



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 806**

51 Int. Cl.:
A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05007230 .5**
86 Fecha de presentación : **02.04.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1707188**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2006**

54 Título: **Sistema colorante reductor para fibras de queratina.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **Wella Aktiengesellschaft
Berliner Allee 65
64274 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es: **Speckbacher, Markus;
Chassot, Jessica y
Braun, Hans-Jürgen**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 290 806 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).

ES 2 290 806 T3

DESCRIPCIÓN

Sistema colorante reductor para fibras de queratina.

5 La presente invención se refiere a un sistema colorante reductor que consiste en compuestos oxima y compuestos carbonilo y ácido ascórbico como agente reductor y a colorantes que comprenden estos compuestos para fibras de queratina, tales como, por ejemplo, cabello humano, lana o piel.

10 En general, se usan dos procesos para colorear las fibras que contienen queratina. Una posibilidad consiste en el uso de colorantes directos. Éstos se incorporan en masas de vehículo adecuadas, las cuales son después aplicadas a las fibras. Este método, generalmente conocido como teñido, es fácil de utilizar, es excepcionalmente suave y se caracteriza por dañar poco a las fibras de queratina, ya que no se añade amoníaco ni peróxido. Sin embargo, la durabilidad y la resistencia al lavado de este método colorante son generalmente insatisfactorias, motivo por el cual el método directo también se conoce como coloración semipermanente del cabello.

15 Una coloración duradera, también conocida como coloración permanente del cabello, se puede realizar con tintes oxidantes que se forman mediante el acoplamiento oxidativo de uno o más componentes reveladores con uno o más componentes acopladores. En caso necesario, también se pueden añadir al sistema oxidante tintes directos estables frente a la oxidación con el fin de conseguir efectos de color particulares. Sin embargo, cuando se usan agentes oxidantes se observan daños en la estructura del cabello. Además, algunos de los precursores colorantes del cabello oxidantes utilizados (en particular las aminas aromáticas) tienen un potencial considerable de sensibilización, como resultado del cual pueden producirse irritaciones cutáneas en personas con una determinada predisposición.

20 Un objeto de la presente invención es, por consiguiente, proporcionar un sistema colorante del cabello permanente que consiste en compuestos oxima y compuestos carbonilo que, por un lado, permite aplicar las coloraciones obtenidas suavemente a las fibras y es aceptable desde un punto de vista toxicológico y dermatológico y, por otro lado, también permite un resultado de color intenso y brillante. Además, la coloración del cabello resultante debe tener una buena inalterabilidad frente a la luz y una buena resistencia al lavado con champú (durabilidad de la coloración) y una buena resistencia al frotado.

25 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que se pueden conseguir tonos de color luminosos y de moda sobre fibras que contienen queratina si se aplica a las fibras un colorante reductor que comprende determinados compuestos éster de oxima catiónicos, compuestos carbonilo reactivos y ácido ascórbico (vitamina C). Los compuestos éster de oxima catiónicos solubles en agua se reducen para dar las correspondientes aminas (la parte catiónica se elimina durante el proceso de reducción), las cuales a su vez reaccionan directamente con los compuestos de carbonilo reactivos en el cabello para obtener sustancias coloreadas. Las coloraciones resultantes son extremadamente resistentes al lavado y son duraderas. Aunque evidentemente no se puede usar ningún peróxido de hidrógeno (¡agente oxidante!) durante el proceso de reducción, si se desea, aunque no es estrictamente necesario durante el pretratamiento, se puede aclarar el tono natural del cabello.

30 El uso de compuestos de carbonilo reactivo en los tintes oxidantes del cabello se describe en EP-A-873744, WO-A-00/33799 y WO 2004/022016. El uso de ácido ascórbico como agente reductor se describe en US-A-3337 411. En WO-A-01/13882 se describen composiciones para aclarar el tejido queratinoso que comprenden una oxima como agente activo.

35 Los compuestos éster de oxima catiónicos según la invención se pueden producir por nitrosación de compuestos CH-ácidos, seguida de la esterificación del grupo oxima y la cuaternización del grupo éster con N-nucleófilos para dar el material catiónico deseado. Los compuestos CH-ácidos se consideran que son generalmente aquellos compuestos que llevan un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono alifático donde, debido a la existencia de sustituyentes captadores de electrones, se produce el correspondiente enlace carbono-hidrógeno.

40 Los compuestos de carbonilo reactivo según la invención tienen al menos un grupo carbonilo como grupo reactivo.

45 La presente invención, por consiguiente, proporciona un agente para colorear fibras que contienen queratina, en particular el cabello humano, el cual se caracteriza por que comprende a) ácido ascórbico (vitamina C) como agente reductor, b) al menos un compuesto éster de oxima catiónico de fórmula A1-A10 como "sustancia reveladora" y c) al menos un compuesto carbonilo reactivo de fórmula B1-B12 como "sustancia acopladora".

60

65

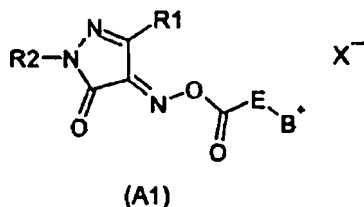
ES 2 290 806 T3

Los compuestos oxima A1-A10 según la invención son según se define a continuación:

Compuestos con la fórmula A1:

5

10



15

en la cual

20

R1 y R2 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo arilalquilo C₁-C₄, un grupo heterociclo, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido o no sustituido, un grupo acetiloxi, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, un grupo aminoarilo sustituido o no sustituido, donde R1 puede ser igualmente un grupo alcoxi C₁-C₆.

25

E puede ser un grupo puente alquilo C₁-C₄, un grupo puente cicloalquilo C₃-C₆ o un grupo puente arilo.

B⁺ puede ser

30

a) un compuesto de amonio heterocíclico aromático, preferiblemente un derivado catiónico de N-metil-imidazol, N-alil-imidazol, 2-etil-imidazol o 1,2-dimetil-imidazol o un derivado catiónico de piridina, 4-dimetilamino-piridina, pirimidina, pirazol, N-metil-pirazol, quinolina; o

35

b) un compuesto de amonio heterocíclico no aromático, en particular un derivado catiónico de N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, 1-metil-piperidina; o

40

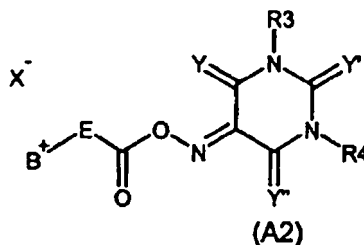
c) un compuesto alquilamonio o un compuesto arilamonio según la fórmula NR_aR_bR_c, en la cual R_a, R_b y R_c, independientemente entre sí, son un resto bencilo, un resto fenilo o un resto alquilo C₁-C₆, preferiblemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo o un grupo butilo, mientras que los grupos alquilo anteriormente mencionados pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más grupos hidroxilo o grupos amino; o

45

Compuestos con la fórmula A2:

50

55



60

en la cual

65

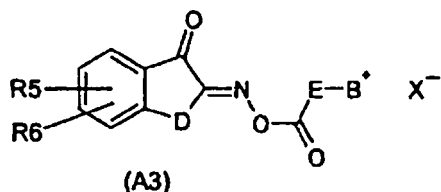
R3 y R4 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido o no sustituido;

Y, Y' e Y'', independientemente entre sí, son un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo NH. E y B⁺ tienen el significado anteriormente mencionado.

ES 2 290 806 T3

Compuestos con la fórmula A3:

5



10

en la cual

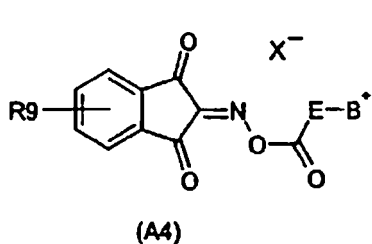
15 D es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo sulfoxilo, un grupo sulfonilo o un grupo N-R_{5a}, donde R_{5a} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido o no sustituido;

20 y R5 y R6, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo carboxamida, un grupo sulfonamida, un grupo carboxilo, un grupo acilo C₁-C₄, un grupo ciano o un grupo amino -NR₇R₈, donde R7 y R8, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆.

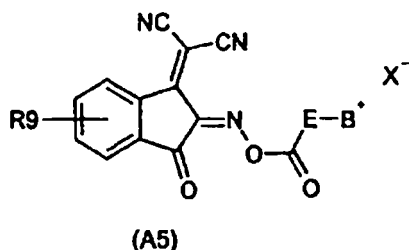
E y B⁺ tienen el significado anteriormente mencionado.

25 Compuestos con la fórmula A4 o A5:

30



35



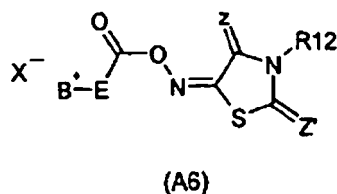
40 en la cual

R9 es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo carboxilo, un grupo carboxamida, un grupo ciano o un grupo amino -NR₁₀R₁₁, donde R₁₀ y R₁₁, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆.

45 E y B⁺ tienen el significado anteriormente mencionado.

Compuestos con la fórmula A6:

50



55

60 en la cual

Z es un átomo de oxígeno o un grupo -NR₁₃, donde R₁₃ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;

Z' es un átomo de azufre o un grupo -NR₁₄, donde R₁₄ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆; y

65 R₁₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo carboxialquilo C₁-C₄.

E y B⁺ tienen el significado anteriormente mencionado.

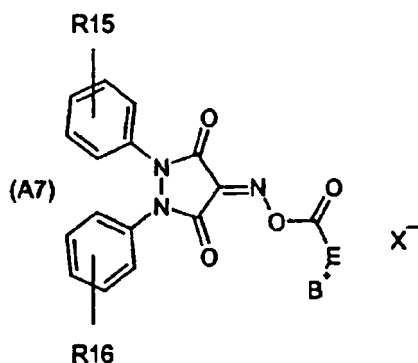
ES 2 290 806 T3

Compuestos con la fórmula A7:

5

10

15



20 en la cual

25

R15 y R16 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo carboxamida, un grupo sulfonamida, un grupo carboxilo, un grupo acilo C₁-C₄, un grupo ciano o un grupo amino -NR₁₇R₁₈, donde R₁₇ y R₁₈, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆.

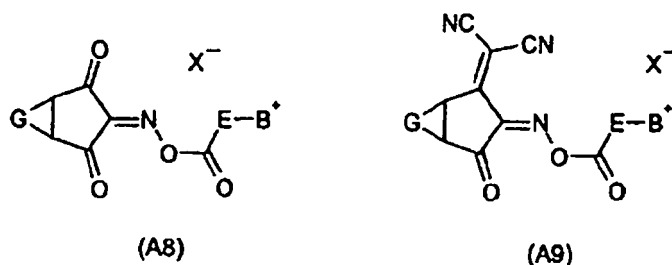
E y B⁺ tienen el significado anteriormente mencionado.

30

Compuestos con la fórmula A8 o A9:

35

40



45

en la cual

50

G es un anillo aromático o heteroaromático, condensado, sustituido o no sustituido con el cual puede estar condensado adicionalmente otro anillo aromático o heteroaromático.

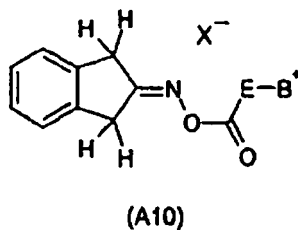
E y B⁺ tienen el significado anteriormente mencionado.

55

Compuestos de fórmula A10:

60

65



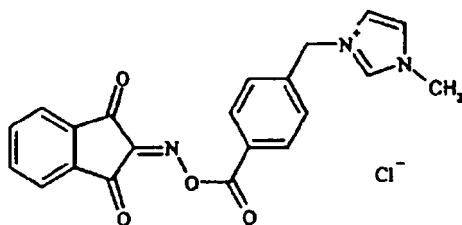
en la cual E y B⁺ tienen el significado anteriormente mencionado.

ES 2 290 806 T3

Los contraiones X^- utilizados son preferiblemente aniones sulfato, aniones metilsulfato, aniones fosfato, aniones hidrógenofosfato, aniones oxalato, aniones formiato, aniones acetato, aniones citrato, aniones tartrato, aniones malonato, aniones piruvato o aniones halógeno, dando preferencia particular al anión cloruro, anión bromuro y al anión metilsulfato.

5 Los compuestos éster de oxima cationicos (sustancias reveladoras) de la fórmula general A1-A10 se eligen preferiblemente de

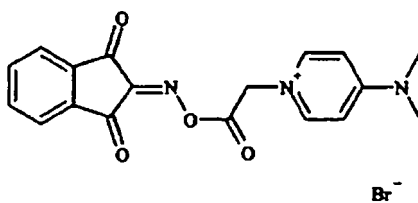
10



15

20 cloruro de 3-[4-((1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)amino)oxi]carbonil)-bencil]-1-metil-1H-imidazol-3-io

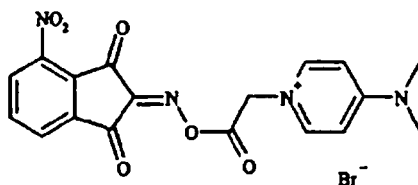
25



30

bromuro de 4-(dimetilamino)-1-(2-((1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)amino)oxi)-2-oxoetil]piridinio

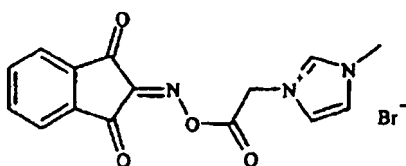
35



40

45 bromuro de 4-(dimetilamino)-1-[2-(((2E)-4-nitro-1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)amino)oxi]-2-oxoetil]piridinio

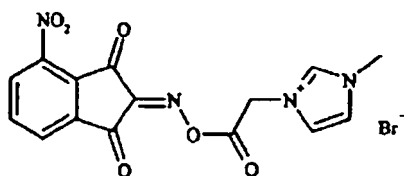
50



55

bromuro de 3-(2-((1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)amino)oxi)-2-oxoetil]-1-metil-1H-imidazol-3-io

60

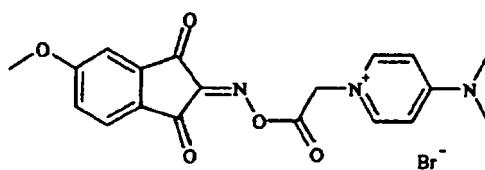


65

bromuro de 1-metil-3-[2-(((2E)-4-nitro-1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)amino)oxi]-2-oxoetil]-1H-imidazol-3-io

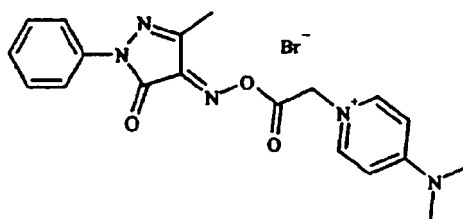
ES 2 290 806 T3

5



10 bromuro de 4-(dimetilamino)-1-[2-(((2E)-5-metoxi-1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)amino)oxi]-2-oxoetil]piridinio

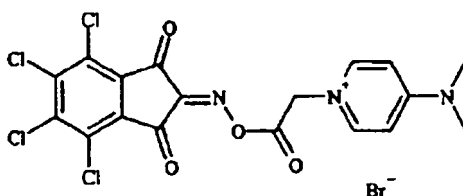
15



20

25 bromuro de 4-(dimetilamino)-1-[2-(((4E)-3-metil-5-oxo-1-fenil-1,5-dihidro-4H-pirazol-4-iliden)amino)oxi]-2-oxoetil]piridinio

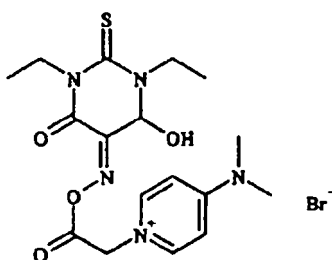
25



30

35 bromuro de 4-(dimetilamino)-1-(2-oxo-2-(((4,5,6,7-tetracloro-1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)amino)oxi)etil]piridinio

40



45

50 bromuro de 1-(2-(((5Z)-1,3-dietil-4-hidroxi-6-oxo-2-tioxotetrahidro-5(2H)-pirimidiniliden)amino)oxi)-2-oxoetil]-4-(dimetilamino)piridinio.

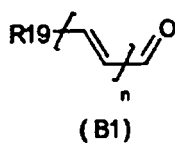
50

Los compuestos carbonilo B1 a B12 según la invención se definen según lo siguiente:

55

Compuestos con la fórmula B1:

60



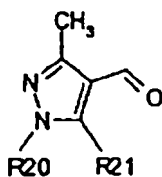
65

en la cual R19 es un grupo arilo sustituido o no sustituido con el cual puede estar opcionalmente condensado otro anillo aromático o un heterociclo, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido; y n es 0, 1, 2 ó 3.

ES 2 290 806 T3

Compuestos con la fórmula B2:

5



10

(B2)

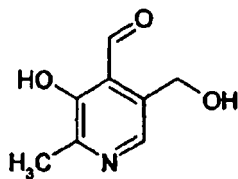
15 en la cual

R20 es un grupo alquilo C₁-C₆, un radical arilo sustituido o no sustituido o un grupo heterociclo, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido; y

20 R21 es un radical pirrol, un radical imidazol, un radical pirazol, un radical indol, un radical pirrolidina, un radical morfolina, un radical dimetilamina, un radical fenol o un radical tiofenol, donde estos radicales están en cada caso unidos a la fórmula general B2 a través del heteroátomo.

25 Piridoxal (vitamina B₆) con la fórmula B3:

30

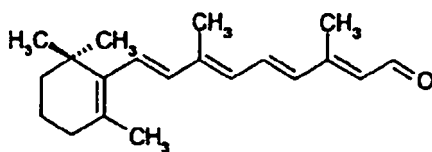


35

(B3)

40 Retinal todo trans (vitamina A) con la fórmula B4:

40



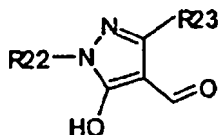
45

(B4)

50

Compuestos con la fórmula B5:

55



60

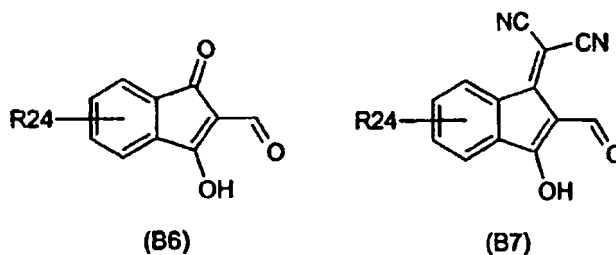
(B5)

65 en la cual R22 y R23 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo arilalquilo C₁-C₄, un grupo heterociclo, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido o no sustituido, un grupo acetoxi, un grupo cicloalquilo C₃-C₆ o un grupo aminoarilo sustituido o no sustituido, y R22 puede ser igualmente un grupo alcoxi C₁-C₆.

ES 2 290 806 T3

Compuesto con la fórmula B6 o B7:

5



10

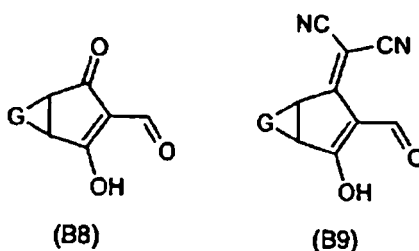
15

en la cual R24 es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo carboxilo, un grupo carboxamida, un grupo ciano o un grupo amino -NR₂₅R₂₆, donde R₂₅ y R₂₆, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆.

20

Compuestos con la fórmula B8 o B9:

25



30

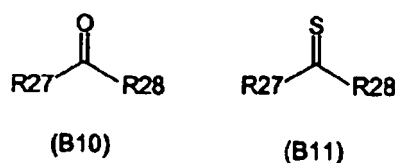
35

en la cual G tiene el significado anteriormente mencionado.

40

Compuestos con la fórmula B10 o B11:

45



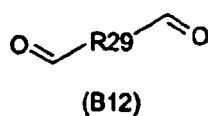
50

en la cual R27 y R28 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo sustituido o no sustituido.

55

Compuestos con la fórmula B12:

60



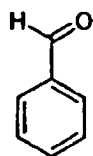
65

en la cual R29 es un grupo puente alquilo C₁-C₆, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido o un grupo puente arilo sustituido o no sustituido.

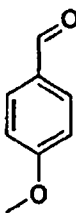
ES 2 290 806 T3

Los compuestos carbonilo reactivos (sustancias acopladoras) de las fórmulas generales B1 a B12 se eligen preferiblemente de

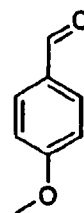
5



Benzaldehído



4-metoxibenzaldehído

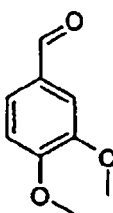


4-hidroxibenzaldehído

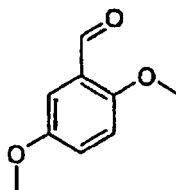
10

15

20



3,4-dimetoxibenzaldehído

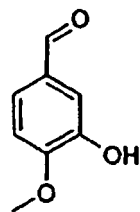


2,5-dimetoxibenzaldehído

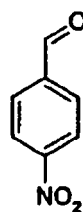
25

30

35



3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído

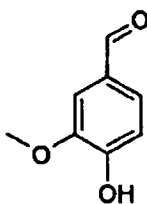


4-nitrobenzaldehído

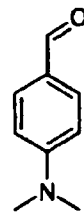
40

45

50



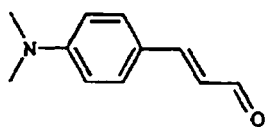
4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído



4-(dimetilamino)benzaldehído

55

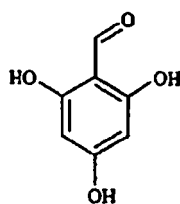
60



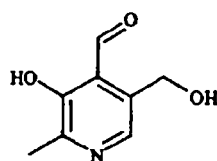
(2E)-3-[4-(dimetilamino)fenil]-2-propenal

65

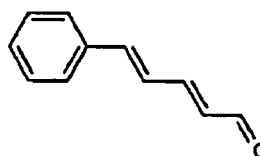
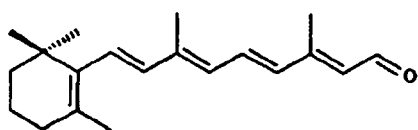
ES 2 290 806 T3



2,4,6-trihidroxibenzaldehído



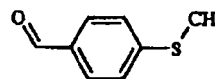
3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilisonicotinaldehído



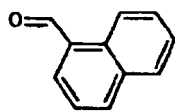
Retinal todo trans (2E,4E)-5-fenil-2,4-pentadienal



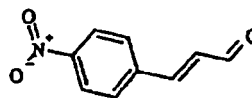
pentanodial



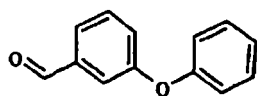
4-(metilsulfanil)benzaldehído



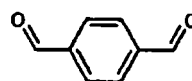
1-naftaldehído



(2E)-3-(4-nitrofenil)-2-propenal

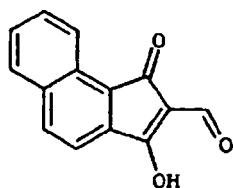


3-fenoxibenzaldehído



tereftaldehído

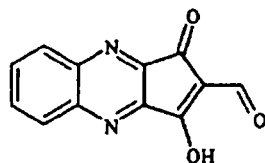
5



10

3-hidroxi-1-oxo-1*H*-ciclopenta[a]naftalen-2-carbaldehído

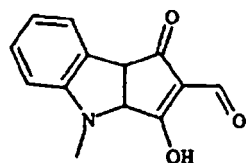
15



20

3-hidroxi-1-oxo-1*H*-ciclopenta[b]quinoxalin-2-carbaldehído

25

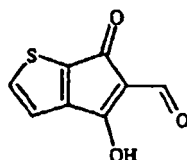


30

35

3-hidroxi-4-metil-1-oxo-1,3a,4,8b-tetrahidrociclopenta[b]indol-
2-carbaldehído

40

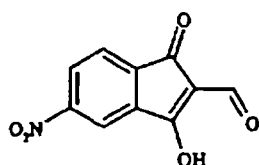


45

4-hidroxi-6-oxo-6*H*-ciclopenta[b]tiofen-5-carbaldehído

50

55

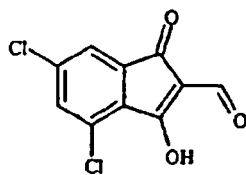


60

3-hidroxi-5-nitro-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído

65

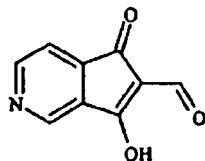
5



4,6-dicloro-3-hidroxi-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído

10

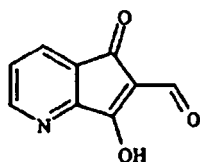
15



7-hidroxi-5-oxo-5*H*-ciclopenta[*c*]piridin-6-carbaldehído

20

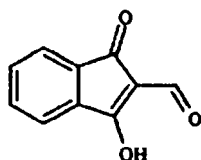
25



7-hidroxi-5-oxo-5*H*-ciclopenta[*b*]piridin-6-carbaldehído

35

40

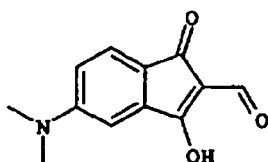


3-hidroxi-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído

45

50

55



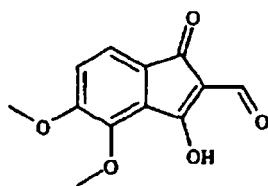
5-(dimetilamino)-3-hidroxi-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído

60

65

ES 2 290 806 T3

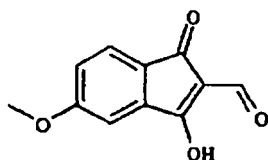
5



10

3-hidroxi-4,5-dimetoxi-1-oxo-1H-inden-2-carbaldehído

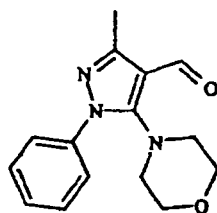
15



20

3-hidroxi-5-metoxi-1-oxo-1H-inden-2-carbaldehído

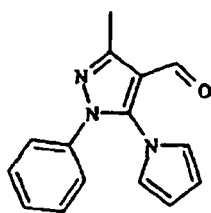
25



30

3-metil-5-(4-morfolinilo)-1-fenil-1H-pirazol-4-carbaldehído

40

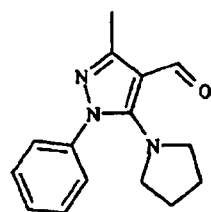


45

3-metil-1-fenil-5-(1H-pirrol-1-il)-1H-pirazol-4-carbaldehído

50

55

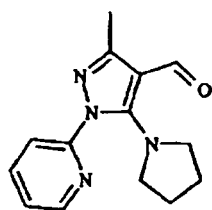


60

3-metil-1-fenil-5-(1-pirrolidinil)-1H-pirazol-4-carbaldehído

65

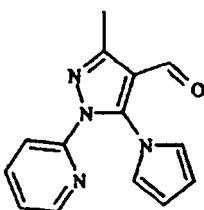
5



10

3-metil-1-(2-piridinil)-5-(1-pirrolidinil)-1*H*-pirazol-4-carbaldehído

15

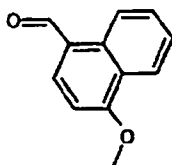


20

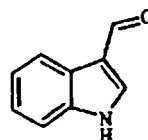
25

3-metil-1-(2-piridinil)-5-(1*H*-pirrol-1-il)-1*H*-pirazol-4-carbaldehído

30



35

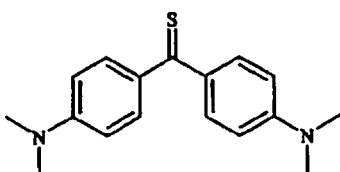


4-metoxi-1-naftaldehído

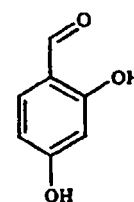
1*H*-indol-3-carbaldehído

40

45



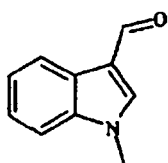
50



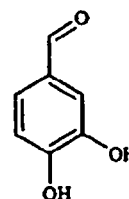
bis[4-(dimetilamino)fenil]metanotiona 2,4-dihidroxibenzaldehído

55

60



65



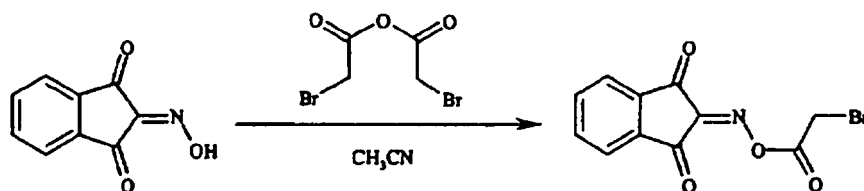
1-metil-1*H*-indol-3-carbaldehído

3,4-dihidroxibenzaldehído

ES 2 290 806 T3

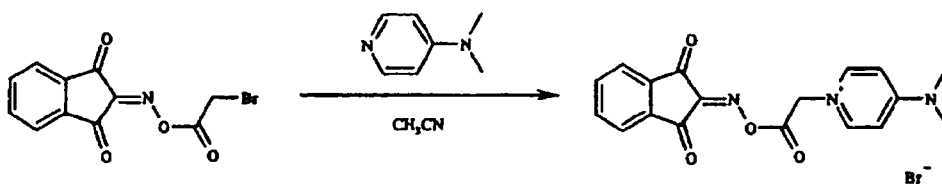
Los compuestos éster de oxima cationicos según la invención de la fórmula general A1 a A10 se pueden preparar mediante una síntesis de tres etapas a partir de compuestos ácidos CH, tales como 1,3-indandionas sustituidas o no sustituidas. Éstos están comercializados o se pueden obtener mediante operaciones convencionales a partir de componentes que son comerciales o que se pueden preparar fácilmente de acuerdo con lo publicado en la bibliografía (p. ej. G. Sartori y col., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1**, 1992, 2985-2988 y G. Vanag y col. *J. of General Chemistry of the U.S.S.R.* **28**[6], 1958, 1570-1572). La primera etapa implica una reacción de nitrosación del compuesto de partida ácido CH que da lugar al derivado de oxima. La posterior condensación con cloruros/bromuros de ácido carbónico alifáticos o aromáticos o anhídridos halogenados de ácido carbónico convierte la oxima en el correspondiente derivado de éster (esquema 1).

Esquema 1



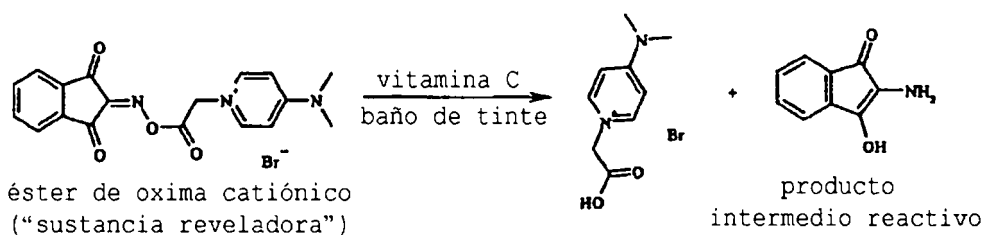
Este éster no es aislado y reacciona directamente con N-nucleófilos alifáticos o aromáticos (p. ej. 4-dimetilaminopiridina) para obtener el éster de oxima cationico soluble en agua deseado (esquema 2).

Esquema 2



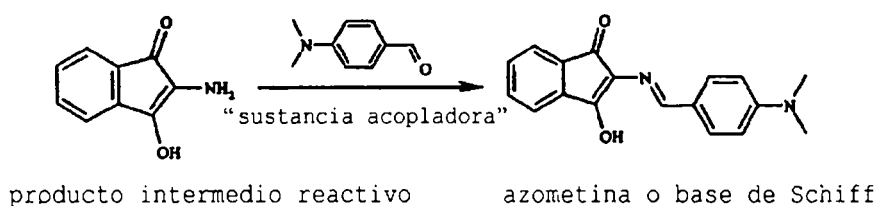
Durante el procedimiento de teñido, los compuestos éster de oxima cationicos según la invención de la fórmula general A1-A10 se reducen dando las correspondientes aminas mientras que la parte cationica se escinde por los efectos de la hidrólisis (esquema 3).

Esquema 3



Las aminas obtenidas son muy reactivas y reaccionan muy rápidamente con los compuestos carbonilo según la invención de la fórmula general B1-B12 para dar los correspondientes compuestos coloreados (azometinas o bases de Schiff) (esquema 4).

Esquema 4



ES 2 290 806 T3

Los compuestos oxima según la invención de la fórmula general A1-A10 y los compuestos carbonilo según la invención de la fórmula general B1-B12 están presentes en los colorantes según la invención preferiblemente en una cantidad total de 0,1 a 10 por ciento en peso, en particular de 0,5 a 8 por ciento en peso.

5 Para producir matices de color especiales, además de los componentes utilizados según la invención, se pueden añadir también a los agentes según la invención uno o más colorantes directos tradicionales del grupo de los tintes ácidos y básicos, tintes nitroderivados, tintes azoicos, tintes de antraquinona y tintes de trifenilmetano, tales como por ejemplo 1,4-bis[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno, 1-(2-hidroxietil)amino-2-nitro-4-[di(2-hidroxietil)amino]benceno, (HC Blue n.º 2), 1-amino-3-metil-4-[(2-hidroxietil)amino]-6-nitrobenceno, (HC Violet n.º 1), clorhidrato de 4-[etil-(2-hidroxietil)amino]-1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Blue n.º 12), 1-[(2,3-dihidroxi)propil]amino]-4-[metil-(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Blue n.º 10) clorhidrato de 1-[(2,3-dihidroxi)propil]amino]-4-[etil-(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Blue n.º 9), 1-(3-hidroxi)propilamino]-4-[di(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno, (HC Violet n.º 2); 1-amino-4-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Red n.º 7), 2-amino-4,6-dinitrofenol, 1,4-diamino-2-nitrobenceno (CI76070), 4-amino-2-nitrodifenilamina (HC Red n.º 1), clorhidrato de 1-amino-4-[di(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Red n.º 13), 1-amino-5-cloro-4-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno, 4-amino-1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Red n.º 3), 4-amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-il)amino)-benceno, 4-amino-3-nitrofenol, 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrofenol, 4-[(2-nitrofenil)amino]fenol (HC Orange n.º 1), 1-[(2-aminoetil)amino]-4-(2-hidroxietoxi)-2-nitrobenceno (HC Orange n.º 2), 4-(2,3-dihidroxi)propoxi-1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno, (HC Orange n.º 3), 1-amino-5-cloro-4-[(2,3-dihidroxi)propil]amino]-2-nitrobenceno (HC Red n.º 10), 5-cloro-1,4-[di(2,3-dihidroxi)propil]amino]-2-nitrobenceno (HC Red n.º 11), ácido 2-[(2-hidroxietil)amino]-4,6-dinitrofenol, 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-hidroxi)propil]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-benzoxazina (HC Red n.º 14), 1,2-diamino-4-nitrobenceno (CI76020), 1-amino-2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenceno (HC Yellow n.º 5), 1-(2-hidroxietoxi)-2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenceno, (HC Yellow n.º 4), 1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Yellow n.º 2), 2-[(2-hidroxietil)amino]-1-metoxi-5-nitrobenceno, 2-amino-3-nitrofenol, 1-amino-2-metil-6-nitrobenceno, 1-(2-hidroxietoxi)-3-metilamino-4-nitrobenceno, 2,3-(dihidroxi)propoxi-3-metilamino-4-nitrobenceno, 2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrofenol (HC Yellow n.º 11), clorhidrato de 3-[(2-aminoetil)amino]-1-metoxi-4-nitrobenceno, (HC Yellow n.º 9), 1-[(2-ureidoetil)amino]-4-nitrobenceno, 4-[(2,3-dihidroxi)propil]amino]-3-nitro-1-trifluorometilbenceno, (HC Yellow n.º 6), 1-cloro-2,4-bis[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenceno (HC Yellow n.º 10), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitro-1-metilbenceno, 1-cloro-4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrobenceno (HC Yellow n.º 12) 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitro-1-trifluorometilbenceno, (HC Yellow n.º 13), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrobenzocarbonitrilo (HC Yellow n.º 14), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrobenzamida (HC Yellow n.º 15), 2,4-dinitro-1-hidroxinaftalen, 1,4-di[(2,3-dihidroxi)propil]amino]-9,10-antraquinona, 1,4-di[(2-hidroxietil)amino]-9,10-antraquinona (CI61545, Disperse Blue 23), 1-amino-4-hidroxi-9,10-antraquinona (CI60710, Disperse Red 15), 1-hidroxi-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-tetrahidroxi-2-antracencarboxílico (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-aminopropil)amino]-9,10-antraquinona (HC Red n.º 8), 1,4-diamino-9,10-antraquinona (CI61100, Disperse Violet n.º 1), 1-amino-4-(metilamino)-9,10-antraquinona (CI61105, Disperse Violet n.º 4, Solvent Violet n.º 12), N-(6-((3-cloro-4-(metilamino)fenil)imino)-4-metil-3-oxo-1,4-ciclohexadien-1-il)urea (HC Red n.º 9), 2-((4-(di(2-hidroxietil)amino)fenil)amino)-5-((2-hidroxietil)amino)-2,5-ciclohexadien-1,4-diona (HC Green n.º 1), 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (CI75480, Natural Orange n.º 6), 1,2-dihidro-2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-indol-2-iliden)-3H-indol-3-ona (CI73000), 1,3-bis(dicianometil)indan, cloruro de di[4-(dietilamino)fenil]-[4-(etilamino)naftil]carbenio (CI42595; Basic Blue n.º 7), cloruro de di[4-(dimetilamino)fenil][4-(fenilamino)naftil]carbenio (CI44045; Basic Blue n.º 26), Basic Blue n.º 77, cloruro de 8-amino-2-bromo-5-hidroxi-4-imino-6-[(3-(trimetilamonio)fenil)amino]-1(4H)-naftalinona (CI56059; Basic Blue n.º 99), cloruro de tri(4-amino-3-metilfenil)carbenio (CI42520; Basic Violet n.º 2), cloruro de di(4-aminofenil)(4-amino-3-metilfenil)carbenio (CI42510; Basic Violet n.º 14), cloruro de 1-[(4-aminofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (CI12250; Basic Brown n.º 16), cloruro de 3-[(4-amino-2,5-dimetoxifenil)azo]-N,N,N-trimetilbencenaminio (CI112605, Basic Orange n.º 69), cloruro de 1-[(4-amino-2-nitrofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (Basic Brown n.º 17), cloruro de 1-[(4-amino-3-nitrofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (CI12251; Basic Brown n.º 17), cloruro de 2-((4-aminofenil)azo)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io (Basic Orange n.º 31), cloruro de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenazinio (CI50240; Basic Red n.º 2), cloruro de 1,4-dimetil-5-[(4-(dimetilamino)fenil)azo]-1,2,4-triazolio (CI11055; Basic Red n.º 22), cloruro de 1,3-dimetil-2-((4-dimetilamino)fenil)azo-1H-imidazol-3-io (Basic Red n.º 51), cloruro de 2-hidroxi-1-[(2-metoxifenil)azo]-7-(trimetilamonio)naftaleno (CI12245; Basic Red n.º 76), cloruro de 3-metil-1-fenil-4-[(3-(trimetilamonio)fenil)azo]-pirazol-5-ona (CI12719; Basic Yellow n.º 57), metilsulfato de 1-metil-4-((metilfenil-hidrazono)metil)piridinio (Basic Yellow n.º 87), metilsulfato de 1-(2-morfoliniopropilamino)-4-hidroxi-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]benceno (CI11210, Disperse Red n.º 17), 1-[di(2-hidroxietil)amino]-4-[(4-nitrofenil)azo]benceno, (Disperse Black n.º 9), 4-[(4-aminofenil)azo]-1-[di(2-hidroxietil)amino]-3-metilbenceno, (HC Yellow n.º 7), 2,6-diamino-3-[(piridin-3-il)azo]piridina y 2-((4-(etil(2-hidroxietil)amino)-2-metilfenil)azo)-5-nitro-1,3-tiazol (CI111935; Disperse Blue n.º 106), 3-(2',6'-diamino-piridil-3'-azo)piridina (= 2,6-diamino-3-((piridin-3-il)azo)piridina, N,N-di(2-hidroxietil)-3-metil-4-((4-nitrofenil)azo)anilina (Disperse Red 17, CI 11210), cloruro de 3-dietilamino-7-(4-dimetilamino)fenilazo)-5-fenilfenazinio (CI 11050), 4-(2-tiazolilazo)resorcinol, sal sódica del ácido 4-((4-fenilamino)azo)benzósulfónico (Orange IV), 1-((3-aminopropil)amino)-9,10-antracendiona, (HC Red n.º 8), 3',3'',4,5',5'',6,7-octabromofenol sulfoneftaléina (Tetrabromophenol Blue), ácido 1-((4-amino-3,5-dimetilfenil)-(2,6-diclorofenil)metileno)-3,5-dimetil-4-imino-2,5-ciclohexadien fosfórico (1:1) (Basic Blue 77), 3',3'',5',5''-tetrabromo-m-cresol sulfonaftealéina, sal disódica del ácido 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfónico (Acid Yellow 1, CI 10316), sal sódica del ácido 4-[2'-hidroxi-1'-naftil]azo]benzósulfónico (Acid Orange 7, CI 15510), sal disódica de la 3',6'-dihidroxi-2',4',5',7'-tetrayodospiro-

ES 2 290 806 T3

[isobenzofuran-1(3H), 9'(9H)-xanten]-3-ona (Acid Red 51, CI 45430), sal disódica del ácido 6-hidroxi-5-((2-metoxi-5-metil-4-sulfofenil)azo)-2-naftalensulfónico (FD&C Red 40, CI 16035), sal sódica del 2,4-dinitro-1-naftol (Acid Yellow 24; CI 10315), sal disódica de la 2',4',5',7'-tetrabromo-4,5,6,7-tetracloro-3',6'-dihidroxispiro-(isobenzofuran-1(3H), 9'[9H]xanten]-3-ona (Acid Red 92; CI 45410), sal sódica del ácido 4-(2-hidroxi-1-naftilazo)-3-metil-bencenosulfónico (Acid Orange 8, CI 15575), 2-amino-1,4-naftalendiona, ditizona (1,5-difeniltiocarbazona), N-(2-hidroxi-etil)-2-nitro-4-trifluorometil)anilina (HC Yellow 13), N-(2-hidroxi-etil)-4-nitroanilina y 4-cloro-N-(2,3-dihidroxi-propil)-2-nitroanilina.

Los colorantes directos anteriormente mencionados pueden estar presentes en una cantidad total de 0,01 a 4 por ciento en peso, donde el contenido total de los tintes en el colorante según la invención es preferiblemente de 0,01 a 10 por ciento en peso, en particular de 0,1 a 5 por ciento en peso.

Además, los colorantes según la invención también pueden comprender tintes naturales, tales como, por ejemplo, henna roja, henna neutra, henna negra, camomila, sándalo, té negro, corteza de frágula, salvia, palo campeche, raíz de rubia, catecú, sedre y raíz de alcaná.

Los colorantes según la invención producen coloraciones intensas incluso a temperaturas fisiológicamente compatibles de menos de 45°C. Por consiguiente, son especialmente adecuados para el teñido del cabello humano. Para usar en el cabello humano, los colorantes se incorporan habitualmente en un vehículo cosmético hidratado. Los vehículos cosméticos adecuados son, por ejemplo, cremas, emulsiones, geles u otras soluciones espumantes que contienen tensioactivo, tales como por ejemplo, champús u otras preparaciones que son adecuadas para su aplicación a fibras que contienen queratina. En caso necesario, también es posible incorporar los colorantes en vehículos anhidros, polvos, microgránulos o gránulos.

Los colorantes según la invención pueden comprender además todos los aditivos que son tradicionales y conocidos para dichas preparaciones, por ejemplo, aceites perfumados, agentes acomplejantes, ceras, conservantes, espesantes, antioxidantes, alginatos, goma guar, sustancias para el cuidado del cabello tales como, por ejemplo, polímeros catiónicos o derivados de lanolina o sustancias tensioactivas (tensioactivos) aniónicas, no iónicas, de ion híbrido, anfóteras o catiónicas. Preferiblemente se usan sustancias tensioactivas anfóteras o no iónicas, por ejemplo, tensioactivos de tipo betaína, propionatos y glicinatos, tales como por ejemplo, anfoglucinato de coco o anfodiglicinato de coco, tensioactivos etoxilados con de 1 a 1000 unidades de óxido de etileno, preferiblemente con de 1 a 300 unidades de óxido de etileno, tales como, por ejemplo, glicérido alcoxilatos, por ejemplo, aceite de ricino etoxilado con 25 unidades de óxido de etileno, poliglicolamidas, alcoholes etoxilados y alcoholes grasos etoxilados (alcoxilatos de alcohol graso) y ésteres de ácido graso de azúcar etoxilado, en particular ésteres de ácido graso de sorbitán etoxilado. Los constituyentes anteriormente mencionados se usan en las cantidades tradicionales para dichos fines, por ejemplo, las sustancias tensioactivas en una concentración de 0,1 a 30 por ciento en peso y las sustancias para el cuidado en una cantidad de 0,1 a 5 por ciento en peso.

El colorante según la invención puede, especialmente si es un colorante para el cabello, estar en forma de polvo o de gránulos, que es (son) disuelto(s) antes de la aplicación en una preparación acuosa o acuosa-alcohólica, o en forma de una solución acuosa o acuosa-alcohólica, una crema, un gel, una emulsión o una espuma en aerosol, donde el colorante para el cabello puede estar formulado en forma de una preparación de un único componente o en forma de una preparación multicomponente, por ejemplo, en forma de una preparación de dos componentes, en cuyo caso los derivados de oxima particulares de la fórmula general A1 a A10 y los correspondientes compuestos carbonilo con las fórmulas generales B1 a B12 se envasan separados de otros constituyentes (p. ej. el ácido ascórbico) y el colorante para el cabello listo para usar se prepara inmediatamente antes de la aplicación mezclando los dos componentes.

El colorante según la invención generalmente tiene un pH de 2 a 6, preferiblemente de 3 a 5. Tanto los ácidos orgánicos como inorgánicos son adecuados para ajustar el pH según la invención. Ejemplos de ácidos adecuados son los siguientes: ácidos α -hidroxicarboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido málico, gluconolactona, ácido acético, ácido clorhídrico o ácido fosfórico y mezclas de estos ácidos. Aquí se da preferencia particular al uso del ácido ascórbico utilizado como agente reductor.

El colorante según la invención se usa generalmente aplicando al cabello una cantidad del colorante para el cabello adecuada para el teñido del cabello, de 30 a 120 gramos, dependiendo de la longitud del cabello, dejando actuar el colorante para el cabello a 15-45 grados centígrados durante 1 a 60 minutos, preferiblemente de 5 a 30 minutos, aclarando a continuación bien el cabello con agua, lavando opcionalmente con un champú y/o tratándolo después con una composición acondicionadora del cabello y finalmente secándolo.

El colorante descrito anteriormente puede comprender también polímeros naturales o sintéticos o polímeros modificados naturales habituales para las composiciones cosméticas, mediante las cuales se consigue el marcado del cabello a la vez que la coloración. Dichas composiciones se denominan generalmente composiciones de tinte y marcado o composiciones de color y marcado.

De los polímeros sintéticos conocidos para estos fines en cosmética se pueden mencionar, por ejemplo, polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico) o compuestos poliacrílicos, tales como ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico, polímeros de ésteres del ácido poliacrílico básicos, ácido polimetacrílico y aminoalcoholes, por ejemplo, sus sales o productos de cuaternización, poliacrilonitrilo, poli(acetatos de vinilo) y copolímeros de es-

ES 2 290 806 T3

tos compuestos, tales como, por ejemplo, polivinilpirrolidona-acetato de vinilo; mientras que los polímeros naturales o los polímeros naturales modificados que se pueden usar son, por ejemplo, quitosana (quitina desacetilada) o derivados de la quitosana. Los polímeros anteriormente mencionados pueden estar presentes en el colorante según la invención en las cantidades habituales para dichas composiciones, en particular en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso.

El colorante para el cabello con marcado adicional se utiliza según el método conocido y habitual humedeciendo el cabello con la composición de marcado, fijando (arreglando) el cabello en un tipo de peinado y secando a continuación.

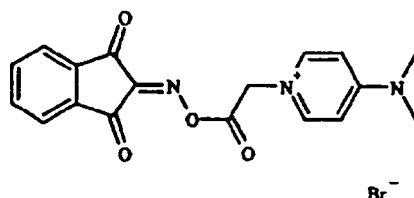
El colorante según la invención permite una coloración uniforme, intensa y duradera de las fibras de queratina (por ejemplo, del cabello humano, lana o piel) sin decolorar apreciablemente la piel y/o el cuero cabelludo.

Está previsto que los ejemplos siguientes ilustren el objeto de la invención más detalladamente sin por ello limitarla.

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis del bromuro de 4-(dimetilamino)-1-(2-[[1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)amino]oxi]-2-oxoetil)piridinio



Se disolvieron 0,5 g (2,85 mmol) de 1H-inden-1,2,3-triona 2-oxima en 10 ml de acetonitrilo. La mezcla se enfrió hasta 0°C y después se añadieron 1,02 g (3,71 mmol) de anhídrido bromoacético. La suspensión resultante se agitó a continuación durante 2 horas a reflujo hasta que se obtuvo una solución amarilla. El análisis de CCF mostró el consumo completo del material de partida. A continuación la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente. Se añadieron en porciones pequeñas 3,65 g (28,55 mmol) de 4-dimetilamino piridina, volviéndose la mezcla marrón. Después de volver a enfriar en un baño de hielo se formó un residuo marrón, el cual se recogió por filtración. El producto bruto se trató durante 30 minutos con acetona a temperatura ambiente, se filtró y se secó a vacío.

Rendimiento: 1,15 g (96,3%)

^1H RMN (d_6 -DMSO/300 MHz): δ = 3,20 (s, 6H, 2 CH_3), 4,70 (s, 2H, CH_2), 6,86 (d, 2H, J = 6 Hz, piridina), 6,99 (d, 2H, J = 7,2 Hz, piridina), 8,15-8,21 (m, 4H, aromático).

Ejemplos 2 a 6

Colorantes del cabello

5 mmol	Bromuro de 4-(dimetilamino)-1-(2-[[1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)amino]oxi]-2-oxoetil)piridinio (=compuesto éster de oxima catiónico de la fórmula general A1 a A10)
5 mmol	Compuestos carbonilo de la fórmula general B1 a B12
5,0 g	Etanol
4,0 g	Decilpoliglucosa
0,2 g	Sal disódica del ácido etilendiaminotetracético, hidratada
hasta 100,0 g	de agua, desmineralizada

El teñido del cabello se lleva a cabo aplicando al cabello una cantidad del colorante y del agente reductor ácido ascórbico (preferiblemente 1-4 g/10 ml de solución colorante) adecuada para el teñido del cabello.

ES 2 290 806 T3

Después de un tiempo de contacto de 30 minutos a 40°C, el cabello se aclara con agua tibia y se seca.

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

5

TABLA 1

10

Ej. n.º	Compuesto carbonilo	Resultado de la coloración
2	4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído	crema/beige
3	4-(dimetilamino)benzaldehído	amarillo pajizo
4	4-metoxi-1-naftaldehído	rosa viejo
5	(2E)-3-[4-dimetilamino]fenil]-2-propenal	rojo óxido
6	2,4,6-trihidroxibenzaldehído	naranja

15

20

Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

25

30

35

40

45

50

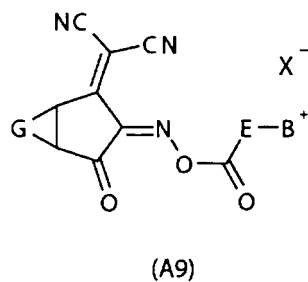
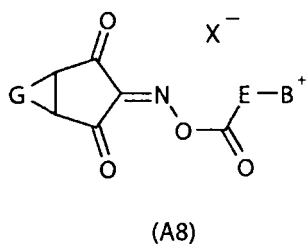
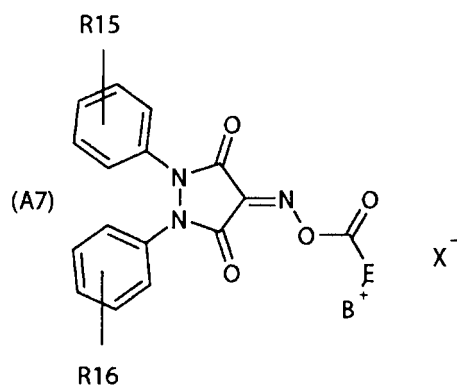
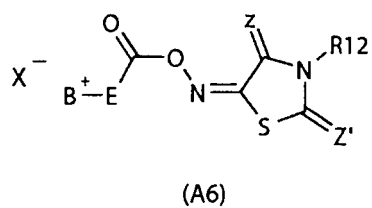
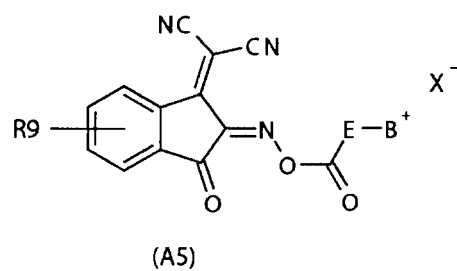
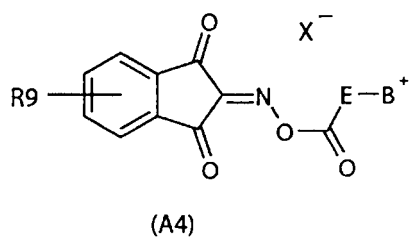
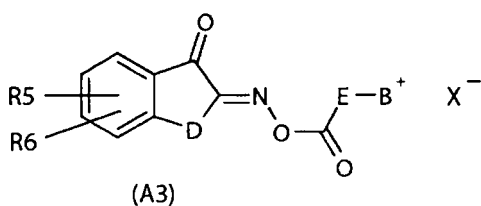
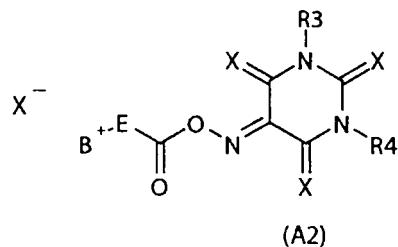
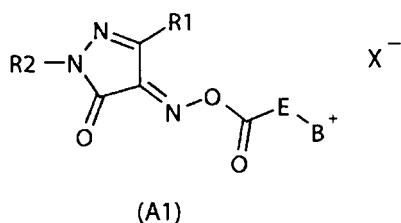
55

60

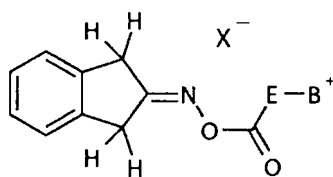
65

REIVINDICACIONES

1. Agente para colorear fibras que contienen queratina, **caracterizado** por que comprende a) ácido ascórbico, b) al menos un compuesto éster de oxima catiónico de fórmula A1 a A10;



ES 2 290 806 T3



(A10)

en donde

R1 y R2 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo arilalquilo C₁-C₄, un heterociclo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido o no sustituido, un grupo acetiloxi, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, un grupo aminoarilo sustituido o no sustituido, donde R1 puede ser igualmente un grupo alcoxi C₁-C₆.

E puede ser un puente alquilo C₁-C₄, un puente cicloalquilo C₃-C₆ o un puente arilo. B⁺ puede ser

A) un compuesto de amonio heterocíclico aromático; o

B) un compuesto de amonio heterocíclico no aromático; o

C) un compuesto alquilamonio o un compuesto arilamonio según la fórmula -N⁺R_aR_bR_c, en la cual R_a, R_b y R_c, independientemente entre sí, son un resto bencilo, un resto fenilo o un resto alquilo C₁-C₆, mientras que los grupos alquilo anteriormente mencionados pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más grupos hidroxilo o grupos amino; o

D) un grupo fosfonio catiónico; y

X⁻ es un contraión;

R3 y R4 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido o no sustituido;

Y, Y' e Y'', independientemente entre sí, son un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo NH;

D es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo sulfoxilo, un grupo sulfonilo o un grupo N-R_{5a}, donde R_{5a} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido o no sustituido;

R5 y R6, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo carboxamida, un grupo sulfonamida, un grupo carboxilo, un grupo acilo C₁-C₄, un grupo ciano o un grupo amino -NR₇R₈, donde R₇ y R₈, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;

R9 es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo carboxilo, un grupo carboxamida, un grupo ciano o un grupo amino -NR₁₀R₁₁, donde R₁₀ y R₁₁, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;

Z es un átomo de oxígeno o un grupo -NR₁₃, donde R₁₃ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;

Z' es un átomo de azufre o un grupo -NR₁₄, donde R₁₄ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆; y

R12 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo carboxialquilo C₁-C₄;

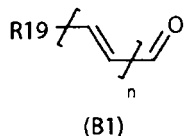
R15 y R16 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo carboxamida, un grupo sulfonamida, un grupo carboxilo, un grupo acilo C₁-C₄, un grupo ciano o un grupo amino -NR₁₇R₁₈, donde R₁₇ y R₁₈, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;

G es un anillo aromático o heteroaromático condensado, sustituido o no sustituido, con el cual puede estar condensado adicionalmente otro anillo aromático o heteroaromático;

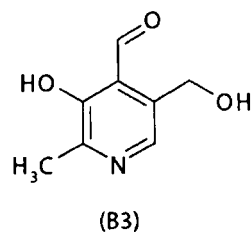
ES 2 290 806 T3

y c) al menos un compuesto carbonilo reactivo de fórmula B1 a B12;

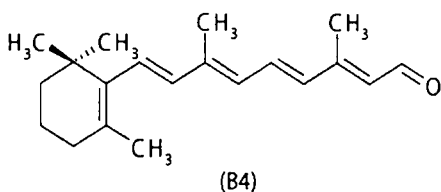
5



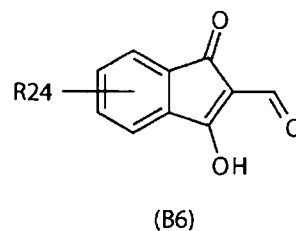
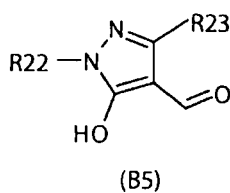
10



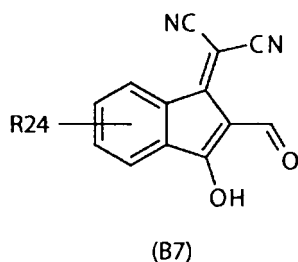
15



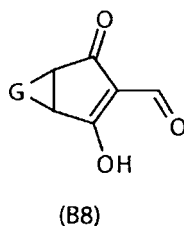
20



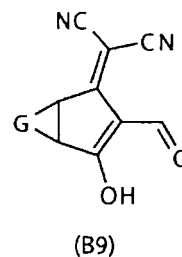
25



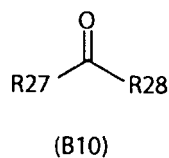
30



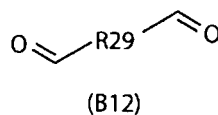
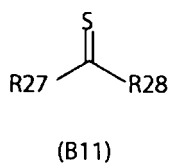
35



40



45



en donde

50 R19 es un grupo arilo sustituido o no sustituido con el cual puede estar condensado opcionalmente otro anillo aromático o un heterociclo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido; y n es 0, 1, 2 ó 3;

R20 es un grupo alquilo C₁-C₆, un radical arilo sustituido o no sustituido o un grupo heterociclo, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido; y

55 R21 es un radical pirrol, un radical imidazol, un radical pirazol, un radical indol, un radical pirrolidina, un radical morfolina, un radical dimetilamina, un radical fenol o un radical tiofenol, donde estos radicales están en cada caso unidos a la fórmula general B2 a través del heteroátomo;

60 R22 y R23 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo arilalquilo C₁-C₄, un heterociclo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido o no sustituido, un grupo acetiloxi, un grupo cicloalquilo C₃-C₆ o un grupo aminoarilo sustituido o no sustituido, y R22 puede ser igualmente un grupo alcoxi C₁-C₆;

65 R24 es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo carboxilo, un grupo carboxamida, un grupo ciano o un grupo amino -NR₂₅R₂₆, donde R₂₅ y R₂₆, independientemente entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;

ES 2 290 806 T3

R27 y R28 pueden ser idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, son un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

5 R29 es un grupo puente alquilo C₁-C₆ sustituido o no sustituido, un grupo puente alquileno C₁-C₆ o un grupo puente arilo sustituido o no sustituido

y G tiene el significado anteriormente mencionado.

10 2. Agente según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el compuesto éster de oxima catiónico de fórmula general A1 a A10 se elige de

cloruro de 3-[4-({(1,3-dioxo-1,3-dihidro-2*H*-inden-2-iliden)amino}oxi)carbonil)-bencil]-1-metil-1*H*-imidazol-3-io,

15 bromuro de 4-(dimetilamino)-1-(2-({(1,3-dioxo-1,3-dihidro-2*H*-inden-2-iliden)-amino}oxi)-2-oxoetil)piridinio,

bromuro de 4-(dimetilamino)-1-[2-({(2*E*)-4-nitro-1,3-dioxo-1,3-dihidro-2*H*-inden-2-iliden]amino}oxi)-2-oxoetil]piridinio,

20 bromuro de 3-(2-({(1,3-dioxo-1,3-dihidro-2*H*-inden-2-iliden)amino}oxi)-2-oxoetil)-1-metil-1*H*-imidazol-3-io,

bromuro de 1-metil-3-[2-({(2*E*)-4-nitro-1,3-dioxo-1,3-dihidro-2*H*-inden-2-iliden]-amino}oxi)-2-oxoetil]-1*H*-imidazol-3-io,

25 bromuro de 4-(dimetilamino)-1-[2-({(2*E*)-5-metoxi-1,3-dioxo-1,3-dihidro-2*H*-inden-2-iliden]amino}-oxi)-2-oxoetil]piridinio,

bromuro de 4-(dimetilamino)-1-[2-({(4*E*)-3-metil-5-oxo-1-fenil-1,5-dihidro-4*H*-pirazol-4-iliden]amino}oxi)-2-oxoetil]piridinio,

30 bromuro de 4-(dimetilamino)-1-(2-oxo-2-{{(4,5,6,7-tetracloro-1,3-dioxo-1,3-dihidro-2*H*-inden-2-iliden)amino}oxi)etil)piridinio y

35 bromuro de 1-(2-({(5*Z*)-1,3-dietil-4-hidroxi-6-oxo-2-tioxotetrahidro-5(2*H*)-pirimidiniliden)amino}oxi)-2-oxoetil)-4-(dimetilamino)piridinio.

3 3. Agente según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el compuesto carbonilo reactivo de las fórmulas generales B1 a B12 se elige de benzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, 2,5-dimetoxibenzaldehído, 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído, 4-nitro-benzaldehído, 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldehído, 4-(dimetilamino)benzalaldehído, (2*E*)-3-[4-(dimetil-amino)fenil]-2-propenal, 2,4,6-trihidroxibenzaldehído, 3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metiliso-nicotin aldehído, retinal todo trans, (2*E*,4*E*)-5-fenil-2,4-pentadienal, pentanodial, 4-(metilsulfanil)-benzalaldehído, 1-naftaldehído, (2*E*)-3-(4-nitrofenil)-2-propenal, 3-fenoxibenzaldehído, tereftaldehído, 3-hidroxi-1-oxo-1*H*-ciclopenta[*a*]-naftalen-2-carbaldehído, 3-hidroxi-1-oxo-1*H*-ciclopenta[*b*]-quinoxalin-2-carbaldehído, 3-hidroxi-4-metil-1-oxo-1,3a,4,8b-tetrahidrociclopenta[*b*]indol-2-carbaldehído, 4-hidroxi-6-oxo-6*H*-ciclopenta[*b*]tiofen-5-carbaldehído, 3-hidroxi-5-nitro-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído, 4,6-dicloro-3-hidroxi-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído, 7-hidroxi-5-oxo-5*H*-ciclopenta[*c*]piridin-6-carbaldehído, 7-hidroxi-5-oxo-5*H*-ciclopenta[*b*]piridin-6-carbaldehído, 3-hidroxi-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído, 5-(di-metilamino)-3-hidroxi-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído, 3-hidroxi-4,5-dimetoxi-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído, 3-hidroxi-5-metoxi-1-oxo-1*H*-inden-2-carbaldehído, 3-metil-5-(4-morfolinilo)-1-fenil-1*H*-pirazol-4-carbaldehído, 3-metil-1-fenil-5-(1*H*-pirrol-1-il)-1*H*-pirazol-4-carbaldehído, 3-metil-1-fenil-5-(1-pirrolidin-il)-1*H*-pirazol-4-carbaldehído, 3-metil-1-(2-piridinil)-5-(1-pirrolidinil)-1*H*-pirazol-4-carbaldehído, 3-metil-1-(2-piridinil)-5-(1*H*-pirrol-1-il)-1*H*-pirazol-4-carbaldehído, 4-metoxi-1-naftaldehído, 1*H*-indol-3-carbaldehído, bis[4-(di-metilamino)-fenil]metanotona, 2,4-dihidroxi-benzaldehído, 1-metil-1*H*-indol-3-carbaldehído y 3,4-dihidroxibenzaldehído.

55 4. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por que comprende el compuesto oxima de la fórmula general A1 a A10 y el compuesto carbonilo reactivo de la fórmula general B1 a B12 en cada caso en una cantidad de 0,1 a 10 por ciento en peso.

60 5. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por que comprende adicionalmente uno o más colorantes directos habituales del grupo de tintes ácidos y básicos, tintes nitroderivados, tintes azoicos, tintes de antraquinona y tintes de trifenilmetano.

6. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por que es un colorante para el cabello.

65 7. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por que comprende adicionalmente al menos un polímero natural o sintético o un polímero modificado natural habitual para composiciones cosméticas y que está en forma de una composición de tinte y marcado o una composición de color y marcado.

ES 2 290 806 T3

8. Método de coloración del cabello, en el cual un colorante según una de las reivindicaciones 1 a 6 se aplica al cabello en una cantidad adecuada para la coloración del cabello, de 30 a 120 gramos dependiendo de la longitud del cabello, el colorante para el cabello se deja actuar a 15-45 grados centígrados durante 1 a 60 minutos, y el cabello es, a continuación, bien aclarado con agua, opcionalmente lavado con un champú y/o tratado después con una composición acondicionadora del cabello y finalmente secado.

9. Uso de una combinación de a) ácido ascórbico, b) al menos un compuesto oxima de fórmula A1 a A10 según la reivindicación 1 ó 2 y c) al menos un compuesto carbonilo reactivo de fórmula B1 a B12 según la reivindicación 1 ó 3 para colorear fibras de queratina.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65