usar en fibras, en particular, fibras de queratina, tales como el cabello humano.

Los colorantes de hidrazona y/o los colorantes azoicos catiónicos que pueden utilizarse para teñir material orgánico, en particular, cabello humano, son conocidos por los documentos WO03/060015 A y WO/2004/083312 A.

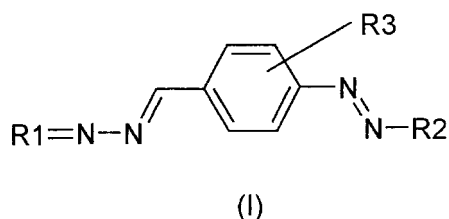
Como materiales colorantes para fibras, especialmente fibras que contienen queratina, por ejemplo cabello, lana o pelo, generalmente se utilizan colorantes de penetración directa o colorantes oxidantes obtenidos por el acoplamiento oxidante de uno o más componentes reveladores con uno o más componentes acopladores. En caso necesario pueden añadirse colorantes de penetración directa que sean estables a la oxidación debida al sistema oxidante con el fin de obtener efectos de coloración especiales. Los colorantes de penetración directa son incorporados en vehículos adecuados y después aplicados a la fibra. Este proceso, generalmente conocido como teñido, es fácil de realizar, considerablemente suave y se caracteriza por presentar un daño mínimo a la fibra de queratina si no se añade amoníaco o peróxido. Sin embargo, los colorantes utilizados aquí deben cumplir varios requisitos. Deben ser bastante seguros desde el punto de vista toxicológico y dermatológico y deben permitir conseguir una coloración que presente la intensidad y el brillo deseados. Además, la coloración obtenida debe tener buena resistencia a la luz, buena resistencia al lavado con champú y con acondicionadores, y buena resistencia al frotado.

Por regla general un colorante de penetración directa no oxidante para fibras de queratina requiere combinar diferentes colorantes no oxidantes para conseguir un determinado teñido. Dado que el conjunto de colorantes que pueden adecuadamente cumplir los requisitos descritos es limitado, existe una necesidad significativa de otros colorantes de este tipo.

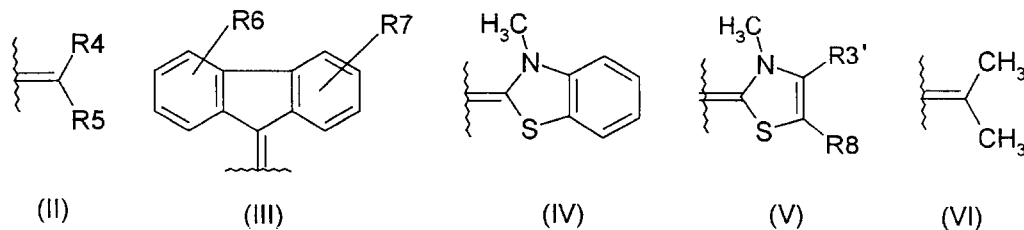
El objeto de la presente invención es proporcionar colorantes de penetración directa que satisfagan estos requisitos para la coloración de fibras de queratina, especialmente de cabello humano.

De forma sorprendente se ha descubierto que es posible utilizar en las preparaciones de coloración colorantes azoicos acínicos catiónicos de la fórmula general (I) como colorantes de penetración directa sin necesidad de añadir agentes oxidantes y que pueden ser aplicados a fibras de queratina en condiciones suaves. Dado que estos colorantes son estables comparados con los agentes oxidantes, también pueden utilizarse en agentes oxidantes que contienen colorantes de abrillantamiento, por ejemplo peróxidos.

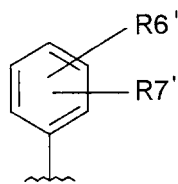
El objeto de la presente invención son, por consiguiente, colorantes catiónicos de la fórmula general (I),



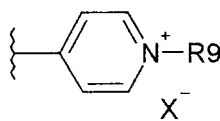
R1 se selecciona de residuos que tienen las fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI),



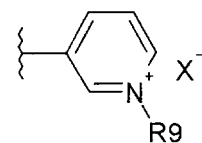
R2, R4 y R5 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de residuos que tienen las fórmulas (VII), (VIII) y (IX);



(VII)



(VIII)

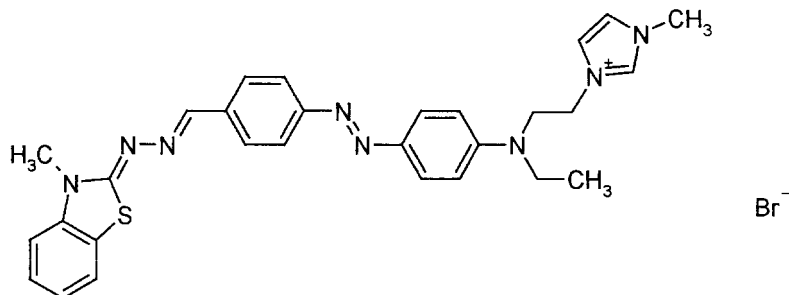


(IX)

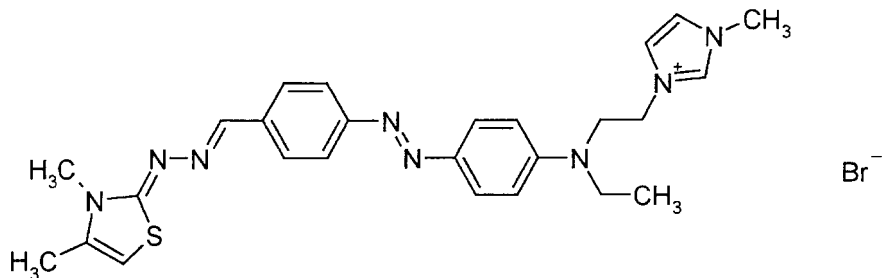
R3, R3', R6, R6', R7, R7' y R8 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de hidrógeno, un grupo C₁-C₆-alquilamino, un grupo C₁-C₆-N,N-dialquilamino, un grupo C₁-C₆-N,N-dihidroxialquilamino, un grupo C₁-C₆-N-hidroxialquilo-N-alquilamino, un grupo C₁-C₆-alquilociano, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo amino, un grupo nitroso, un grupo hidroxilo, un grupo metoximetilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo *iso*-propilo, un grupo C₁-C₆-alquilo, un grupo C₁-C₆-alquilo, un grupo C₁-C₆-hidroxialquilo, un grupo ácido C₁-C₆-alquilcarboxílico, un grupo éster del ácido C₁-C₆-alquilcarboxílico, un grupo ácido C₁-C₆-alquilsulfónico, un grupo del éster del ácido C₁-C₆-alquilsulfónico o un grupo -N(L)-B⁺;

L representa un grupo C₁-C₆ alquileo y B⁺ representa a) un compuesto de amonio cuaternario heterocíclico aromático, preferiblemente un compuesto cuaternario de N-metilimidazol, N-alilimidazol, 2-etilimidazol o 1,2-dimetilimidazol o un compuesto cuaternario de piridina, 4-dimetilaminopiridina, pirimidina, pirazol, N-metilpirazol o quinolina, o b) un compuesto de amonio cuaternario heterocíclico no aromático, especialmente un compuesto cuaternario de N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1-metilpiperidina, o c) un compuesto de alquilamonio cuaternario o compuesto de arilamonio de fórmula NR_aR_bR_c, donde R_a, R_b, y R_c, independientemente entre sí, pueden indicar un residuo bencilo, un residuo fenilo o un residuo C₁ a C₆-alquilo, especialmente un residuo metilo, un residuo etilo, un residuo propilo, un residuo isopropilo o un residuo butilo, donde el grupo alquilo antes mencionado puede estar no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo o grupos amino, o d) un grupo fosfonio cuaternario, por ejemplo un grupo tributilfosfonio y especialmente un grupo trimetilamonio o un grupo trietilamonio; R9 es un grupo C₁-C₆-alquilo ramificado o lineal, un grupo C₂-C₄-hidroxialquilo ramificado o lineal o un grupo C₄-C₆-polihidroxialquilo ramificado o lineal; y X⁻ es un anión, por ejemplo un anión sulfato, un anión fosfato, un anión hidrógeno fosfato, un anión oxalato, un anión formiato, un anión acetato, un anión citrato, un anión tartrato, un anión malonato, un anión piruvato o un anión yoduro, siendo el ion cloruro, ion bromuro y anión metilsulfato especialmente preferidos; y en donde al menos uno de los residuos R1, R2 y R3 presentan al menos un grupo catiónico.

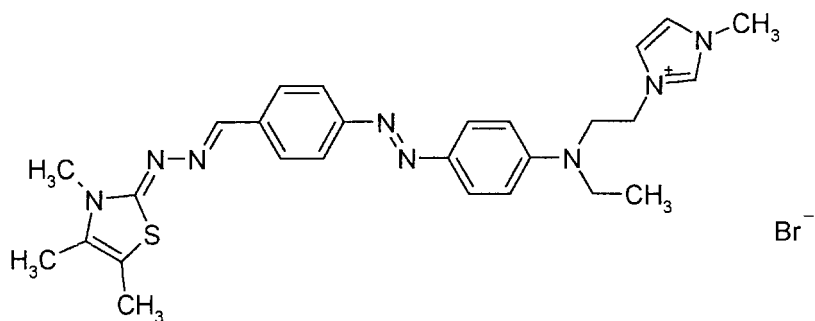
Ejemplos de colorantes de penetración directa catiónicos de la fórmula general (I) adecuados que pueden ser mencionados incluyen:

Br⁻

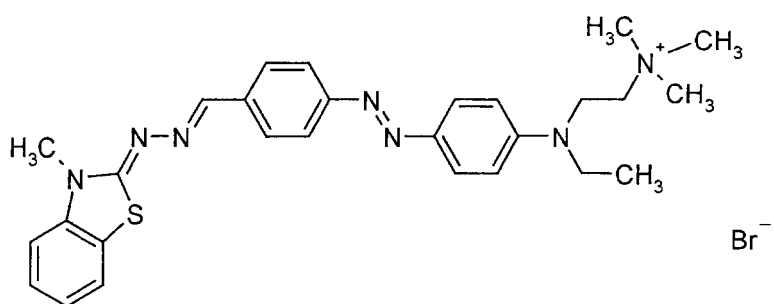
bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazetil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-ilo);

Br⁻

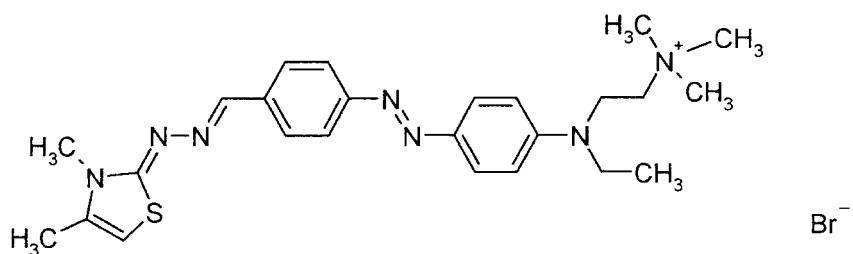
bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazetil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-ilo);



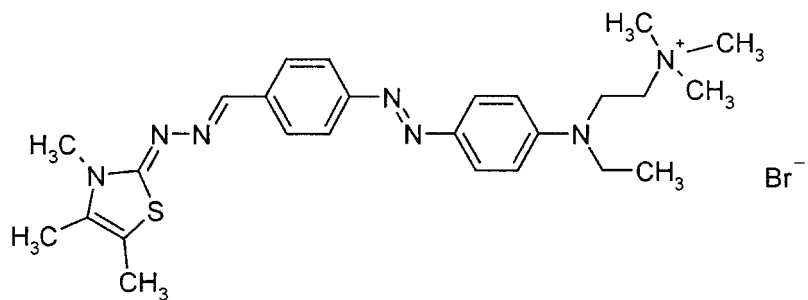
bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-ilo);



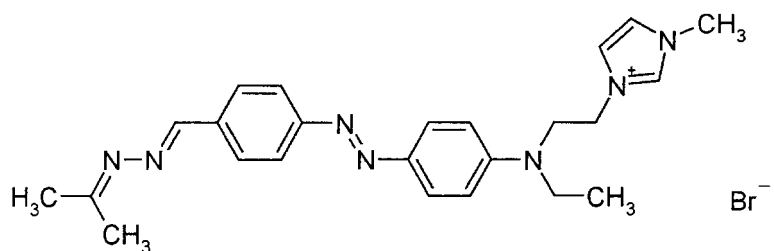
bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}-N,N,N-trimetiletanaminio;



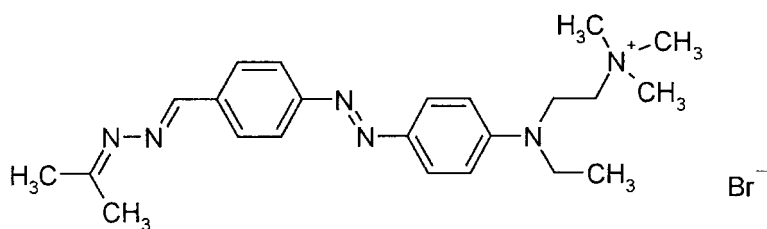
bromuro de 2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanaminio;



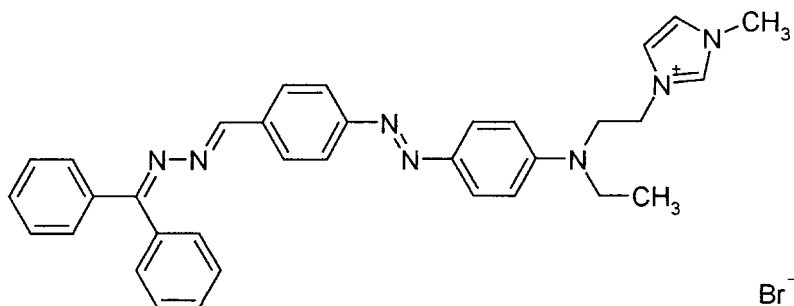
bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}-N,N,N-trimetiletanaminio;



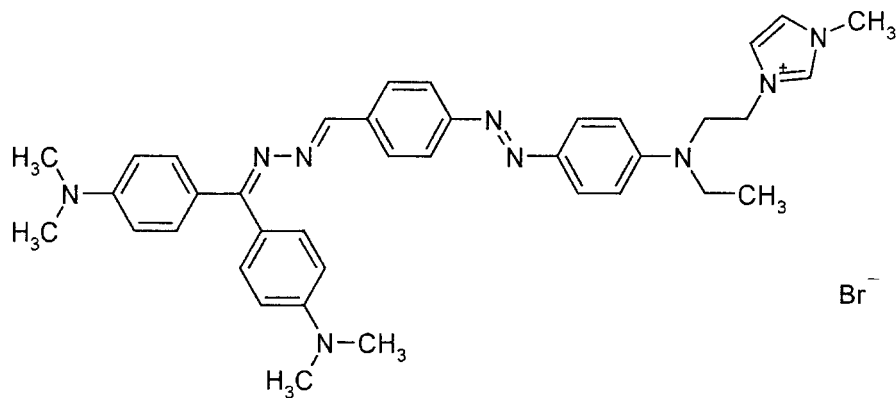
bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(1-metiletiliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io;



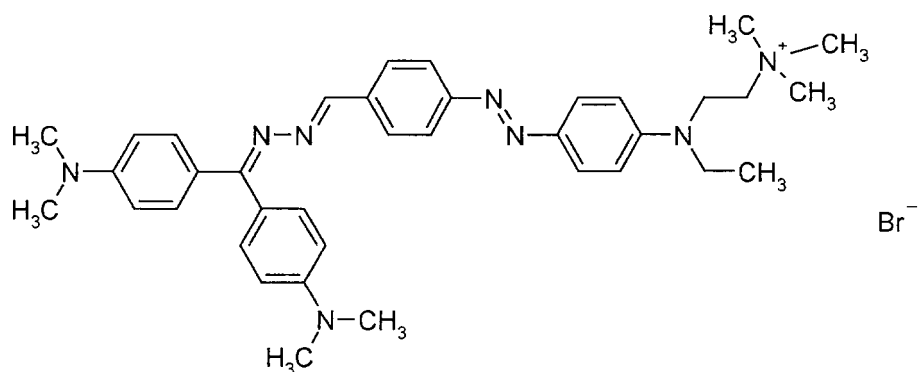
bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(1-metiletiliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}-N,N,N-trimetiletanaminio;



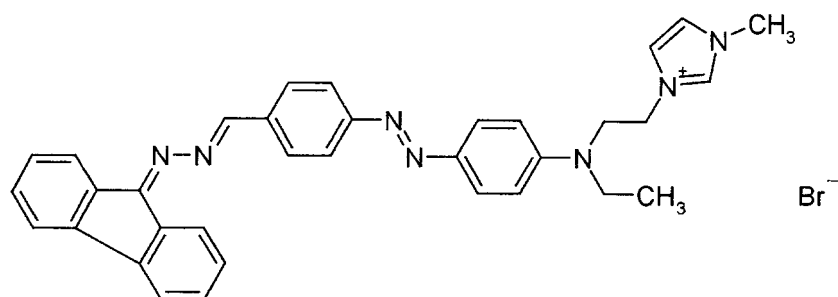
bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(difenilmetilen)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io;



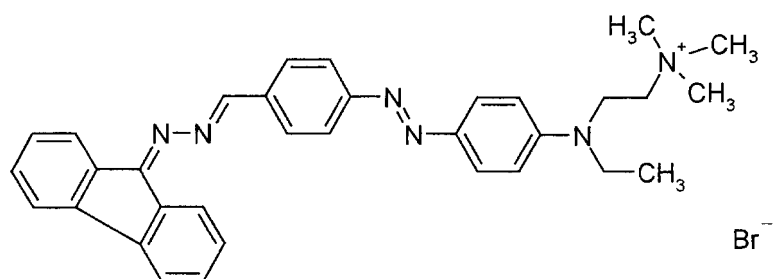
bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[bis-[4-(dimetilamino)fenil]metilen}hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io;



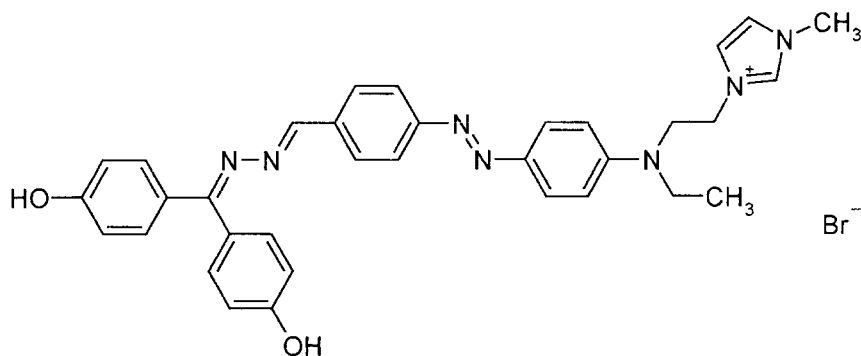
bromuro de 2-[4-((E)-{4-[(E)-{bis-[4-(dimetilamino)fenil]metilen}hidrazono)metil]fenil}diazenil)(etil)anilino]-*N,N,N*-trimetiletanaminio;



bromuro de 3-{2-[etil-4-((E)-{4-[(E)-(9*H*-fluoren-9-ilidenhidrazono)metil]fenil}diazenil)anilino]etil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io;

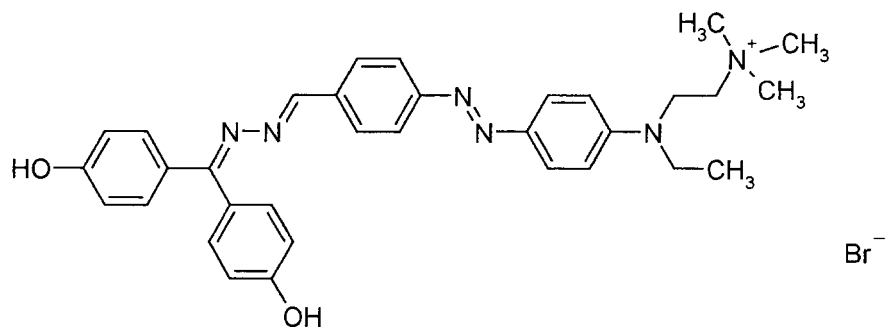


bromuro de 2-[etil-4-((E)-{4-[(E)-(9*H*-fluoren-9-ilidenhidrazono)metil]fenil}diazenil)anilino]-*N,N,N*-trimetiletanaminio;

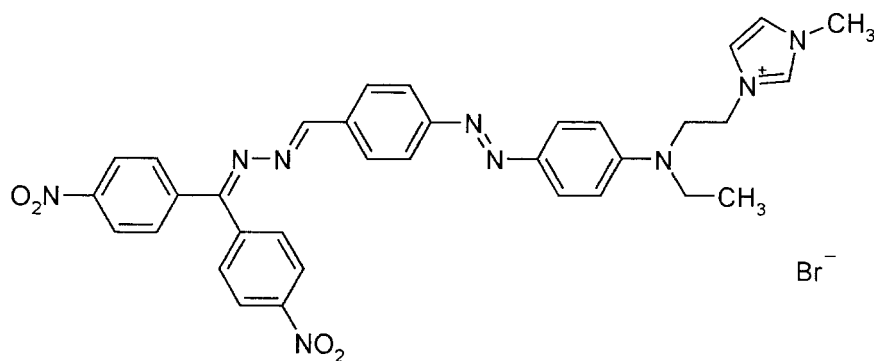


bromuro de 3-{2-[4-((E)-{4-[(E)-{bis-(4-hidroxifenil)metilen}hidrazono)metil]fenil}diazenil)(etil)anilino]etil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io;

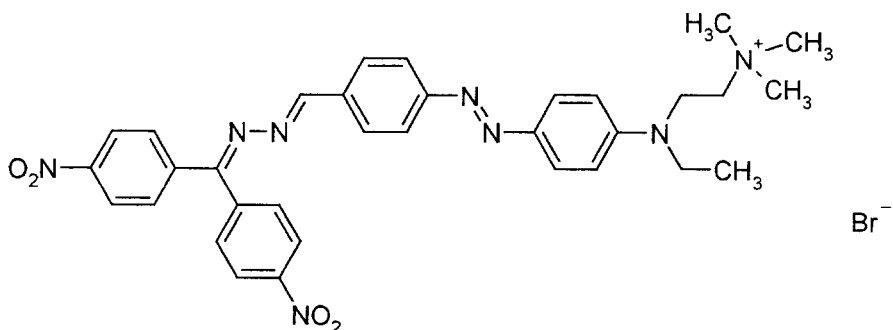
ES 2 332 599 T3



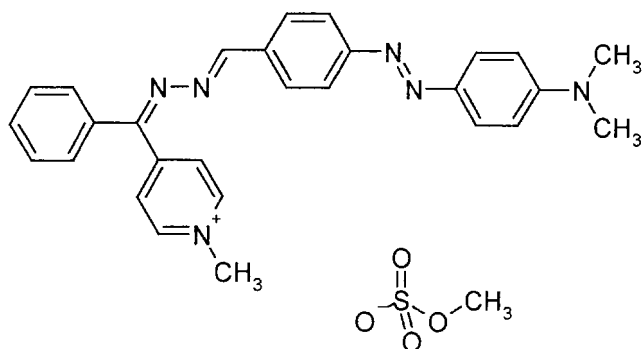
bromuro de 2-[4-((E)-[4-((E)-[bis-(4-hidroxifenil)metilen]hidrazono)metil]fenil]diazetil]etil]anilino]-N,N,N-trimetiletanaminio;



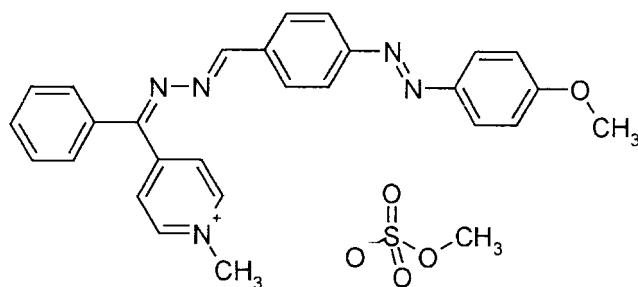
bromuro de 3-[2-[4-((E)-[4-((E)-[bis-(4-nitrofenil)methylene]hydrazono)metil]fenil]diazetil]etil]anilino]etil]-1-metil-1H-imidazol-3-ilo;



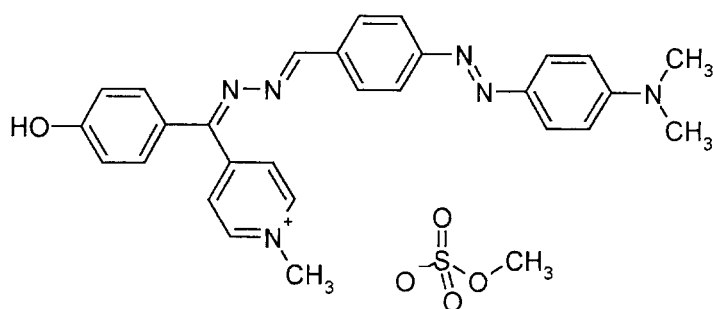
bromuro de 2-[4-((E)-[4-((E)-[bis-(4-nitrofenil)methylene]hydrazono)metil]fenil]diazetil]etil]anilino]-N,N,N-trimetiletanaminio;



metilsulfato de 4-[(Z)-[(2E)-2-(4-((E)-[4-(dimetilamino)fenil]diazetil]benciliden)hidrazono](fenil)metil]-1-metilpiridinio;



metilsulfato de 4-[(Z)-((2E)-2-{4-[(E)-(4-metoxifenil)diazenil]benciliden}hidrazono)(fenil)metil]-1-metilpiridinio; y



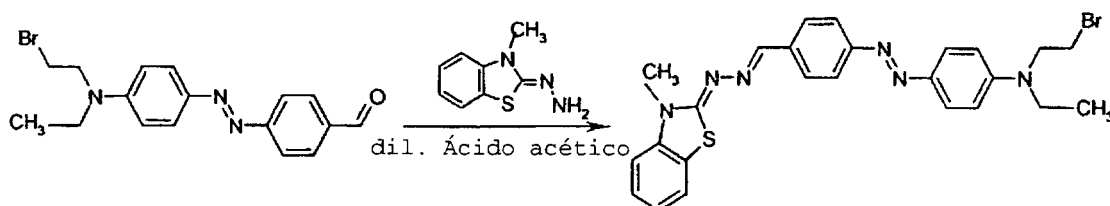
metilsulfato de 4-[(Z)-[(2E)-2-(4-{(E)-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil}benciliden)hidrazono](4-hidroxifenil)metil]-1-metilpiridinio.

Los compuestos de la fórmula general (I) preferidos son: bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}-N,N,N-trimetiletanaminio; bromuro de 2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanaminio; bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}-N,N,N-trimetiletanaminio; bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io y bromuro de 3-{2-[etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(9H-fluoren-9-iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io.

Los derivados de colorante según la invención de la fórmula general (I) son accesibles a través de operaciones convencionales a partir de componentes comerciales o de fácil preparación.

Puede utilizarse el procedimiento general de Y. Mori (*Chem. Pharm. Bull.* 1981, **29** (5), 1439-1442) para preparar colorantes azoicos con sustituyentes formilo en la posición para. La condensación de estos colorantes azoicos con diferentes componentes de hidrazona en un medio de ácido acético proporciona un buen rendimiento de los correspondientes colorantes azoicos acínicos. En el diagrama 1 se muestra una ruta de síntesis representativa.

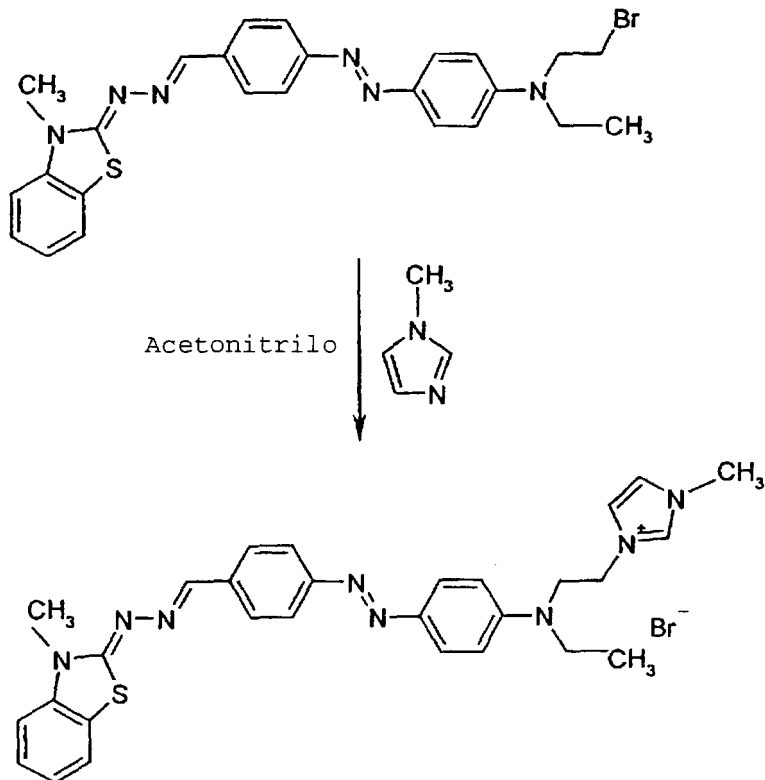
Diagrama 1



ES 2 332 599 T3

El colorante catiónico se obtiene en la etapa final mediante la sustitución de un grupo saliente adecuado con un *N*-nucleófilo (p. ej. *N*-metilimidazol) en un disolvente aprótico dipolar (p. ej. acetonitrilo) (diagrama 2).

Diagrama 2



El colorante azoico acínico catiónico según la invención de la fórmula general (I) permite una coloración uniforme de materiales de fibra, especialmente cabello humano, que presenta una buena estabilidad frente a la luz y el sudor y una estabilidad especialmente buena frente al lavado con champú. Los compuestos según la presente invención de la fórmula general (I) presentan una coloración intensa y brillante de las fibras de queratina, especialmente del cabello humano, y también de la lana, el pelo u otros materiales de fibra en condiciones suaves.

Por consiguiente otro objeto de la presente invención es:

- un agente para la coloración no oxidante de fibras de queratina como, por ejemplo, el cabello,
- un agente para el abrillantamiento y la coloración simultánea de fibras de queratina que, además del colorante de fórmula general (I), contiene un agente oxidante y
- un colorante oxidante para fibras de queratina basado en al menos un precursor de colorante oxidante,

en donde los agentes (a), (b) y (c) se caracterizan por que contienen al menos un colorante azoico acínico catiónico de la fórmula general (I).

Un colorante según la invención contiene colorantes azoicos acínicos catiónicos de la fórmula general (I) preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso y especialmente de 0,1 a 8% en peso.

Además de los colorantes de la fórmula general (I), un colorante (a) según la invención puede también contener otros colorantes de penetración directa conocidos seleccionados del grupo que incluye nitrocolorantes, colorantes azoicos, colorantes de antraquinona, colorantes de trifenilmetano y colorantes básicos o ácidos, solos o mezclados entre sí, tales como por ejemplo 1,4-bis-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno, 1-(2-hidroxietil)amino-2-nitro-4-[di-(2-hidroxietil)amino]benceno (Azul HC n° 2), 1-amino-3-metil-4-[(2-hidroxietil)amino]-6-nitrobenceno (Violeta HC n° 1), clorhidrato de 4-[etil-(2-hidroxietil)amino]-1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (Azul HC n° 12), 1-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-4-[metil-(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (Azul HC n° 10), clorhidrato de 1-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-4-[etil-(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (Azul HC n° 9), 1-(3-hidroxipropilamino)-4-[di-(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (Violeta HC n° 2); 1-amino-4-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (Rojo HC n°

7), 2-amino-4,6-dinitrofenol, 1,4-diamino-2-nitrobenzoceno (CI76070), 4-amino-2-nitrodifenilamina (Rojo HC nº 1), clorhidrato de 1-amino-4-[di-(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenzoceno (Rojo HC nº 13), 1-amino-5-cloro-4-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenzoceno, 4-amino-1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenzoceno (Rojo HC nº 3), 4-amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-il)amino)benzoceno, 4-amino-3-nitrofenol, 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrofenol, 4-[(2-nitrofenil)amino]fenol (Naranja HC nº 1), 1-[(2-aminoetil)amino]-4-(2-hidroxietoxi)-2-nitrobenzoceno (Naranja HC nº 2), 4-(2,3-dihidroxipropoxi)-1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenzoceno (Naranja HC nº 3), 1-amino-5-cloro-4-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-2-nitrobenzoceno (Rojo HC nº 11), ácido 2-[(2-hidroxietil)amino]-4,6-dinitrofenol, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico, ácido 2-[(4-amino-2-nitrofenil)amino] benzoico, 2-cloro-6-etilamino-4-nitrofenol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 4-[(3-hidroxipropil)amino]-3-nitrofenol, 2,5-diamino-6-nitropiridina, 3-amino-6-(metilamino)-2-nitropiridina, 1,2,3,4-tetrahidro-6-nitroquinoxalina, 7-amino-3,4-dihidro-6-nitro-2H-1,4-benzoxacina (Rojo HC nº 14), 1,2-diamino-4-nitrobenzoceno (CI76020), 1-amino-2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenzoceno (Amarillo HC nº 5), 1-(2-hidroxietoxi)-2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenzoceno (Amarillo HC nº 4), 1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenzoceno (Amarillo HC nº 2), 2-[(2-hidroxietil)amino]-1-metoxi-5-nitrobenzoceno, 2-amino-3-nitrofenol, 1-amino-2-metil-6-nitrobenzoceno, 1-(2-hidroxietoxi)-3-metilamino-4-nitrobenzoceno, 2,3-(dihidroxipropoxi)-3-metilamino-4-nitrobenzoceno, 2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrofenol (Amarillo HC nº 11), clorhidrato de 3-[(2-aminoetil)amino]-1-metoxi-4-nitrobenzoceno (Amarillo HC nº 9), 1-[(2-ureidoetil)amino]-4-nitrobenzoceno, 4-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-3-nitro-1-trifluorometilbenzoceno (Amarillo HC nº 6), 1-cloro-2,4-bis-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenzoceno (Amarillo HC nº 10), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitro-1-metilbenzoceno, 1-cloro-4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrobenzoceno (Amarillo HC nº 12), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitro-1-trifluorometilbenzoceno (Amarillo HC nº 13), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrobenzonitrilo (Amarillo HC nº 14), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrobenzamida (Amarillo HC nº 15), 2,4-dinitro-1-hidroxinaftaleno, 1,4-di-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-9,10-antraquinona, 1,4-di-[(2-hidroxietil)amino]-9,10-antraquinona (CI61545, Disperse Blue 23), 1-amino-4-hidrox-9,10-antraquinona (CI60710, Disperse Red 15), 1-hidrox-4-[(4-metil-2-sulfofenil)amino]-9,10-antraquinona, ácido 7-beta-D-glucopiranosil-9,10-dihidro-1-metil-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahidro-2-anthracenecarboxylic (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-aminopropil)amino]-9,10-antraquinona (Rojo HC nº 8), 1,4-diamino-9,10-antraquinona (CI61100, Disperse Violet nº 1), 1-amino-4-(metilamino)-9,10-antraquinona (CI61105, Disperse Violet nº 4, Solvent Violet nº 12), N-(6-((3-cloro-4-(metilamino)fenil)imino)-4-metil-3-oxo-1,4-ciclohexadien-1-il)urea (Rojo HC nº 9), 2-((4-(di-(2-hidroxietil)amino)fenil)amino)-5-((2-hidroxietil)amino)-2,5-ciclohexadien-1,4-diona (Verde HC nº 1), 2-hidrox-1,4-naftoquinona (CI75480, Natural Orange nº 6), 1,2-dihidro-2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-indol-2-iliden)-3H-indol-3-ona (CI73000), 1,3-bis-(dicianometil)indano, cloruro de di-[4-(dietilamino)fenil][4-(etilamino)naftil]carbenio (CI42595; Basic Blue nº 7), cloruro de di-[4-(dimetilamino)fenil][4-(fenilamino)naftil]carbenio (CI44045; Basic Blue nº 26), Basic Blue nº 77, cloruro de 8-amino-2-bromo-5-hidrox-4-imino-6-[(3-(trimetilamonio)fenil)amino]-1-(4H)-naftaleno (CI56059; Basic Blue nº 99), cloruro de tri-(4-amino-3-metilfenil)carbenio (CI42520; Basic Violet nº 2), cloruro de di-(4-aminofenil)(4-amino-3-metilfenil)carbenio (CI42510; Basic Violet nº 14), cloruro de 1-[(4-aminofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (CI12250; Basic Brown nº 16), cloruro de 3-[(4-amino-2,5-dimetoxifenil)azo]-N,N,N-trimetilbenzolaminio (CI12605, Basic Orange nº 69), cloruro de 1-[(4-amino-2-nitrofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (Basic Brown nº 17), cloruro de 1-[(4-amino-3-nitrofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (CI12251; Basic Brown nº 17), cloruro de 2-((4-aminofenil)azo)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io (Basic Orange nº 31), cloruro de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenacina (CI50240; Basic Red nº 2), cloruro de 1,4-dimetil-5-[(4-(dimetilamino)fenil)azo]-1,2,4-triazol (CI11055; Basic Red nº 22), cloruro de 1,3-dimetil-2-((4-dimetilamino)fenil)azo-1H-imidazol-3-io (Basic Red nº 51), cloruro de 2-hidrox-1-[(2-metoxifenil)azo]-7-(trimetilamonio)naftaleno (CI12245; Basic Red nº 76), cloruro de 3-metil-1-fenil-4-[(3-(trimetilamonio)fenil)azo]pirazol-5-ona (CI12719; Basic Yellow nº 57), metilsulfato de 1-metil-4-((metilfenilhidrazono)metil)piridinio (Basic Yellow nº 87), metilsulfato de 1-(2-morfolinopropilamino)-4-hidrox-9,10-antraquinona, cloruro de 1-[(3-(dimetilpropilaminio)propil)amino]-4-(metilamino)-9,10-antraquinona, 1-[di-(2-hidroxietil)amino]-3-metil-4-[(4-nitrofenil)azo]benzoceno (CI11210, Disperse Red nº 17), 1-[di-(2-hidroxietil)amino]-4-[(4-nitrofenil)azo]benzoceno, (Disperse Black nº 9), 4-[(4-aminofenil)azo]-1-[di-(2-hidroxietil)amino]-3-metilbenzoceno (Amarillo HC nº 7) ó 2,6-diamino-3-[(piridin-3-il)azo]piridina y 2-((4-etil-(2-hidroxietil)amino)-2-metilfenil)azo)-5-nitro-1,3-tiazol (CI11935; Disperse Blue nº 106).

Además de los colorantes de la fórmula general (I), el colorante (b) según la invención que se caracteriza por una cantidad de agentes oxidantes, preferiblemente peróxido de hidrógeno, puede también contener otros colorantes de penetración directa estables a la oxidación, tales como por ejemplo 3-(2',6'-diaminopiridil-3'-azo)-piridina (= 2,6-diamino-3-((piridin-3-il)azo)piridina, 2-((4-(etil(2-hidroxietil)-amino-2-metilfenil)azo-5-nitro-1,3-tiazol (Disperse Blue 106), N,N-di(2-hidroxietil)-3-metil-4-((4-nitrofenil)azo)-anilina (Disperse Red 17, CI 11210), cloruro de 3-dietilamino-7-(4-dimetilaminofenilazo)-5-fenil-fenacina (CI 11050), 4-(2-tiazolilazo)-resorcinol, ácido 4-(((4-fenilamino)azo)benzenosulfónico, sal sódica (Orange IV), 1-((3-aminopropil)amino)-9,10-antracendiona (Rojo HC Nº8), 3',3'',4,5,5'',6,7-octabromofenol-sulfonftaleína (Azul de Tetrabromofenol), ácido 1-((4-amino-3,5-dimetilfenil)-(2,6-diclorofenil)-metilen)-3,5-dimetil-4-imino-2,5-ciclohexadien fosfórico (1:1) (Basic Blue 77), 3',3'',5'',5''-yetrabromo-m-cresol sulfonftaleína, ácido 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfónico, sal disódica (Acid Yellow 1, CI 10316), ácido 4-[2'-hidrox-1'-naftil]azo]-benzenosulfónico, sal sódica (Acid Orange 7, CI 15510), 3',6'-dihidrox-2',4',5',7'-tetraiodospiro-[isobenzofuran-1(3H), 9'(9H)-xanten]-3-ona, sal disódica (Acid Red 51, CI 45430), ácido 6-hidrox-5-((2-metoxi-5-metil-4-sulfofenil)azo)-2-naftalensulfónico, sal disódica (FCF Red 40, CI 16035), 2,4-dinitro-1-naftol, sal sódica (Acid Yellow 24; CI 10315), 2',4',5',7'-tetrabromo-4,5,6,7-tetracloro-3',6'-dihidrox-spiro(isobenzofuran-1(3H), 9'[9H]xanten-3-ona, sal disódica (Acid Red 92; CI 45410), ácido 4-(2-hidrox-1-naftil)-3-metil-benzenosulfónico, sal sódica (Acid Orange 8, CI 15575), 2-amino-1,4-naftalendiona, ditiazona (1,5-difeniltiocarbazona), N-(2-hidroxietil)-2-nitro-4-trifluorometil)anilina (Amarillo HC 13), N-(2-hidroxietil)-4-nitro-anilina y 4-cloro-N-(2,3-dihidroxipropil)-2-nitro-anilina.

ES 2 332 599 T3

Los colorantes de penetración directa antes mencionados pueden estar contenidos en una cantidad total de aproximadamente 0,01 a 4% en peso, en donde el contenido total de colorantes en los colorantes según la invención es preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 10% en peso, especialmente de 0,1 a 5% en peso.

Además de los colorantes de la fórmula general (I), el colorante oxidante (c) según la invención, que se mezcla con un agente oxidante (especialmente peróxido de hidrógeno o sus compuestos de adición) antes de su uso, contiene otros precursores de colorantes oxidantes. Ejemplos de precursores de colorantes oxidantes adecuados que pueden ser mencionados incluyen las siguientes sustancias reveladoras y sustancias acopladoras así como compuestos de auto-acoplamiento:

(i) *Sustancias reveladoras*: 1,4-diaminobenceno (p-fenilendiamina), 1,4-diamino-2-metil-benceno (p-toluiden-diamina), 1,4-diamino-2,6-dimetilbenceno, 1,4-diamino-3,5-dietilbenceno, 1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno, 1,4-diamino-2,3-dimetilbenceno, 2-cloro-1,4-diaminobenceno, 1,4-diamino-2-(tiofen-2-il)benceno, 1,4-diamino-2-(tiofen-3-il)benceno, 1,4-diamino-2-(piridin-3-il)benceno, 2,5-diamino-bifenilo, 1,4-diamino-2-metoximetil-benceno, 1,4-diamino-2-aminometil-benceno, 1,4-diamino-2-hidroximetil-benceno, 1,4-diamino-2-(2-hidroxietoxi)benceno, 2-(2-(acetilamino)etoxi)-1,4-diaminobenceno, 4-fenilamino anilina, 4-dimetilamino anilina, 4-dietilamino anilina, 4-dipropilamino anilina, 4-[etil(2-hidroxietil)amino]anilina, 4-[di(2-hidroxietil)amino]anilina, 4-[di(2-hidroxietil)amino]-2-metil-anilina, 4[(2-metoxietil)amino]anilina, 4-[(3-hidroxipropil)amino]anilina, 4-[(2,3-dihidroxipropil)amino]anilina, 1,4-diamino-2-(2-hidroxietil)benceno, 1,4-diamino-2-(1-metiletil)benceno, 1,3-bis[(4-aminofenil)(2-hidroxietil)amino]-2-propanol, 1,4-bis[(4-aminofenil)amino]butano, 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxoctano, 4-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-(hidroximetil)fenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-metilaminofenol, 4-amino-2-(aminometil)fenol, 4-amino-2-(hidroximetil)fenol, 4-amino-2-fluorofenol, 4-amino-2-[(2-hidroxietil)amino]metilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-(metoximetil)fenol, 4-amino-2-(2-hidroxietil)fenol, ácido 5-amino salicílico, 2,5-diaminopiridina, 2,4,5,6-tetraamino-pirimidina, 2,5,6-triamino-4-(1H)-pirimidona, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(1-metiletil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-[(4-metilfenil)metil]-1H-pirazol, 1-[(4-clorofenil)metil]-4,5-diamino-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-metil-1H-pirazol, 2-aminofenol, 2-amino-6-metilfenol, 2-amino-5-metilfenol, solos o mezclados entre sí.

(ii) *Sustancias acopladoras*: N-(3-dimetilaminofenil)urea, 2,6-diaminopiridina, 2-amino-4-[(2-hidroxietil)amino]anisol, 2,4-diamino-1-flúor-5-metilbenceno, 2,4-diamino-1-metoxi-5-metilbenceno, 2,4-diamino-1-etoxi-5-metilbenceno, 2,4-diamino-1-(2-hidroxietoxi)-5-metilbenceno, 2,4-di[(2-hidroxietil)amino]-1,5-dimetoxibenceno, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 3-amino-6-metoxi-2-(metilamino)piridina, 2,6-diamino-3,5-dimetoxipiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1,3-diaminobenceno, 2,4-diamino-1-(2-hidroxietoxi)benceno, 1,3-diamino-4-(2,3-dihidroxipropoxi)benceno, 2,4-diamino-1,5-di(2-hidroxietoxi)benceno, 1-(2-aminoetoxi)-2,4-diaminobenceno, 2-amino-1-(2-hidroxietoxi)-4-metilaminobenceno, ácido 2,4-diaminofenoxi-acético, 3-[(di(2-hidroxietil)amino)anilina, 4-amino-2-di[(3-hidroxietil)amino]-1-etoxi-benceno, 5-metil-2-(1-metiletil)fenol, 3-[(2-hidroxietil)amino]anilina, 3-[(2-aminoetil)amino]anilina, 1,3-di(2,4-diaminofenoxi)propano, di(2,4-diaminofenoxi)metano, 1,3-diamino-2,4-dimetoxibenceno, 2,6-bis(2-hidroxietil)amino-toluol, 4-hidroxiindol, 3-dimetilaminofenol, 3-dietilaminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-amino-4-flúor-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-amino-4-flúor-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-amino-4-etoxi-2-metilfenol, 3-amino-2,4-diclorofenol, 5-amino-2,4-diclorofenol, 3-amino-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 3-aminofenol, 2-[(3-hidroxifenil)amino]acetamida, 5-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxi-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietil)amino]-2-metilfenol, 3-[(2-hidroxietil)amino]fenol, 3-[(2-metoxietil)amino]fenol, 5-amino-2-etilfenol, 5-amino-2-metoxifenol, 2-(4-amino-2-hidroxifenoxi)etanol, 5-[(3-hidroxipropil)amino]-2-metilfenol, 3-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-2-metilfenol, 3-[(2-hidroxietil)amino]-2-metilfenol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, 2,3-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, acetato de 2-metil-1-naftol, 1,3-dihidroxibenceno, 1-dicloro-2,4-dihidroxibenceno, 2-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dicloro-3,5-dihidroxi-4-metilbenceno, 1,5-dicloro-2,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 3,4-metilendioxi-fenol, 3,4-metilendioxi anilina, 5-[(2-hidroxietil)amino]-1,3-benzodioxol, 6-bromo-1-hidroxi-3,4-metilendioxi-benceno, ácido 3,4-diaminobenzoico, 3,4-dihidro-6-hidroxi-1,4(2H)-benzoxacina, 6-amino-3,4-dihidro-1,4(2H)-benzoxacina, 3-metil-1-fenil-5-pirazolona, 5,6-dihidroxiindol, 5,6-dihidroxiindol, 5-hidroxiindol, 6-hidroxiindol, 7-hidroxiindol, 2,3-indolindiona, solos o mezclados entre sí.

(iii) *Compuestos de auto-acoplamiento*: 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-6-metilfenol, 2-amino-5-etoxifenol o 2-propilamino-5-aminopiridina.

La cantidad total de precursores de colorantes oxidantes contenida en el colorante (c) según la invención es de aproximadamente 0,01 a 12% en peso, especialmente de aproximadamente 0,2 a 6% en peso.

Un colorante (a), (b) o (c) según la invención también puede contener cualquier aditivo que sea conocido y convencional para estas preparaciones, por ejemplo aceites perfumados, agentes quelantes, ceras, conservantes, espesantes, alginatos, goma guar, sustancias para el acondicionado del cabello tales como, por ejemplo, polímeros catiónicos o derivados de lanolina, o sustancias tensioactivas aniónicas, no iónicas, anfóteras o catiónicas. Se prefiere el uso de sustancias tensioactivas anfóteras o no iónicas, por ejemplo tensioactivos tipo betaína, propionatos y glicinato, tales como por ejemplo anfoglicinatos de coco o anfodiglicinatos de coco, tensioactivos etoxilados con de 1 a 1000 unidades óxido de etileno, preferiblemente con de 1 a 300 unidades óxido de etileno, tales como por ejemplo glicéridoalcoxilatos, por ejemplo con 25 unidades óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, poliglicolamida, alcoholes etoxilados y alcoholes grasos etoxilados (alcoholes grasos alcoxilados) y ésteres de azúcar de ácidos grasos etoxilados, especialmente éster del ácido graso sorbitán etoxilado. Los componentes antes mencionados se utilizan en las cantidades convencionales

ES 2 332 599 T3

para este fin, por ejemplo, las sustancias tensioactivas se utilizan en una concentración de 0,1 a 30% en peso y los agentes acondicionadores en una cantidad de 0,1 a 5% en peso.

El colorante según la invención, especialmente cuando se utiliza como un colorante del cabello, puede utilizarse en forma de una solución acuosa o una solución acuosa alcohólica, una crema, un gel, una emulsión o una espuma de aerosol, en donde el colorante del cabello puede estar en forma de una preparación de un único componente o en forma de una preparación con múltiples componentes, por ejemplo en forma de una preparación bicomponente, en donde el respectivo derivado de colorante de la fórmula general (I) está envasado separado de los demás componentes y el colorante del cabello listo para su uso se prepara inmediatamente antes de su uso mezclando los dos componentes.

Los colorantes (a), (b) y (c) según la invención presentan un pH de aproximadamente 2 a 10, preferiblemente de aproximadamente 5 a 10 y especialmente un pH de neutro a básico de aproximadamente 7 a 10. Tanto los ácidos orgánicos como los inorgánicos o las bases son adecuados para ajustar el pH según la invención.

Los siguientes pueden ser considerados como ácidos adecuados: α -ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido málico, ácido ascórbico, lactona del ácido glucónico, ácido acético, ácido clorhídrico o ácido fosfórico, así como mezclas de estos ácidos. Las bases adecuadas que pueden ser consideradas en particular incluyen carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, alcanolamina, por ejemplo monoetanolamina o trietanolamina, amoniaco, aminometilpropanol e hidróxido de sodio.

Para utilizar el colorante según la invención se toma por regla general una cantidad que es suficiente para la coloración del cabello, aproximadamente de 30 a 120 gramos en función de la longitud del cabello, y se aplica este colorante al cabello, después se deja reaccionar el agente colorante del cabello a una temperatura de aproximadamente 15 a 45 grados centígrados durante de aproximadamente 1 a 60 minutos, preferiblemente de 5 a 30 minutos, y después se aclara el cabello cuidadosamente con agua, en caso necesario se lava este con un champú y finalmente se seca.

Si no se ha añadido agente oxidante a la preparación colorante, el colorante antes descrito también puede contener polímeros naturales o sintéticos comunes así como polímeros modificados obtenidos de fuentes naturales que se utilizan como agentes cosméticos, pudiendo realizar un sellado del cabello al mismo tiempo que se tiñe el cabello. Estos agentes son generalmente mencionados como selladores del tono o reforzantes del color.

Los polímeros sintéticos conocidos que pueden utilizarse para este tipo de aplicación en productos cosméticos que pueden ser mencionados incluyen, por ejemplo, polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico) o compuestos poliacrílicos tales como ácido poliacrílico o polimetacrilato, poliméridos básicos de los ésteres del ácido poliacrílico o polimetilacrilato con aminoalcoholes, por ejemplo sus sales o productos de cuaternización, poliacrilonitrilo, poli(acetato de vinilo) así como copoliméridos de estos compuestos, tales como, por ejemplo, polivinilpirrolidona-acetato de vinilo; mientras que ejemplos de polímeros naturales o polímeros naturales modificados serían quitosana (quitina desacetilada) o derivados de quitosana.

Los polímeros antes mencionados pueden estar contenidos en el colorante (a) según la invención en las cantidades de estos agentes utilizadas habitualmente para este fin, especialmente en una cantidad de aproximadamente 1 a 5% en peso. El pH para los selladores del tono o los selladores del color según la invención es preferiblemente de aproximadamente 6 a 9.

La aplicación de colorantes del cabello con selladores añadidos se realiza de una manera conocida y convencional mojando el cabello con el sellador, peinando el cabello y después secando.

Los colorantes (a), (b) y (c) según la invención permiten una coloración uniforme, intensa y duradera de las fibras de queratina (por ejemplo cabello humano, lana o pelo) sin que se produzca una coloración apreciable de la piel, y especialmente de la piel de la cabeza, en donde esta coloración en el caso de este colorante (a) puede durar cinco o más lavados del cabello sin que se produzca una atenuación apreciable del color del cabello.

Los siguientes ejemplos ilustrarán de forma más evidente el objeto de la invención, sin limitarla en modo alguno.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de 4-((E)-{4-[(2-bromoetil)(etil)amino]fenil}diazetil)benzaldehído

Se suspendieron 4 g (33 mmol) de *p*-aminobenzaldehído polimérico en una mezcla de 80 ml de ácido clorhídrico 2N y 40 ml de agua, y esta se enfrió a 0°C. Después se añadieron gota a gota 35 ml de una solución de 2,3 g (33 mmol) de nitrito sódico en 8 ml de agua durante 30 minutos enfriando adicionalmente a -3°C. A la solución salina de diazonio de color marrónáceo obtenida de esta manera se añadieron 7,53 g (33 mmol) de *N*-(2-bromoetil)-*N*-etilnilina de forma fraccionada (durante 45 minutos) enfriando continuamente. La mezcla se agitó enfriando durante otra 1 hora y a continuación la preparación se vertió sobre hielo. A continuación la mezcla de reacción se neutralizó lentamente

ES 2 332 599 T3

con hidróxido sódico al 30% (aprox. 40 ml), se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y el precipitado formado se filtró, lavó con agua y secó al vacío. El producto bruto fue después cromatografiado en gel de sílice con una mezcla de heptano y acetato de etilo (1:2).

5 Rendimiento: 5,75 g (49%) de un polvo rojo anaranjado

¹H-RMN (d₆-DMSO/300 MHz): δ = 1,16 (t, 3H, metilo), 3,57 (q, 2H, metileno), 3,66-3,68 (m, 2H, metileno), 3,81-3,84 (m, 2H, metileno), 6,90 (d, 2H, J= 9,3 Hz, fenilo), 7,84 (d, 2H, J= 9,3 Hz, fenilo), 7,93 (d, 2H, J= 8,4 Hz, fenilo), 8,05 (d, 2H, J= 8,7 Hz, fenilo), 10,07 (s, 1H, formilo).

10

Ejemplo 2

15 *Preparación de bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazetil}anilino)etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io*

Etapas 1

20 *Preparación de 4-((E)-{4-[(2-bromoetil)(etil)amino]fenil}diazetil)benzaldehído-((2Z)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazona*

25 Una mezcla de 0,2 g (0,55 mmol) de 4-((E)-{4-[(2-bromoetil)(etil)amino]fenil}diazetil)benzaldehído y 0,13 g (0,55 mmol) de clorhidrato de N-metilbenzotiazolona hidrazona (MBTH) en ácido acético al 10% se agitó a temperatura ambiente durante 60 minutos. Después, la preparación se diluyó con 50 ml de agua y se enfrió con hielo. La mezcla de reacción se neutralizó con hidróxido sódico 2N y el precipitado formado se filtró por succión y se lavó con agua y el producto obtenido se secó al vacío.

Rendimiento: 0,26 g (90%) de un polvo rojo

30 ¹H-RMN (d₆-DMSO/300 MHz): δ = 1,16 (t, 3H, metilo), 3,52 (q, 2H, metileno), 3,54 (s, 3H, metilo), 3,60-3,68 (m, 2H, metileno), 3,80-3,82 (m, 2H, metileno), 6,88 (d, 2H, J= 9,3 Hz, fenilo), 7,11-7,13 (m, 1H, benzotiazol), 7,33-7,36 (m, 2H, benzotiazol), 7,63-7,66 (m, 1H, benzotiazol), 7,82 (d, 2H, J= 9,0 Hz, fenilo), 7,86-7,91 (m, 4H, fenilo), 8,46 (s, 1H, olefina).

35

Etapas 2

40 *Preparación de bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazetil}anilino)etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io*

45 Una mezcla de 0,2 g (0,38 mmol) de 4-((E)-{4-[(2-bromoetil)(etil)amino]fenil}diazetil)benzaldehído-((2Z)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden) hidrazona y 0,96 g (7,6 mmol) de dimetilsulfato en 25 ml de acetonitrilo se calentó a reflujo durante 48 horas. Tras retirar el disolvente y diluir con acetato de etilo, el producto se extrajo con agua. La fase acuosa aislada de esta manera se evaporó, el residuo se lavó de nuevo con acetato de etilo y después se secó al vacío.

Rendimiento: 0,16 g (68%) de un polvo rojo anaranjado

Punto de fusión: 151°C

50

Ejemplo 3

55 *Preparación de bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazetil}(etil)anilino)etil]-1-metil-1H-imidazol-3-io*

Etapas 1

60 *Preparación de 4-((E)-{4-[(2-bromoetil)(etil)amino]fenil}diazetil)benzaldehído-((2Z)-3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazona*

65 Una mezcla de 0,43 g (1,18 mmol) de 4-((E)-{4-[(2-bromoetil)(etil)amino]fenil}diazetil)benzaldehído y 0,21 g (1,18 mmol) de clorhidrato de (2Z)-3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)-ona hidrazona en 10% de ácido acético se agitó a temperatura ambiente durante 60 minutos. A continuación la preparación se diluyó con 50 ml de agua y se enfrió con hielo. La mezcla de reacción se neutralizó con hidróxido sódico 2N, después el precipitado formado se filtró por succión y se lavó con agua y el producto obtenido se secó al vacío.

Rendimiento: 0,46 g (80%) de un polvo rojo granate.

ES 2 332 599 T3

¹H-RMN (CDCl₃/300 MHz): δ = 1,13 (t, 3H, metilo), 2,18 (s, 3H, metilo), 3,41 (q, 2H, metileno), 3,45 (s, 3H, metilo), 3,55-3,61 (m, 2H, metileno), 3,74-3,79 (m, 2H, metileno), 5,77 (s, 1H, tiazol), 6,78 (d, 2H, J = 9,0 Hz, fenilo), 7,89-7,85 (m, 4H, fenilo), 7,91 (d, 2H, J = 9,0 Hz, fenilo), 8,36 (s, 1H, olefina).

Etapa 2

Preparación de bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io

Una mezcla de 0,25 g (0,51 mmol) de 4-[(E)-{4-[(2-bromoetil)(etil)amino]fenil}diazenil]benzaldehído-((2Z)-3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden) hidrazona y 1,29 g (10,2 mmol) de dimetilsulfato en 30 ml de acetonitrilo se calentó a reflujo durante 48 horas. Después de retirar el disolvente, el residuo se diluyó con acetato de etilo y el producto se extrajo con agua. La fase acuosa aislada de esta manera se evaporó y el residuo se lavó de nuevo con acetato de etilo y se secó al vacío.

Rendimiento: 0,18 g (59%) de un polvo rojo oscuro

Punto de fusión: 132°C

Ejemplos 4 y 5

Colorantes del cabello

2,5 mmol	Colorante de la fórmula general (I) según la Tabla 1
5,0 g	Etanol
4,0 g	Decilpoliglucosa
0,2 g	Ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica hidratada
Resto hasta 100,0 g	Agua, completamente desalinizada

La solución colorante se ajusta a un pH de 6 a 7. La coloración del cabello se realiza aplicando una cantidad suficiente del colorante al cabello y, después de dejar actuar durante 30 minutos a 40°C, el cabello se aclara con tibia agua y se seca.

Los resultados de la coloración se resumen en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo #	Colorante de fórmula I (según el ejemplo...)	Resultados de la coloración
4	Bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io (2)	Bright Orange
5	Bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io (3)	Wine red

ES 2 332 599 T3

Ejemplos 6 y 7

Colorantes del cabello para un abrillantamiento y una coloración (con agentes oxidantes) simultánea

5	2,5 mmol	Colorante de la fórmula general (I) según la Tabla 2
	5,0 g	Etanol
10	4,0 g	Decilpoliglucosa
	0,2 g	Ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica hidratada
15	Resto hasta 100,0 g	Agua, completamente desalinizada
	100 g	Peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 6%)
20		

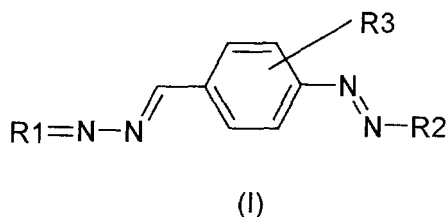
TABLA 2

25	Ejemplo #	Colorante de fórmula I (según el ejemplo...)	Resultados de la coloración
30	6	Bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}-etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io (2)	Bright Orange
35	7	Bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)-iliden)hidrazono]metil}-fenil)diazenil](etil)anilino]etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io (3)	Brilliant Orange
40			
45			

Todos los porcentaje representan porcentajes en peso -salvo que se indique lo contrario.

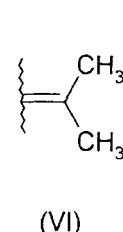
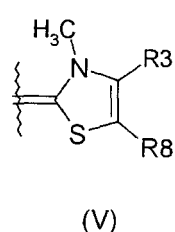
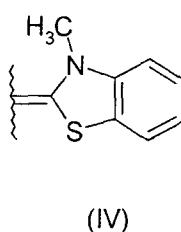
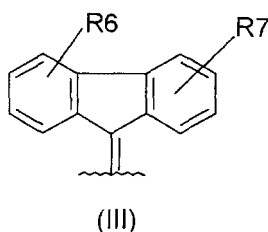
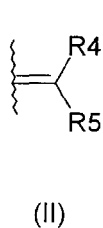
REIVINDICACIONES

1. Un colorante azoico acínico catiónico de la fórmula general (I),

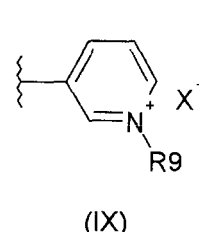
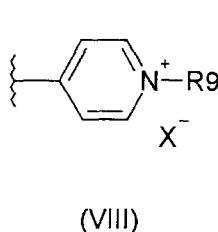
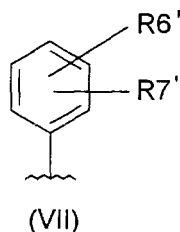


en donde

R1 se selecciona de residuos que tienen las fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI),



R2, R4 y R5 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de residuos que tienen las fórmulas (VII), (VIII) y (IX);



R3, R3', R6, R6', R7, R7' y R8 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de hidrógeno, un grupo C₁-C₆-alquilamina, un grupo C₁-C₆-N,N-dialquilamino, un grupo C₁-C₆-N,N-dihidroalquilamino, un grupo C₁-C₆-N-hidroalquilo-N-alquilamino, un grupo C₁-C₆-alquilciano, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo amino, un grupo nitroso, un grupo hidroxilo, un grupo metoximetilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo *iso*-propilo, un grupo C₁-C₆-alquilo, un grupo C₁-C₆-alquilo, un grupo C₁-C₆-hidroxialquilo, un grupo ácido C₁-C₆-alquilcarboxílico, un grupo éster del ácido C₁-C₆-alquilcarboxílico, un grupo ácido C₁-C₆-alquilsulfónico, un grupo éster del ácido C₁-C₆-alquilsulfónico, o un grupo -N(L)-B⁺; L significa un grupo C₁-C₆ alquileo y B⁺ representa

- a) un compuesto de amonio cuaternario heterocíclico aromático o
- b) un compuesto de amonio cuaternario heterocíclico no aromático o
- c) un compuesto de alquilamonio cuaternario o un compuesto de arilamonio de fórmula NR_aR_bR_c, donde R_a, R_b, y R_c, independientemente entre sí, indican un residuo bencilo, un residuo fenilo o un residuo C₁-bis C₆-alquilo, un residuo etilo, un residuo propilo, un residuo isopropilo o un residuo butilo, donde los residuos alquilo anteriormente mencionados pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más grupos hidroxilo o grupos amino o
- d) un grupo fosfonio cuaternario; R9 es un grupo C₁-C₆-alquilo ramificado o lineal, un grupo C₂-C₄-hidroxialquilo ramificado o lineal o un grupo C₄-C₆-polihidroalquilo ramificado o lineal; y X⁻ es un anión;

siempre que al menos uno de los residuos R1, R2 y R3 presenten al menos un grupo catiónico.

ES 2 332 599 T3

2. El colorante azoico acínico catiónico de fórmula (I) según la reivindicación 1, **caracterizado** por que dicho colorante se selecciona de entre bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}-N,N,N-trimetiletanaminio; bromuro de 2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4-dimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanaminio; bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(2Z)-2-(3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-2(3H)iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}-N,N,N-trimetiletanaminio; bromuro de 3-(2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(1-metiletiliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(4-{(E)-[(1-metiletiliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino}-N,N,N-trimetiletanaminio; metilsulfato de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(difenilmetilen)hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(bis-[4-(dimetilamino)fenil]metilen]hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(bis-[4-(dimetilamino)fenil]metilen]hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanaminio; bromuro de 3-{2-[etil-4-[(E)-(4-{(E)-(9H-fluoren-9-iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 2-[etil-4-[(E)-(4-{(E)-(9H-fluoren-9-iliden)hidrazono]metil}fenil)diazenil]anilino]-N,N,N-trimetiletanaminio; bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(bis-(4-hidroxifenil)metilen]hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io; bromuro de 2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(bis-(4-hidroxifenil)metilen]hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanaminio; bromuro de 3-{2-[4-[(E)-(4-{(E)-[(bis-(4-nitrofenil)metilen]hidrazono]metil}fenil)diazenil](etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanaminio; metilsulfato de 4-[(Z)-[(2E)-2-(4-{(E)-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]benciliden)hidrazono](fenil)metil]-1-metilpiridinio; metilsulfato de 4-[(Z)-[(2E)-2-{4-[(E)-(4-metoxifenil)diazenil]benciliden}hidrazono](fenil)metil]-1-metilpiridinio; y metilsulfato de 4-[(Z)-[(2E)-2-(4-{(E)-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]benciliden)hidrazono](4-hidroxifenil)metil]-1-metilpiridinio.

3. Un agente para la coloración no oxidante de fibras de queratina, **caracterizado** por que dicho agente contiene al menos un colorante azoico acínico catiónico de la fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2.

4. El agente según la reivindicación 3, **caracterizado** por que dicho agente contiene al menos un polímero natural habitualmente utilizado como un agente cosmético, un polímero sintético o un polímero natural modificado y está presente en forma de un sellador del color o reforzante del color.

5. Un agente para el abrillantamiento oxidativo y la coloración de fibras de queratina simultánea, **caracterizado** por que contiene (i) un agente oxidante así como al menos (ii) un colorante azoico acínico catiónico de la fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2.

6. El agente según la reivindicación 5, **caracterizado** por que el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

7. Un agente para la coloración oxidante de fibras de queratina basado en precursores de colorante oxidantes, **caracterizado** por que dicho agente contiene al menos un colorante azoico acínico catiónico de la fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2.

8. El agente según la reivindicación 7, **caracterizado** por que dicho agente contiene de 0,01 a 12% en peso de al menos un precursor de colorante oxidante.

9. El agente según una de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado** por que el colorante azoico acínico catiónico de la fórmula general (I) está contenido en una cantidad total de 0,01 a 10% en peso.

10. El agente según una de las reivindicaciones 3 a 9, **caracterizado** por que además del colorante azoico acínico catiónico de la fórmula general (I) dicho agente contiene al menos otro colorante de penetración directa del grupo que incluye nitrocolorantes, colorantes azoicos, colorantes de antraquinona, colorantes de trifenilmetano y colorantes básicos o ácidos.

11. El agente según una de las reivindicaciones 3 a 10, **caracterizado** por que dicho agente presenta un pH de 2 a 11.

12. El agente según una de las reivindicaciones 3 a 11, **caracterizado** por que dicho agente es un colorante del cabello.