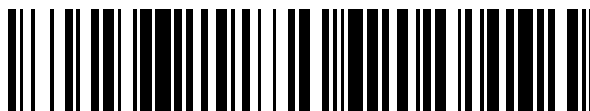


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 592**

51 Int. Cl.:

C09B 69/10 (2006.01)

A61K 8/64 (2006.01)

A61K 8/65 (2006.01)

A61K 8/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2009** **E 09768025 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013** **EP 2376580**

54 Título: **Tintes poliméricos para cabello**

30 Prioridad:

15.12.2008 EP 08171619

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

20.12.2013

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

MARQUAIS-BIENEWALD, SOPHIE;
CREMER, CHRISTIAN;
WALLQUIST, OLOF;
ZHOU, XIAN-ZHI y
WAGNER, BARBARA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 435 592 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tintes poliméricos para cabello

La presente invención se relaciona con tintes poliméricos novedosos y composiciones que comprenden estos compuestos, con un proceso para su preparación y con su uso para el secado de materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas.

Se conoce bien que los compuestos catiónicos tienen una buena afinidad con el cabello cargado negativo. Estas características se han utilizado para contactar el cabello con moléculas pequeñas, pero también con polímeros.

Se han descrito numerosos tintes poliméricos catiónicos para uso como un colorante para cabello humano, por ejemplo en los documentos US 4,228,259, US 4,182,612 o FR 2 456 764. Estas referencias enseñan que la unidad estructural de polímero tiene la carga catiónica.

El documento WO 2008/009579 describe tintes poliméricos catiónicos de poliéter imina en donde la carga catiónica se ubica en la unidad estructural del tinte. Estos tintes se utilizan para la tinción de materiales orgánicos tal como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas.

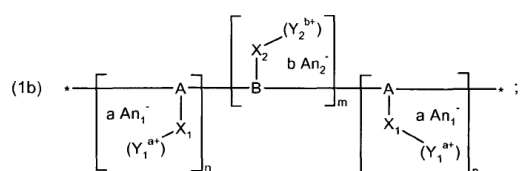
D2 describe tintes para materiales de queratina que comprenden un polímero catiónico soluble en agua que tiene grupos amina alifáticos que facilitan la adsorción del polímero en las fibras de queratina y un tinte neutro.

De forma sorprendente se ha encontrado que se obtienen muy buenos resultados de tinción con tintes poliméricos para cabello en donde la carga catiónica se ubica en la unidad estructural del tinte.

Más específicamente se encuentra de forma sorprendente que se obtienen muy buenos resultados de tinción y rapidez de lavado con tintes para cabello con oligo y polipéptidos en donde la carga catiónica se ubica en la unidad estructural del tinte.

Por lo tanto la presente invención se relaciona con tintes poliméricos que comprenden oligo y polipéptidos seleccionados de aminoácidos naturales o sintéticos que comprenden por lo menos un tinte catiónico covalentemente unido.

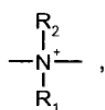
Preferiblemente estos tintes poliméricos corresponden a las fórmulas



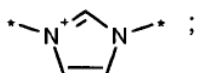
en donde

A y B, independientemente uno del otro representan una estructura de polímero seleccionada de un ácido amino carboxílico sintético o natural;

X₁ y X₂ independientemente uno del otro son un grupo ligador seleccionado de -alquileo C₁-C₃₀-, -alquilenilo C₂-C₁₂-, o -arileno C₆-C₁₀- que es interrumpido y/o terminado en uno o ambos extremos mediante uno o más de uno -O-, -S-, -N-, -N=, -N(R₅), -S(O)-, -SO₂-, -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-, -C(O)O-, -OCO-, -



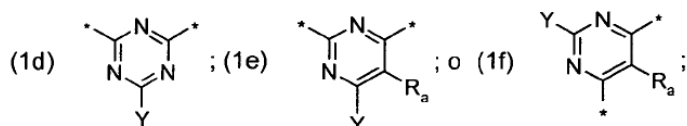
CON(R₁)-, -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-, -C(S)R₁- o



o un radical bivalente (heterocíclico) aromático o no aromático, fusionado o no fusionado, saturado o no saturado, opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente por lo menos un heteroátomo; un radical bivalente aromático o no aromático, fusionado o no fusionado, saturado o no saturado que comprende por lo menos un heteroátomo, que se sustituye opcionalmente por alquilo C₁-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, alquenilo C₂-C₁₂, arilo C₅-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₁₀, alquilo C₁-C₁₀(arileno C₅-C₁₀), hidroxilo o halógeno; el enlace directo; o un radical bivalente de la fórmula (1c) -(T)_t(Z)-, en donde

T es -alquilenilo C₁-C₁₂; -alquenilenilo C₂-C₁₂; -C(O)-; -(CH₂CH₂-O)₁₋₅; -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅; -C(O)O-; -OC(O)-; -N(R₃)-; -CON(R₃)-; -(R₃)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)₂-; -S(O)₂N(R₃)-; o -N⁺(R₃)(R₄)-;

Z es un biradical de la fórmula



R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ independientemente uno del otro son hidrógeno; sustituido o no sustituido, de cadena recta o ramificada, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido alquilo C₁-C₁₄; alcoxi C₁-C₁₄; alquenilo C₂-C₁₄; alquilamino C₁-C₆; arilo C₆-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₀; o alquilo C₅-C₁₀(arilo C₅-C₁₀);

R_a es hidrógeno; alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; alquilamino C₁-C₆; ariloxi C₆-C₁₀; arilamino C₆-C₁₀; SO₂R₃; cloro; o flúor;

Y es R_a; Y₁^{a+}; o Y₁^{b+};

a y b independientemente uno del otro son 1, 2 o 3;

t es 0 o 1;

Y₁ e Y₂ independientemente uno del otro are a residuo de un tinte orgánico; o hidrógeno; en donde por lo menos uno de Y₁ y Y₂ es un residuo de un tinte orgánico;

An₁ y An₂, independientemente uno del otro son un anión;

a y b independientemente uno del otro son un número de 1 a 3;

m es un número de 0 a 5000;

n es un número de 0 a 5000; y

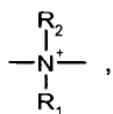
p es un número de 1 a 5000;

en donde la suma de m + n + p ≥ 3.

Se prefieren tintes de las fórmulas (1a) o (1 b), en donde

A y B, independientemente uno del otro representan una estructura de polímero seleccionada de un ácido amino carboxílico sintético o natural;

X₁ y X₂ independientemente uno del otro son un grupo ligador seleccionado de -alquilenilo C₁-C₃₀- y -alquenilenilo C₂-C₁₂-, que es interrumpido y/o terminado en uno o ambos extremos mediante uno o más de uno -S-, -N-, -N=, -N(R₅)-, -S(O)-, -SO₂-, -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-, -C(O)O-, -OCO-,



-CON(R₁)-, -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-, -C(S)R₁-; o un radical bivalente (heterocíclico) aromático o no aromático, fusionado o no fusionado, saturado o no saturado, opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente por lo menos un heteroátomo; un radical bivalente aromático o no aromático, fusionado o no fusionado, saturado o no

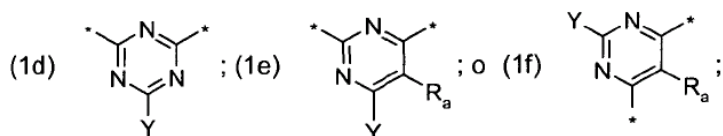
saturado que comprende por lo menos un heteroátomo, que se sustituye opcionalmente por alquilo C₁-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₅-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₁₀, alquilo C₁-C₁₀(arileno C₅-C₁₀), hidroxilo o halógeno; el enlace directo; o un radical bivalente de la fórmula

(1 c) $-(T)_t(Z)-$,

5 en donde

T es -alqueno C₁-C₁₂; -alqueno C₂-C₁₂; -C(O)-; -(CH₂CH₂-O)₁₋₅; -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅; -C(O) O-; -OC(O)-; -N(R₃)-; -CON(R₃)-; -(R₃)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)₂-; -S(O)₂N(R₃)-; o -N⁺(R₃)(R₄)-;

Z es un biradical de la fórmula



10 R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ independientemente uno del otro son hidrógeno; sustituido o no sustituido, de cadena recta o ramificada, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido alquilo C₁-C₁₄; alcoxi C₁-C₁₄; alqueno C₂-C₁₄; alquilamino C₁-C₆; arilo C₆-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₀; o alquilo C₅-C₁₀(arilo C₅-C₁₀);

R_a es hidrógeno; alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; alquilamino C₁-C₆; ariloxi C₆-C₁₀; arilamino C₆-C₁₀; SO₂R₃; cloro; o flúor;

15 Y es R_a; Y₁^{a+}; o Y₁^{b+};

a y b independientemente uno del otro son 1, 2 o 3;

t es 0 o 1;

Y₁ e Y₂ independientemente uno del otro son un residuo de un tinte orgánico; o hidrógeno; en donde por lo menos uno de Y₁ y Y₂ es un residuo de un tinte orgánico;

20 An₁ y An₂, independientemente uno del otro son un anión;

a y b independientemente uno del otro son un número de 1 a 3;

m es un número de 0 a 5000;

n es un número de 0 a 5000; y

p es un número de 1 a 5000;

25 en donde la suma de m + n + p ≥ 3.

alquilo C₁-C₁₄ es por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2'-dimetilpropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-hexilo, n-octilo, 1,1',3,3'-tetrametilbutilo o 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tredecilo o tetradecilo.

30 alqueno C₂-C₁₄ es por ejemplo alilo, metalilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metil-but-2-enilo, n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, iso-dodecenilo, n-dodec-2-enilo o n-octadec-4-enilo.

arilo C₆-C₁₀ es por ejemplo fenilo o naftilo.

35 alqueno C₁-C₃₀ es por ejemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-tetrametileno, sec-tetrametileno, tert-tetrametileno, n-pentametileno, 2-pentametileno 3-pentametileno, 2,2'-dimetilpropileno, ciclopentametileno, ciclohexametileno, n-hexametileno, n-octametileno, 1,1',3,3'-tetrametiltetrametileno, 2-etilhexametileno, nonametileno, decametileno, tridecametileno, tetradecametileno, pentadecametileno, hexadecametileno, heptadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno o eicosametileno.

"Anión" denota, por ejemplo, un anión orgánico o inorgánico, tal como haluro, preferiblemente cloruro y fluoruro, sulfato, hidrógeno sulfato, fosfato, tetrafluoruro de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato o alquilsulfato C_1-C_8 , especialmente metil sulfato o etil sulfato; anión también denota lactato, formato, acetato, propionato o un anión complejo, tal como la sal doble de cloruro de zinc.

5 En las fórmulas (1 a) y (1 b) preferiblemente

Y_1 e Y_2 independientemente uno del otro se seleccionan del grupo de tintes de antraquinona, acridina, azo, azametina, hidrazometina, trifenilmetano, benzodifuranono, coumarina, dicetopirrolpirrol, dioxazina, difenilmetano, formazano, indigoid indofenol, naftalimida, naftoquinona, nitroarilo, merocianina, metina, oxazina, perinona, perileno, pirenequinona, ftalocianina, fenazina, quinonaimina, quinacridona, quinoftalona, estilro, estilbeno, xanteno, tiazina y tioxanteno.

Más preferiblemente, Y_1 y Y_2 independientemente uno del otro se seleccionan de tintes de azo, azometina, hidrazometina, antraquinona, merocianina, metina, oxazina y estilro.

Más preferiblemente Y_1 y Y_2 tienen el mismo significado.

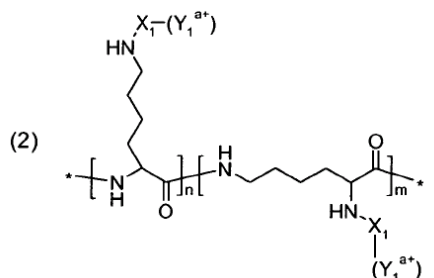
Preferiblemente en las fórmulas (1 a) y (1 b) la estructura de polímero (A y B) y el residuo de un tinte orgánico (Y_1 y Y_2) tienen un grupo funcional seleccionado del grupo electrófilo seleccionado de haluro, tosilato, mesilato, metoxi, ácido carboxílico, ácido carboxílico cloruro, cloruro de sulfonilo, epóxidos, anhídrido; o un grupo nucleófilo seleccionado de amina, guanidina, hidroxilo y tiol.

Incluso más se prefieren tintes de fórmulas (1a) y (1b), en donde la estructura de polímero (A y B) se selecciona de histidina, arginina, cisteína, glutamina, ácido glutámico, lisina, asparagina, serina, tirosina, treonina, triptofano y prolina.

Las estructuras de polímero más preferidas son polilisina, ácido poliaspártico, ácido poliglutámico y poliasparagina.

Preferiblemente el peso molecular del tinte polimérico es de 400 a 50000.

Más preferiblemente son polilisinas modificadas con una unidad estructural de tinte $X_1-(Y_1^{a+})$ en la posición α y/o ϵ , que corresponde por ejemplo a la fórmula en donde



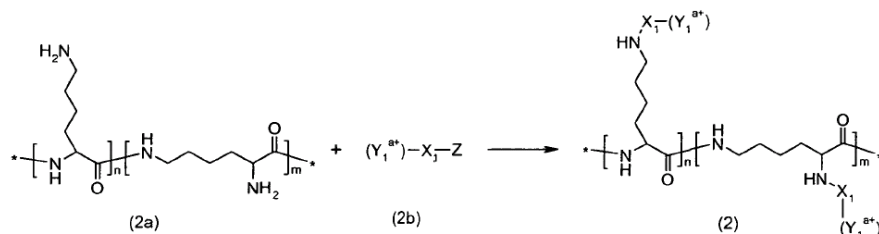
X_1 , Y_1 , m , n y a se definen como en las fórmulas (1a) y (1b).

También es posible que algunas funcionalidades amino de la estructura polimérica también puede permanecer sin reaccionar.

El tinte polimérico de la fórmula (2) se obtiene mediante

1. Síntesis de una polilisina de lisina y

2. Reacción de esa polilisina con un tinte de la fórmula $(Y_1^{a+})-X_1-Z$. Y_1 . Z es un grupo saliente reactivo tal como un haluro, metoxi, tosilato:



La reacción se puede llevar a cabo en solventes como agua, alcoholes, como metanol, etanol, 2-propanol o butanol; nitrilos, como acetonitrilo o propionitrilo; amidas, como dimetilformamidas, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona; hidrocarburos clorados como cloroformo, clorobenceno o tricloroetileno; o otros solventes como dimetilsulfóxido.

- 5 Habitualmente, la temperatura está en el rango de 0 a 200° C, preferiblemente 20 a 110° C durante la mezcla de los compuestos de partida.

El tiempo de reacción es dependiente de manera general de la reactividad de los compuestos de partida, en la temperatura de reacción seleccionada y en la conversión deseada. El tiempo de reacción seleccionado está usualmente en el rango de tres horas a siete días.

- 10 La presión de reacción seleccionada está de manera general en el rango de 0.1 a 10 bar especialmente de 0.2 a 3.0 bar y es más especialmente presión atmosférica.

- Puede ser deseable para conducir la reacción de los compuestos en la presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados son por ejemplo un metal alcalino o de transición de óxido alquilo C₁-C₆, tal como óxido alquilo C₁-C₆ de sodio, potasio o litio, preferiblemente metóxido de sodio, metóxido de potasio o metóxido de litio, o etóxido de sodio, etóxido de potasio o etóxido de litio; o amina terciaria o secundaria, tal como chinuclidina, piperidina, N-metilpiperidina, piridina, trimetilamina, dimetilamina, dietilamina, trietilamina, trioctilamina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octan, chinuclidina, N-metilpiperidina; o acetato de metal alcalino, por ejemplo tal como acetato de sodio, acetato de potasio, o acetato de litio.
- 15

- 20 La relación molar del tinte de la fórmula (2a) al monómero polilisina se selecciona de manera general en el rango de 0.1:1 a 3:1, especialmente en el rango de 0.1:1 a 1.5:1.

El producto preparado de acuerdo con el proceso de la presente invención se puede trabajar e aislar en forma ventajosa, y si se desea se purifica.

Habitualmente, el trabajo inicia al reducir la temperatura de la mezcla de reacción en el rango de 5 a 80° C, especialmente en el rango de 20 a 50° C.

- 25 Puede ser ventajoso reducir la temperatura lentamente, durante un periodo de varias horas.

En general, el producto de reacción usualmente se filtra y luego se lava con agua, con un solvente o con una solución de sal y posteriormente se seca.

La filtración se lleva a cabo normalmente en equipo de filtrado estándar, por ejemplo embudos Büchner, prensas de filtro, filtros de succión presurizados, preferiblemente in vacuo.

- 30 La temperatura para el secado es dependiente de la presión aplicada. El secado se lleva a cabo usualmente in vacuo a 50-200 mbar. El secado se lleva a cabo usualmente a una temperatura en el rango de 40 a 90° C.

Ventajosamente el producto se purifica mediante recristalización después de aislamiento. Los solventes orgánicos y las mezclas de solvente son adecuadas para la recristalización.

- 35 Los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) de acuerdo con la presente invención son adecuados para el secado materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nylon, y preferiblemente cabello humano que incluyen cabellos corporales como cejas, pestañas, vello púbico, de pecho, axila y barba. También se puede colorear el pelo de animales con los tintes de cabello de la invención.

Los tintes obtenidos se distinguen por su profundidad de tono y sus buenas propiedades de sujeción al lavado, tal como, por ejemplo, sujeción a la luz, champú y fricción.

De manera general, los agentes de tintura para cabello sobre una base sintética se pueden clasificar en tres grupos:

- agentes de tinción temporales
- agentes de tinción semipermanentes, y
- agentes de tinción permanentes.

5 La multiplicidad de tonos de los tintes se puede aumentar mediante combinación con otros tintes.

Por lo tanto los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) de la presente invención se pueden combinar con tintes de la misma u otra clase de tintes, especialmente con tintes directos, tintes de oxidación; combinaciones precursoras de tinte de un compuesto acoplador así como también un compuesto diazotizado, o un compuesto diazotizado cubierto; y/o tintes reactivos catiónicos.

10 Los tintes directos son de origen natural o se pueden preparar sintéticamente. Estos son no cargados, catiónicos o aniónicos, tal como tintes ácidos.

Los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) se pueden utilizar en combinación con por lo menos un único tinte directo diferente de los tintes de la fórmula (1 a) y (1b).

15 Ejemplos de tintes directos se describen en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, p. 248-250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por The European Commission, obtainable in diskette form from the Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

20 Los tintes directos más preferidos que son útiles para combinación con por lo menos un único tinte de la fórmula (1a) y (1 b), especialmente para tinción semi permanente, son:

2-amino-3-nitrofenol, 2-amino-4-hidroxietilamino-anisol sulfato, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5- nitro-N-hidroxietileno-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxietil-picrámico, 2,6-diamino-3-((piridina-3il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanol, 3-metilamino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenileneamina-2'- carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetrahidroquinoxal., clorhidrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxietilamino-2-nitrobenceno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxietilaminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxipropilamina-3-nitrofenol, hidroxiantrilaminopropilmetil morfolino metosulfato, 4-nitrofenil- aminoetilurea, 6-nitro-p-toluidina, Acid Blue 62, Acid Blue 9, Acid Red 35, Acid Red 87 (Eosin), Acid Violet 43, Acid Yellow 1, Basic Blue 3, Basic Blue 6, Basic Blue 7, Basic Blue 9, Basic Blue 12, Basic Blue 26, Basic Blue 99, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Red 2, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Yellow 9, Disperse Blue 3, Disperse Orange 3, Disperse Red 17, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Fast Green FCF, HC Blue 2, HC Blue 7, HC Blue 8, HC Blue 12, HC Orange 1, HC Orange 2, HC Red 1, HC Red 10-11, HC Red 13, HC Red 16, HC Red 3, HC Red BN, HC Red 7, HC Violet 1, HC Violet 2, HC Yellow 2, HC Yellow 5, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 7, HC Yellow 9, HC Yellow 12, HC Red 8, hidroxietil-2-nitrop- toluidina, N,N-Bis-(2-Hidroxietil)-2-nitro-p-fenilenodiamina, HC Violet BS, Ácido Picrámico, Solvente Green 7.

35 Los tintes poliméricos para cabello de la invención no requieren ninguna adición de un agente oxidante para realizar su efecto de tinción. Este hecho puede reducir posiblemente el daño del cabello. Además de muchas de las desventajas documentadas o percibidas de los tintes para caldeo oxidantes actuales como su irritación de la piel, sensibilización de la piel y propiedades alérgicas se puede evitar mediante el uso de los tintes para cabello de la invención. También, los tintes para cabello de la invención son más fáciles de aplicar y de utilizar en formulaciones que los tintes para cabello oxidativos debido a que no ocurre reacción química luego de aplicación en la cabeza. Especialmente es ventajoso el hecho, que el tiempo de tinción es significativamente más corto (ca. 5-10 min) que la tinción utilizando tintes oxidativos.

45 Adicionalmente, los tintes de la fórmula (1a) y (1b) se pueden combinar con por lo menos un tinte azo catiónico, por ejemplo los compuestos descritos en el documento GB-A-2 319 776 así como también los tintes oxazina descritos en el documento DE-A-299 12 327 y mezclas de los mismos con los otros tintes directos mencionados allí.

Los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) también se pueden combinar con tintes ácidos, por ejemplo los tintes que se conocen de los nombres internacionales (índice de Color), o nombres comerciales.

Los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) también se pueden combinar con tintes no cargados.

Adicionalmente, también se pueden utilizar tintes de la fórmula formula (1 a) y (1 b) en combinación con sistemas de tinte de oxidación.

Los tintes de oxidación, que, en el estado inicial, no son tintes pero los precursores de tinte se clasifican de acuerdo con sus propiedades químicas en compuestos desarrolladores y acopladores.

5 Los tintes de oxidación adecuados se describen por ejemplo en el documento

- DE 19 959 479, especialmente en col 2, l. 6 a col 3, l. 11;

- "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 8, en p. 264 - 267 (tintes de oxidación);

10 Los compuestos desarrolladores preferidos son por ejemplo aminas aromáticas primarias, que se sustituyen en la posición para u orto con un residuo hidroxil- o amino sustituido o no sustituido, o derivados diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados 4-aminopirazol, derivados 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, o aldehídos insaturados como se describe en el documento DE 19 717 224, especialmente en p. 2, l. 50 a l. 66 y en p. 3 l. 8 a l. 12, o los compuestos de desarrollador catiónico como se describe en el documento WO 00/43367, especialmente en p., 2 l. 27 to p. 8, l. 24, en particular en p. 9, l. 22 a p. 11, l. 6.

15 Adicionalmente, se pueden utilizar compuestos desarrolladores en su forma de sal de adición ácida fisiológica compatible, tal como clorhidrato o sulfato. Los compuestos desarrolladores, que tienen radicales OH aromáticos también son adecuados en su forma de sal junto con una base, tal como metalfenolatos alcalinos.

Los compuestos desarrolladores preferidos se describen en el documento DE 19959479, p. 2, l. 8 - 29.

20 Los compuestos desarrolladores más preferidos son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m- o-aminofenol, sulfato de N,Nbis-(2-hidroxietil)-p-fenilenodiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol, hidroxietil-3,4-metilenodioxianil, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, clorhidrato de hidroxipropil-bis-(Nhidroxietil- p-fenilenodiamina), sulfato de hidroxietil-p-fenilenediamina, 4-amino-3-metilfenol, 4-metilaminofenol sulfato, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H- pirazol, 4-amino-mcresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxil-4,5,6-triaminopirimidina o 4-hidroxil-2,5,6-triaminopirimidina sulfato.

25 Los compuestos acopladores preferidos son derivados m-fenilendiamina, naftol, resorcina y derivados resorcina, derivados pirazolona y m-aminofenol, y más preferiblemente los compuestos acopladores descritos en el documento DE 19959479, p.1, l. 33 a p. 3, l. 11.

30 Adicionalmente, los compuestos auto-oxidables se pueden utilizar en combinación con los tintes de la fórmula formula (1a) y (1b).

Los tintes de la fórmula formula (1a) y (1b) también se pueden utilizar en combinación con tintes que ocurren en forma natural.

Adicionalmente, los tintes de la fórmula formula (1 a) y (1 b) también se pueden utilizar en combinación con compuestos diazotizados cubiertos.

35 Los compuestos diazotizados adecuados son por ejemplo los compuestos de las fórmulas (1) - (4) en el documento WO 2004/019897 (indicadores de puente 1 y 2) y los componentes de acoplamiento solubles en agua correspondientes (I) -(IV) como se describe en la misma referencia en p. 3 a 5.

40 Adicionalmente, los tintes de la presente invención también se pueden combinar con tintes que se preparan mediante la reacción de un compuesto carbonilo reactivo y un compuesto ácido CH como se describe en el documento DE 10 2006 062 435 A1, WO 00038638, DE 10241076 y WO 05120445;

- con tintes tiadiazol como se describe en los documentos DE 10 2006 036898 y DE 10 2005 055496,

- con tintes de azufre estilbénico fluorescente como se describe en por ejemplo los documentos WO 07110532, WO 07110542,

- con tintes tetraazapentametina como se describe en los documentos WO 07071684 y WO 07071686,

- con tintes catiónicos diméricos como se describe en los documentos FR 2879195, FR 2879127, FR 2879190, FR 2879196, FR 2879197, FR 2879198, FR 2879199, FR 2879200, FR 2879928, FR 2879929, WO 06063869,

- con tintes azo y estirilo como se describe en el documento EP 0850636,

- con tintes aniónicos poliméricos como se describe en el documento FR 2882929,

5 - con tintes disulfuro como se describe en los documentos WO 0597051, EP 1647580, WO 06136617,

- con tintes tiol como se describe en los documentos WO 07025889, WO 07039527, y

- con polímeros conductores como se describe en los documentos US 20050050650, US 7217295

10 La presente invención también se relaciona con formulaciones, que se utilizan para el secado de materiales orgánicos, preferiblemente fibras que contienen queratina, y más preferiblemente cabello humano, que comprende por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) y (1b).

Preferiblemente los tintes de la fórmula formula (1a) y (1 b) se incorporan en la composición para tratar material orgánico, preferiblemente para el secado en cantidades de 0.001 - 5% en peso (indicado aquí adelante únicamente mediante "%"), particularmente 0.005 - 4%, más particularmente 0.1 - 3%, con base en el peso total de la composición.

15 Las composiciones de tinción de la presente invención se aplican en el cabello en un rango de temperatura de 10 a 200, preferiblemente 18 a 80, y más preferiblemente de 20 a 40° C.

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

20 Las formas técnicas son por ejemplo una solución, especialmente una solución alcohólica acuosa o acuosa espesa, una crema, espuma, champú, polvo, gel, o emulsión.

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

25 Las formas preferidas de las formulaciones son composiciones listas para uso o dispositivos de tinción de múltiples compartimientos o 'equipos' o cualquiera de los sistemas de empaque de múltiples compartimientos con compartimientos como se describe por ejemplo en el documento US 6,190,421, col 2, l. 16 a 31.

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

30 Las formulaciones cosméticas para cuidado del cabello adecuadas son preparaciones para el tratamiento del cabello, por ejemplo preparaciones para lavado del cabello en la forma de champú y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones pre-tratamiento o productos sin enjuague tal como rociadores, cremas, geles, lociones, mousses y aceites, tónicos para el cabello, cremas para peinar, geles para peinar, pomadas, enjuague para cabello, paquetes de tratamiento, tratamiento intensivo del cabello, preparaciones de estructuración de cabello, por ejemplo preparaciones para cabello ondulado para ondas permanentes (ondas en calor, ondas suaves, ondas en frío), preparaciones para alisar el cabello, preparaciones liquidas de fijado para el cabello, espumas para cabello, rociadores de cabello, decolorantes, por ejemplo soluciones con peróxido de hidrógeno, champús aclaradores, cremas decolorantes, polvos decolorantes, pastas y aceites decolorantes, colorantes para cabello temporales, semi-permanentes o permanentes, preparaciones que contienen tintes auto-oxidantes, o colorantes naturales para cabello, tales como henna o camomila.

40 Para uso sobre el cabello humano, las composiciones de tinción de la presente invención usualmente se pueden incorporar en un portador cosmético acuoso. Los portadores cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo emulsiones W/O, O/W, O/W/O, W/O/W o PIT y todos los tipos de microemulsiones, cremas, rociadores, emulsiones, geles, polvos y también soluciones de espuma que contienen tensoactivo, por ejemplo champús u otras preparaciones, que son adecuadas para uso en fibras que contienen queratina. Dichas formas de uso se describen en detalle en Research Disclosure 42448 (Agosto 1999). Si es necesario, es posible incorporar las composiciones de tinción en portadores anhidros, como se describe, por ejemplo, en el documento US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. Las composiciones de tinción de acuerdo con la invención también son excelentemente adecuadas para el método de tinción descrito en el documento DE-A-3 829 870 utilizando un peine para tinción o una brocha para tinción.

Los constituyentes del portador acuoso están presentes en las composiciones de tinción de la presente invención en las cantidades habituales; por ejemplo pueden estar presentes emulsificantes en las composiciones de tinción en concentraciones de 0.5 a 30 % en peso y espesantes en concentraciones de 0.1 a 25 % en peso de la composición de tinción total.

- 5 Los portadores adicionales para composiciones de secado por ejemplo se describen en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente en p. 243, l. 1 a p. 244, l. 12.

10 Si los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) se utilizan con tintes de oxidación y/o las sales de adición de los mismos con un ácido, estos se pueden almacenar en forma separada o juntos. Preferiblemente los tintes de oxidación y los tintes directos que no son estables para reducción o base se almacenan en forma separada.

Los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) se pueden almacenar en una preparación similar a pasta a líquido (acuoso o no acuoso) o en la forma de un polvo seco.

15 Cuando los tintes se almacenan en forma separada, los componentes reactivos se mezclan íntimamente con otro directamente antes de uso. En el caso de almacenamiento seco, una cantidad definida de agua caliente (de 50 a 80° C) se agrega usualmente y una mezcla homogénea preparada antes de uso.

Las composiciones de tinción de acuerdo con la invención pueden comprender cualesquier ingredientes activos, aditivos o adyuvantes conocidos para dichas preparaciones, como tensoactivos, solventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos, espesantes y estabilizantes de luz.

20 Los siguientes adyuvantes se utilizan preferiblemente en composiciones de tinción para cabello de la presente invención: no iónicos polímeros, polímeros catiónicos, copolímeros de acrilamida / cloruro dimetildialilamonio, copolímeros de dietil-sulfato- dimetilaminoetil metacrilato cuaternizado/povidona, copolímeros de povidona/ metocloruro de imidazolinio;- alcohol polivinílico cuaternizado, polímeros amfotéricos y bipolares, polímeros aniónicos, espesantes, agentes de estructuración, compuestos acondicionadores de cabello, hidrolisados de proteína, aceites de perfume, dimetil iso-sorbitol y ciclodextrinas, solubilizantes, ingredientes activos anti-caspa, 25 sustancias para ajustar el valor de pH, pantenol, ácido patonténico, alantoína, ácidos pirrolidona carboxílicos y sales de los mismos, extractos de plantas y vitaminas, colesterol; -estabilizadores de luz y absorbentes UV, reguladores de consistencia, ceras y grasas, alcanolamidas grasas, polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50 000, agentes complejantes, sustancias de penetración e hinchamiento, opacificantes, agentes 30 perilizantes, propulsores, polímeros que contienen azúcar, sales de amonio cuaternarios y agentes que inhiben bacterias.

Las composiciones de tinción de acuerdo con la presente invención de manera general comprenden por lo menos un tensoactivo. Los tensoactivos adecuados son bipolares o amfotéricos, o más preferiblemente tensoactivos aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.

Una realización adicional de la presente invención se relaciona con la tinción de fibras que contienen queratina.

35 Los procesos comprenden

(a) tratar la fibra que contiene queratina con por lo menos un tinte de la fórmula (1a) y (1b) y

(b) que deja la fibra reposar y luego enjuagar la fibra.

40 Los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) son adecuados para tinción sobre todo el cabello, es decir cuando la tinción del cabello en una primera ocasión, y también para volver a tinturar posteriormente, o tinción de bloques o partes del cabello.

Los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) se aplican sobre el cabello por ejemplo mediante masaje con la mano, un peine, una brocha, o una botella que se combina con un peine o una boquilla.

En los procesos para el secado de acuerdo con la invención, si o no se lleva a cabo la tinción en la presencia de un tinte adicional dependerá del tono de color que se va a obtener.

45 Se prefiere adicionalmente un proceso para el secado fibras que contienen queratina que comprende tratar la fibra que contiene queratina con por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b), una base y un agente oxidante.

Una realización preferida para el secado fibras que contienen queratina, en particular cabello humano, con un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b) y un agente oxidante, comprende

a1) tratar la fibra que contiene queratina con el agente oxidante, que contiene opcionalmente por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b),

5 b1) tratar la fibra que contiene queratina con una composición libre de agente oxidante, que contiene opcionalmente por lo menos un tinte de la fórmula (1a) y (1 b); o alternativamente

a2) tratar la fibra que contiene queratina con una composición libre de agente oxidante, que contiene opcionalmente por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b);

10 b2) tratar la fibra que contiene queratina con un agente oxidante, que contiene opcionalmente por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b),

con la condición que por lo menos en una de las etapas de proceso a1), a2), b1) o b2) está presente un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b).

En general, la composición que contiene el agente oxidante se deja en la fibra durante 0 a 45 minutos, en particular durante 15 a 30 minutos a 15 a 45° C.

15 La composición libre de agente oxidante usualmente comprende habitualmente adyuvantes y aditivos. Se prefieren aquellos, que se describen en la Solicitud de Patente Alemana, en col 3, l. 17 a l. 41.

En general, el tinte de la fórmula (1a) y (1b) y la composición libre de agente oxidante se dejan en la fibra durante 5 a 45 minutos, en particular durante 10 a 25 minutos a 15 a 50° C.

20 Una realización preferida del proceso es lavar el cabello después de tinción con un champú y/o un ácido débil, tal como ácido cítrico o ácido tartrato.

Los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) que son estables para reducción se pueden almacenar junto con las composiciones libres de agente oxidante y se pueden aplicar como una composición única.

Ventajosamente las composiciones que comprenden un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b) que no son estables para reducción se preparan con la composición libre de agente oxidante justo antes del proceso de tinción.

25 En una realización adicional, el tinte de la fórmula (1a) y (1b) y la composición libre de agente oxidante se puede aplicar simultáneamente o en sucesión.

Habitualmente, la composición que contiene el agente oxidante se aplica inclusivamente en una cantidad suficiente relacionada con la cantidad de cabello, usualmente en cantidades de 30 a 200 g.

30 Los agentes oxidantes son por ejemplo soluciones de persulfato o peróxido de hidrógeno diluidas, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, peróxidos de metal alcalinotérreos, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melamina, o fijaciones de bromato de metal alcalino también son aplicables si se utiliza un polvo de formación de tono sobre la base de un tinte para cabello semi-permanente, directo.

Los agentes oxidantes preferidos adicionales son

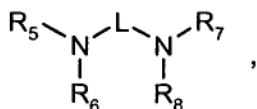
35 - agente oxidantes para lograr coloración aclarada, como se describe en el documento WO 97/20545, especialmente p. 9, l. 5 a 9,

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

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

Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones de tinción de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0.01 % a 6 %, especialmente de 0.01 % a 3 %, con base en la composición de tinción total.

- 5 En general, la tinción con un agente oxidante se lleva a cabo en la presencia de una base, por ejemplo amoníaco, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalinotérreo (potasio o litio), alcanolaminas, tales como mono-, di- o trietanolamina, hidróxidos de metal alcalino (sodio), hidróxidos de metal alcalinotérreo o compuestos de la fórmula



en donde

- 10 L es un residuo de propileno, que se puede sustituir con OH o alquilo C₁-C₄; y

R₅, R₆, R₇ y R₈ independientemente o dependientemente uno del otro son hidrógeno; alquilo C₁-C₄; o hidroxi-(C₁-C₄)alquilo.

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

- 15 Un método preferido para aplicar los tintes de la fórmula (1a) y (1b) que comprenden formulaciones en la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello es al utilizar un dispositivo de tinción de múltiples compartimientos o "equipo" o cualquier otro sistema de empaque de múltiples compartimientos, como se describe por ejemplo en el documento WO 97/20545 en p. 4, l. 19 a l. 27.

- 20 De manera general el cabello se enjuaga después de tratamiento con la solución de tinción y/o solución de ondas permanentes.

Una realización preferida adicional de la presente invención se relaciona con un método para tinción de cabello con tintes oxidantes, que comprende

- 25 a. mezclar por lo menos un tinte de la fórmula (1a) y (1b) y opcionalmente por lo menos un compuesto acoplador y por lo menos un compuesto desarrollador, y un agente oxidante, que contiene opcionalmente por lo menos un tinte adicional, y

b. poner en contacto las fibras que contienen queratina con la mezcla como se prepara en la etapa a.

Para ajustar el valor de pH son adecuados los ácidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo se describe en el documento DE 199 59 479, col 3, l. 46 a l. 53.

- 30 Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso para tinción de fibras que contienen queratina de los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) con compuestos auto-oxidables y opcionalmente tintes adicionales.

El proceso comprende

a. mezclar por lo menos un compuesto auto-oxidable y por lo menos un compuesto desarrollador y por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b) y opcionalmente tintes adicionales, y

b. tratar la fibra que contiene queratina con la mezcla preparada en la etapa a.

- 35 Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso para el secado de fibras que contienen queratina con los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) y compuestos diazotizados cubiertos, que comprenden,

- 40 a. tratar las fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con por lo menos un compuesto diazotizado cubiertos y un compuesto acoplador, y opcionalmente un compuesto desarrollador y opcionalmente un agente oxidante, y opcionalmente en la presencia de un tinte adicional, y opcionalmente con por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b), y

b. ajustar el pH en el rango de 6 a 2 mediante tratamiento con un ácido, opcionalmente en la presencia de un tinte adicional, y opcionalmente por lo menos un tinte de la fórmula (1a) y (1 b), con la condición que por lo menos en una etapa a. o b. por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) y (1 b) está presente.

5 El compuesto diazotizado cubiertos y el compuesto acoplador y opcionalmente el agente oxidante y el compuesto desarrollador se puede aplicar en cualquier orden deseado sucesivamente o simultáneamente.

Preferiblemente, el compuesto diazotizado cubiertos y el compuesto acoplador se aplican simultáneamente, en una composición única.

"Condiciones alcalinas" denota un pH en el rango de 8 a 10, preferiblemente 9-10, especialmente 9.5-10, que se logran mediante la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, amoníaco o hidróxido de sodio.

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

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

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

Las composiciones de tinción alcalinas de la etapa a. y las composiciones de tinción ácidas de la etapa b. se dejan en la fibra durante 5 a 60 minutos a 15 a 45° C, en particular durante 5 a 45 minutos a 20 a 30° C.

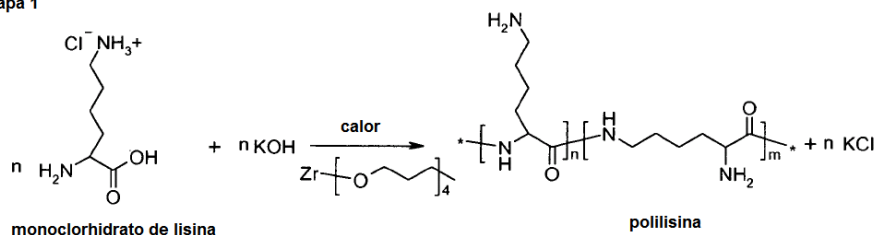
20 Adicionalmente, la presente invención se relaciona con un proceso para el secado fibras que contienen queratina con los tintes de la fórmula (1 a) y (1 b) y por lo menos un tinte ácido.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar los procesos para el secado sin limitar los procesos del mismos. A menos que se especifique de otra forma, las partes y porcentajes están relacionados en peso. Las cantidades de tinte especificadas se relacionan con el material que se tintura.

25 Ejemplos de preparación

Ejemplo A1:

Etapa 1



Método de preparación:

30 Una mezcla de L-lisina HCl (50g, 274mmol) y KOH (15.36g, 274mmol) se introduce en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos abierto equipado con un agitador mecánico. Se agrega 5mL de agua y la mezcla se agita hasta que tiene una consistencia similar a pulpa y posteriormente se calienta a 150° C. Cuando la mezcla se funde, Zr(OnBu)₄ (4 mL, 80 % en peso, 3 mol % con respecto al monómero de L-lisina) se agrega como catalizador y se mantiene durante 0.5h.

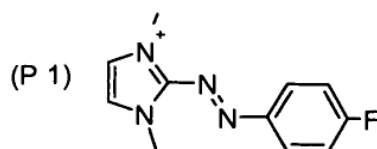
35 La mezcla luego se calienta hasta 180° C durante 3h.

El agua que se forma durante la polimerización se deja escapar del reactor abierto. El sólido marrón resultante se disuelve en agua.

Las impurezas insolubles se retiran mediante filtración y la solución acuosa se liofiliza para proporcionar el polímero (A1) como un sólido amarillo-marrón. Pm 2.68k; Mn 1,4k

¹H RMN (MeOD-d₆): δ [ppm] 4.3 (br, 1 H), 4.0 (br, 2H), 3.4-3 (br, 17H que incluyen MeOD), 2.8 (m, 9H), 2-1.1 (br, 111 H)

5 **Ejemplo A2:**



La síntesis del intermedio P1 se describe en IP.com Journal (2004), 4(9), 31.

10 Se hacen reaccionar 2.2g de la polilisina·KCl obtenida en el Ejemplo A1 con 0.255g del derivado de fluoruro P1 (1 mmol) en 5 ml de metanol a temperatura ambiente durante 2 días.

Después de reacción, las sales precipitadas se eliminan mediante filtración y la solución metanólica se evapora bajo vacío (1 mbar) para proporcionar 2.7g de la red polímero (A2).

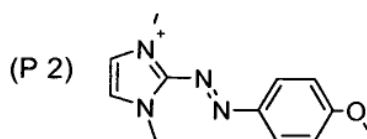
Ejemplo A3:

15 [0130 Se hacen reaccionar] 2.2g de la polilisina·KCl obtenida en el Ejemplo A1 con 0.637g del derivado de fluoruro P1 (2.5 mmol) en 5ml metanol a temperatura ambiente durante 7 días.

Después de reacción, las sales precipitadas se eliminan mediante filtración y la solución metanólica se evapora bajo vacío (1 mbar) para proporcionar 2.587g de la red polímero (A3).

¹H RMN (MeOD-d₆): δ[ppm] 8-7.8 (br, 1 H), 7.6-7.45 (br, 1 H), 6.95-6.75 (br, 1 H), 4.6-3.85 (br, 3.5H), 3.7-2.75 (br 17 H que incluyen solvente), 2.2-0.9 (br, 13H)

20 **Ejemplo A4:**

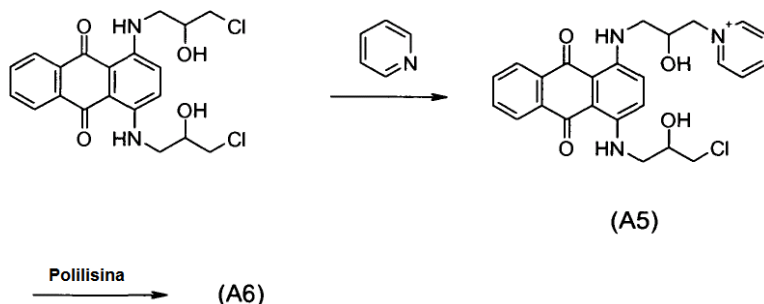


La síntesis del intermedio P2 se describe en el documento WO 2004/7083312.

Se hacen reaccionar 1.1g de la polilisina·KCl obtenida en el Ejemplo A1 con 0.133g del derivado metoxi P2 (0.5mmol) en 5ml de metanol a temperatura ambiente durante 2 días.

25 Después de reacción, las sales precipitadas se eliminan mediante filtración y la solución metanólica se evapora bajo vacío (1 mbar) para proporcionar 712mg de la red polímero (A4).

Ejemplos A5 y A6:

**Ejemplo A5:**

Una mezcla de 1.27g de 1,4-Bis[(3-cloro-2-hidroxipropil)amino]-9,10-antracenediona (30 mmol) preparada como se describe en J. Med. Chem 1992, vol.35, n°23, 4259-4263 en 12.7 ml de piridina y 12.7ml de tolueno se calientan a 100° C bajo atmósfera de nitrógeno durante 2 días. Después de enfriar la mezcla de reacción se evapora hasta seco y se recristaliza con una mezcla de dioxano y metanol (1/1). El sólido se filtra y se lava con dioxano.

Después de secado, se obtiene 1.08 g de un polvo azul oscuro (A5) produciendo 72%.

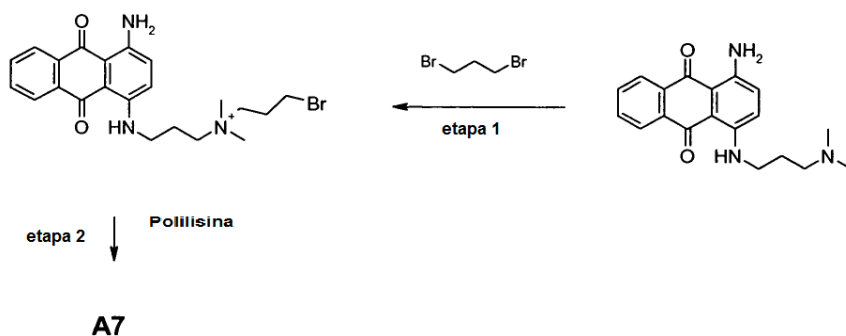
MS (ES+): m/z 465. 1H RMN (dmso-d6): δ[ppm] 10.95 (s, 1 H), 9.03 (d, 2H), 8.60 (t, 1 H), 8.25 (m, 2H), 8.20 (t, 2H), 7.8 (m, 2H), 7.6 (dd, 2H), 6.05-5.75, (br, 2H), 4.9 (d, 1 H), 4.5 (m, 1 H), 4.2 (br 1 H), 3.9 (br, 1 H), 3.8-3.4 (br, 6H)

Ejemplo A6:

Se solubilizan 441 mg de la poilisina KCl A1 (2 meq. NH₂) y 251 mg de (A5) (1 mmol) en 3ml de DMSO.

La mezcla de reacción se agita durante 16h a temperatura ambiente y 3 días a 100° C. Después de enfriamiento, la mezcla de reacción se precipita en 40ml de acetato de etilo. El sólido se filtra y se lava dos veces con acetato de etilo. Después de secado bajo vacío se obtiene 615mg de un polvo azul oscuro (A6).

1H RMN (MeOD-d6): δ[ppm] 9.05 (br, 2H), 8.65 (br, 1 H), 8.32 (br, 1 H), 8.15 (br, 3H), 7.8 (br, 2H), 7.75-7.5 (br, 2) 4.8-2.9 (br, que incluye MeOD), 2-1.3 (br 17H)

Ejemplos A7:**Ejemplo A8**

Etapa 1

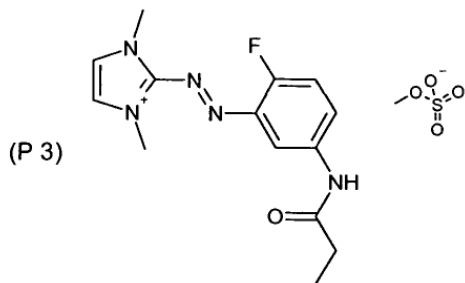
una solución de 2.37g 1-amino-4-(3-dimetilaminopropil)amino-antraquinona (preparada como se describe en el documento DE 2927520) y 7.5 ml de dibromopropano en 30 ml of cloroformo se agitan durante 16h a 60° C. Después de enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el producto se filtra y se seca bajo vacío a 30° C para producir 3.25g de un polvo azul (A7).

MS (ES⁺): m/z 444, 446. UV/VIS (metanol): λ_{max} 603 nm. ¹H RMN (dmsó-d₆): δ [ppm] 10.84 (t, H), 8.45 (br, 2H) 8.24 (m, 2H) 7.82 (m, 2H), 7.50 (d, 2H), 7.37 (d, 2H), 3.59 (m, 2H), 3.52 (m, 2H), 3.43 (m, 4H), 3.10 (s, 6H), 2.30 (m, 2H), 2.10 (m, 2H).

Etapa 2

- 5 Se solubilizan 552 mg de la polilisina KCl A1 (2.5 meq. NH₂) y 525 mg del compuesto preparado en la etapa 1 (A7) (1 mmol) en una mezcla de 2 ml de metanol y 3 ml de acetonitrilo a 70° C. La mezcla de reacción se agita durante 3 días a 70° C. Después de enfriamiento, la mezcla de reacción se precipita en 30 ml de acetato de etilo. El sólido se filtra y se lava dos veces con acetato de etilo. Después de secado bajo vacío se obtienen 306mg de un polvo azul oscuro (A8).
- 10 ¹H NMR (dmsó-d₆): δ [ppm] 10.9 (br, 1H), 8.5-7.8 (br, 4H), 7.65 (br, 2H), 7.35 (br, 1H), 7.2 (br, 1 H), 3.8-2.7 (br, 43H), 2.7-2.5 (br, 2H), 2.1-1 (br, 20H)

Ejemplo A9:



La síntesis del bloque de construcción de fluoro (P3) se describe en la patente WO2006136617.

- 15 Se solubilizan 552 mg de la polilisina KCl A1 (2.5 meq. NH₂) y 521 mg de B (1 mmol) en 5 ml de metanol y se agita durante 5 días a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se precipita en 40 ml de acetato de etilo, el sólido se filtra y se lava dos veces con acetato de etilo. Después de secado bajo vacío se obtienen 578mg de un polvo azul oscuro (A9).

¹H RMN (MeOD-d₆): δ [ppm] 8.56.8 br, 4.4-3.5 br; 3.-0.9 br B.

20 B. Ejemplo de Aplicación

Muestras de cabello

Para los ejemplos de aplicación se han utilizado los siguientes tipos de cabello:

- 1 mechón de cabello rubio (Cabello Blanco VIRGEN de IMHAIR Ltd., por medio de G. Verga 8, 90134 Palermo (Italia)),
- 25 - 1 mechón de cabello rubio medio (cabello natural UNA-Europ., Color rubio medio de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Alemania),
- 1 mechón de cabello decolorado (cabello natural UNA-Europ., Color de cabello decolorado blanco de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Alemania).

Solución Colorante:

- 30 Se disuelven 0.2 o 1% p/p de uno de los tintes descritos en los ejemplos A1 a A5 en una solución Plantaren (10 % p/p de Plantacare 200UP (ID: 185971.5) en agua; el pH se ajusta a 9.5 con 50% de solución de ácido cítrico o solución de monoetanolamina).

Los mechones de cabello se secan de acuerdo con el siguiente procedimiento: La solución de color se aplica directamente al cabello seco, se incuban durante 20 min. a temperatura ambiente, y luego se enjuagan bajo

aguapotable (temperatura del agua: 37° C +/- 1° C; índice de flujo del agua: 5-6 l/min.). Luego se presiona con una toalla de papel y se seca durante la noche a temperatura ambiente en una placa de vidrio.

- 5 Para la determinación de la rapidez de lavado se tinturan dos grupos de mechones de cabello bajo las mismas condiciones. Un grupo de los mechones de cabello tinturados se lava con un champú comercial (GOLDWELL definition Color & Highlights, champú acondicionador de color) utilizando aproximadamente 0.5g de champú para cada mechón de cabello bajo aguapotable (temperatura del agua: 37° C +/- 1° C; índice de flujo 5-6 l/min.).

Finalmente los mechones de cabello se enjuagan bajo agua potable, se presionan con una toalla de papel, se peinan y se secan con un secador de cabello o a temperatura ambiente. Este procedimiento se repite 10 veces.

- 10 Luego la pérdida de color del grupo de mechones de cabello lavados que se relaciona con el grupo de mechones de cabello no lavados se evalúa utilizando la Escala de Grises (de 1 a 5 con 5 que no cambia completamente) de acuerdo con: Pigmentos industriales orgánicos por Herbst&Hunger, 2nd ed., p. 61, Nr 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Änderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

Tabla 1: Resultados de coloración

Ejemplo	Tinte	% en peso de tinte en plantaren	Tipo de Cabello	Color	Intensidad	Brillo	Rapidez de lavado
B1	A2	0.1	rubio	rojo	moderada	bueno	4-5
			rubio medio	rojo	moderada	bueno	4-5
			decolorado	rojo	moderada	bueno	4-5
B2	A2	0.3	rubio	rojo	bueno	bueno	4-5
			rubio medio	rojo	bueno	bueno	4-5
			Decolorado	rojo	bueno	bueno	4
B3	A3	0.1	rubio	rojo	bueno	bueno	4-5
			rubio medio	rojo	bueno	bueno	4-5
			Decolorado	rojo	bueno	bueno	4-5
B4	A3	0.3	rubio	rojo	bueno	bueno	4-5
			rubio medio	rojo	bueno	bueno	4
			Decolorado	rojo	bueno	bueno	4-5
B5	A4	0.1	rubio	rojo	bueno	bueno	4-5
			rubio medio	rojo	bueno	bueno	4
			Decolorado	rojo	bueno	bueno	4-5
B6	A6	0.1	rubio	azul	bueno	bueno	4

ES 2 435 592 T3

(continuación)

Ejemplo	Tinte	% en peso de tinte en plantaren	Tipo de Cabello	Color	Intensidad	Brillo	Rapidez de lavado
			rubio medio	azul	bueno	bueno	4
			Decolorado	azul	bueno	bueno	3-4
B7	A7	0.1	rubio	azul	bueno	bueno	4
			rubio medio	azul	bueno	bueno	3-4
			Decolorado	azul	bueno	bueno	3
B8	A8	0.1	rubio	azul	moderada	moderado	4-5
			rubio medio	azul	moderada	moderado	4-5
			Decolorado	azul	bueno	bueno	4
B9	A8	0.5	rubio	azul	bueno	bueno	4-5
			rubio medio	azul	bueno	bueno	4-5
			Decolorado	azul	bueno	bueno	4

Mezclas de tintes poliméricos:

Una emulsión de tinte, pH = 10.5

5

INGREDIENTE	p/p %
Mezcla de tintes como se describe en las Tablas 2 y 3	x
Alcohol Cetearilo	12.00
Cetearet-20	4.50
Polisorbato 60	2.30
Estearato de Glicerilo SE	2.00
Estearato de Sorbitan	0.75
Olet-5	1.25
Triglicérido Caprílico /Cáprico	0.50

(continuación)

INGREDIENTE	p/p %
EDTA Disodio	0.05
Monoetanolamina 99%	0.90
Hidróxido de Amonio 29%	6.60
Dihidroxipropil PEG-5 de Cloruro Linoleamonio	0.50
Proteína de Soya Hidrolizada 20%	0.50
Fragancia Drom 847 735 - Day at the Beach	0.50
Agua desionizada 70° C	ad 100.00

se mezcla con 1.5 % en peso de una solución de peróxido de hidrógeno 9% y la mezcla se aplica inmediatamente a un mechón de cabello marrón.

- 5 Después de 30 minutos el mechón se enjuaga, se aplica champú, se enjuaga y se seca.

El color de los mechones tinturados se da en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2: Mezclas de Tintes poliméricos

Comp. de la fórmula	Color	Formulación No.:				
		B20	B21	B22		B24
A28- WO08009579 ²⁾	amarillo	0.1	5.0			0.03
A23- WO08009579 ²⁾	naranja	1.0		0.4		
A7- WO08009579 ²⁾	rojo		0.5			0.03
A3	rojo			0.3		
A15- WO08009579 ²⁾	rojo					
A6	azul	1.0				0.03
A7	azul		2.0			
A8	azul			0.1		
Contenido total de tinte X		2.1	7.5	0.8		0.09
Resultado de color en cabello decolorado ¹⁾		S	B	B		B
1) S = negro, B = marrón						
2) Tintes poliméricos descritos en la solicitud de patente no. WO08009579						

ES 2 435 592 T3

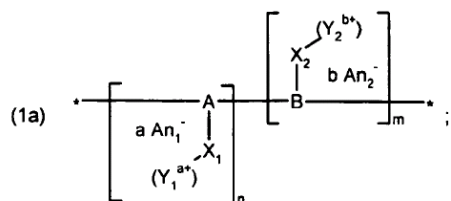
Tabla 3: Mezclas de tintes poliméricos y tintes directos.

Comp. de la fórmula	Color	Formulación No.:							
		B25	B26	B27	B28	B29	B30	B31	B32
A3	rojo	0.2							
A7	azul		2.0		0.2		1.6	0.1	0.2
A8	azul	0.1		0.5		1.0			
Tinte Directo									
Amarillo Básico 57			5.0			0.4	2.0	0.5	
Rojo Básico 76					0.2		0.3		
HC Rojo No. 3				0.1			0.1		
HC Rojo BN			0.5				0.1		0.1
Marrón Básico 16		0.1				0.5			
Marrón Básico 17		0.1				0.5	2.0		0.5
Azul Básico 99						0.01			
Contenido total de tinte X		0.5	7.5	0.6	0.4	2.41	0.5	0.3	0.8
Resultado de color en cabello decolorado ¹⁾		B	B	V	V	B	S	G	B
1) S = negro, B = marrón, V = violeta, G = verde									

REIVINDICACIONES

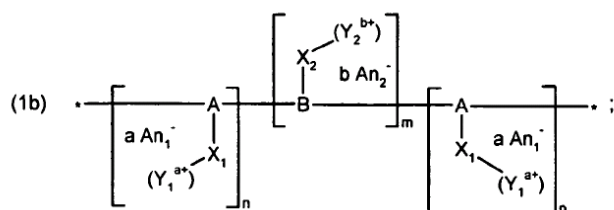
1. Tinte polimérico que comprende oligo y polipéptidos seleccionados de aminoácidos naturales o sintéticos que llevan por lo menos un tinte catiónico covalentemente unido.

2. Tinte polimérico de acuerdo con la reivindicación 1 de la fórmula



5

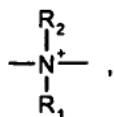
y



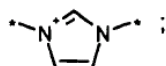
en donde

10 A y B, independientemente uno del otro representan una estructura de polímero seleccionada de un ácido amino carboxílico sintético o natural;

X₁ y X₂ independientemente uno del otro son un grupo ligador seleccionado de -alquileo C₁-C₃₀-, -alquenileno C₂-C₁₂-, o -arileno C₆-C₁₀- que es interrumpido y/o terminado en uno o ambos extremos mediante uno o más de uno -O-, -S-, -N-, -N=, -N(R₅)-, -S(O)-, -SO₂-, -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-, -C(O) O-, -OCO-,



15 -CON(R₁)-, -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-, -C(S)R₁- o

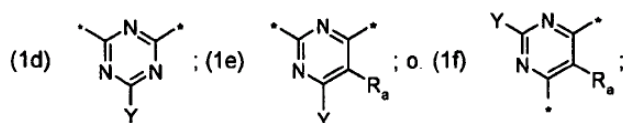


o un radical bivalente (heterocíclico) aromático o no aromático, fusionado o no fusionado, saturado o no saturado, opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente por lo menos un heteroátomo;

- 5 un radical bivalente aromático o no aromático, fusionado o no fusionado, saturado o no saturado que comprende por lo menos un heteroátomo, que se sustituye opcionalmente por alquilo C₁-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₅-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₁₀, alquilo C₁-C₁₀(arileno C₅-C₁₀), hidróxido o halógeno; el enlace directo; o un radical bivalente de la fórmula (1c) -(T)_t(Z)-, en donde

T es -alquileo C₁-C₁₂; -alqueno C₂-C₁₂; -C(O)-; -(CH₂CH₂O)₁₋₅; -(CH₂CH₂CH₂O)₁₋₅; -C(O)O-; -OC(O)-; -N(R₃)-; -CON(R₃)-; -(R₃)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)₂-; -S(O)₂N(R₃)-; o -N⁺(R₃)(R₄)-;

Z es un biradical de la fórmula



R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ independientemente uno del otro are hidrógeno; sustituido o no sustituido, de cadena recta o ramificada, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido alquilo C₁-C₁₄; alcoxi C₁-C₁₄; alqueno C₂-C₁₄; alquilamino C₁-C₆; arilo C₆-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₀; o alquilo C₅-C₁₀(arilo C₅-C₁₀);

R_a es hidrógeno; alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; alquilamino C₁-C₆; arilo C₆-C₁₀; arilamino C₆-C₁₀; SO₂R₃; cloro; o flúor;

- 15 Y es R_a; Y₁^{a+}; o Y₂^{b+};

a y b independientemente uno del otro son 1, 2 o 3;

t es 0 o 1;

Y₁ e Y₂ independientemente uno del otro son un residuo de un tinte orgánico; o hidrógeno; en donde por lo menos uno de Y₁ e Y₂ es un residuo de un tinte orgánico;

- 20 An₁ y An₂, independientemente uno del otro are un anión;

a y b independientemente uno del otro son un número de 1 a 3;

m es un número de 0 a 5000;

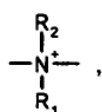
n es un número de 0 a 5000; y

p es un número de 1 a 5000;

- 25 en donde la suma de m + n + p ≥ 3.

3. Tinte polimérico de acuerdo con la reivindicación 2, en donde en las fórmulas (1a) y (1b) A y B, independientemente uno del otro representan una estructura de polímero seleccionada de un ácido amino carboxílico sintético o natural;

- 30 X₁ y X₂ independientemente uno del otro son un grupo ligador seleccionado de -alquileo C₁-C₃₀- y -alqueno C₂-C₁₂-, que es interrumpido y/o terminado en uno o ambos extremos mediante uno o más de uno -S-, -N-, -N=, -N(R₅)-, -S(O)-, -SO₂-, -(CH₂CH₂O)₁₋₅-, (CH₂CH₂CH₂O)₁₋₅-, -C(O)-, -C(O)O-, -OCO-,



-CON(R₁)-, -C(NR₁R₂)₂-, -(R₁)NC(O)-, -C(S)R₁-; o un radical bivalente (heterocíclico) aromático o no aromático, fusionado o no fusionado, saturado o no saturado, opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente por lo menos un heteroátomo; un radical bivalente aromático o no aromático, fusionado o no fusionado, saturado o no

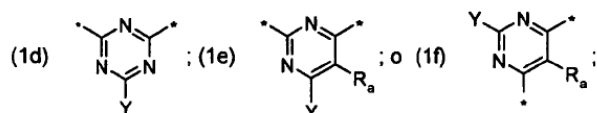
- 35

saturado que comprende por lo menos un heteroátomo, que se sustituye opcionalmente por alquilo C₁-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₅-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₁₀, alquilo C₁-C₁₀(arileno C₅-C₁₀), hidroxilo o halógeno; el enlace directo; o un radical bivalente de la fórmula

(1 c) $-(T)_t(Z)-$, en donde

- 5 T es -alquilenilo C₁-C₁₂; -alquilenilo C₂-C₁₂; -C(O)-; $-(CH_2CH_2O)_{1-5}-$; $-(CH_2CH_2CH_2O)_{1-5}-$; -C(O)O-; -OC(O)-; -N(R₃)-; -CON(R₃)-; $-(R_3)NC(O)-$; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)₂-; -S(O)₂N(R₃)-; o $-N^+(R_3)(R_4)-$;

Z es un biradical de la fórmula



- 10 R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ independientemente uno del otro son hidrógeno; sustituido o no sustituido, de cadena recta o ramificada, monocíclico o policíclico, interrumpido o no interrumpido alquilo C₁-C₁₄; alcoxi C₁-C₁₄; alqueno C₂-C₁₄; alquilamino C₁-C₆; arilo C₆-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₁₀; arilo C₆-C₁₀-alcoxi C₁-C₁₀; o alquilo C₅-C₁₀(arilo C₅-C₁₀);

R_a es hidrógeno; alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; alquilamino C₁-C₆; ariloxi C₆-C₁₀; arilamino C₆-C₁₀; SO₂R₃; cloro; o flúor;

Y es R_a; Y₁^{a+}; o b⁺;

a y b independientemente uno del otro son 1, 2 o 3;

- 15 t es 0 o 1;

Y₁ e Y₂ independientemente uno del otro son un residuo de un tinte orgánico; o hidrógeno;

en donde por lo menos uno de Y₁ y Y₂ es un residuo de un tinte orgánico;

An₁ y An₂, independientemente uno del otro are un anión;

a y b independientemente uno del otro son un número de 1 a 3;

- 20 m es un número de 0 a 5000;

n es un número de 0 a 5000; y

p es un número de 1 a 5000;

en donde la suma de m + n + p ≥ 3.

4. Tinte de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde

- 25 Y₁ e Y₂ independientemente uno del otro se seleccionan del grupo de tintes antraquinona, acridina, azo, azametina, hidrazometina, trifenilmetano, benzodifuranono, coumarina, dicetopirrololpirrol, dioxazina, difenilmetano, formazano, indigoid indofenol, naftalimida, naftoquinona, nitroarilo, merocianina, metina, oxazina, perinona, perileno, pirenequinona, ftalocianina, fenazina, quinonaimina, quinacridona, quinoftalono, estililo, estilbeno, xanteno, tiazina y tioxanteno.

- 30 5. Tinte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde

Y₁ e Y₂ independientemente uno del otro se seleccionan de tintes azo, azometina, hidrazometina, antraquinona, merocianina, metina, oxazina y estililo.

6. Tinte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde

Y₁ e Y₂ tienen el mismo significado.

7. Tinte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en donde

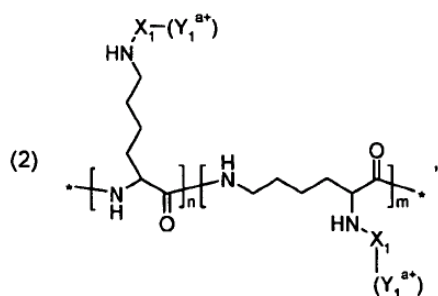
la estructura de polímero (A y B) y el residuo de un tinte orgánico (Y_1 e Y_2) tienen un grupo funcional seleccionado del grupo electrófilo seleccionado de haluro, tosilato, mesilato, metoxi, ácido carboxílico, ácido carboxílico cloruro, cloruro de sulfonilo, epóxidos, anhídrido; o un grupo nucleófilo seleccionado de amina, guanidina, hidroxilo y tiol.

5 8. Tinte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en donde la estructura de polímero (A y B) se selecciona de histidina, arginina, cisteína, glutamina, ácido glutámico, lisina, asparagina, serina, tirosina, treonina, triptofano y prolina.

9. Tinte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en donde la estructura de polímero se selecciona de polilisina, ácido poliaspártico, ácido poliglutámico y poliasparagina.

10 10. Tinte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el peso molecular del tinte polimérico es de 400 a 50000.

11. Tinte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que corresponde a una polilisina modificadas con una unidad estructural de tinte $X_1-(Y_1^{a+})$ en la posición α y/o ϵ de la fórmula



15 en donde

X_1 , Y_1 , m, n y a se definen como en la reivindicación 2.

12. Una composición que comprende por lo menos un tinte de la fórmula (1a) o (1b) como se define en la reivindicación 2.

20 13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende además por lo menos un tinte directo adicional único y/o un agente oxidante.

14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 en la forma de un champú, un acondicionador, un gel o una emulsión.

25 15. Un método de material orgánico de tinción, que comprende tratar el material orgánico con por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) o (1 b) de acuerdo con la reivindicación 2, o una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

16. Un método de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende tratar el material orgánico con por lo menos un tinte de la fórmula (1 a) o (1 b) como se define en la reivindicación 2 y un agente oxidante y opcionalmente un tinte directo adicional.

30 17. Un método de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, que comprende tratar el material orgánico con por lo menos un compuesto de la fórmula (1a) o (1b) como se define en la reivindicación 2 y por lo menos un único tinte oxidativo, o tratar el material orgánico con un tinte de la fórmula (1a) o (1b) como se define en la reivindicación 2 y por lo menos un único tinte oxidante y un agente oxidante.

18. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 en donde el material orgánico se selecciona de fibras que contienen queratina.

35 19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18 en donde la fibra que contiene queratina es cabello humano.