



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0923091-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0923091-2

(22) Data do Depósito: 04/12/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 15/07/2010

(51) Classificação Internacional: C09B 69/10; A61K 8/64; A61K 8/65; A61K 8/88.

(30) Prioridade Unionista: EP 08171619.3 de 15/12/2008.

(54) Título: CORANTE POLIMÉRICO, COMPOSIÇÃO, E, MÉTODO PARA TINGIR MATERIAL ORGÂNICO

(73) Titular: BASF SE, Sociedade Alemã. Endereço: 67056 Ludwigshafen, ALEMANHA(DE)

(72) Inventor: SOPHIE MARQUAIS-BIENEWALD; CHRISTIAN CREMER; OLOF WALLQUIST; XIAN-ZHI ZHOU; BARBARA WAGNER.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 04/12/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 21/11/2018

Assinado digitalmente por:

Alexandre Gomes Ciancio

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“CORANTE POLIMÉRICO, COMPOSIÇÃO, E, MÉTODO PARA TINGIR MATERIAL ORGÂNICO”

A presente invenção refere-se aos novos corantes poliméricos e às composições contendo estes compostos, a um processo para sua
5 preparação e ao seu uso para tingimento de materiais orgânicos, tais como fibras contendo queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas.

É bem sabido que compostos catiônicos têm uma afinidade boa por cabelo negativamente carregado. Estas características têm sido usadas para contatar o cabelo com moléculas pequenas, mas também com polímeros.

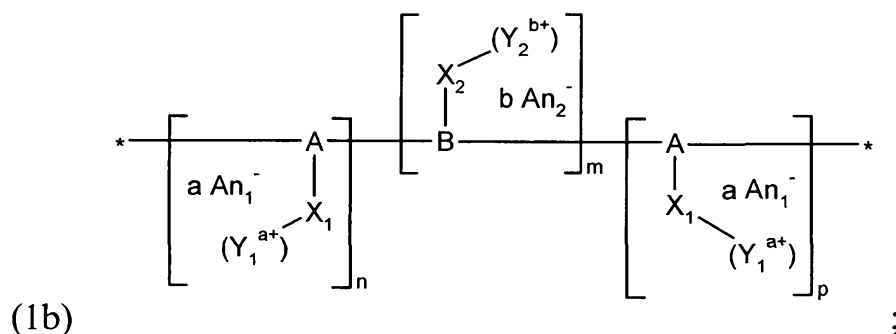
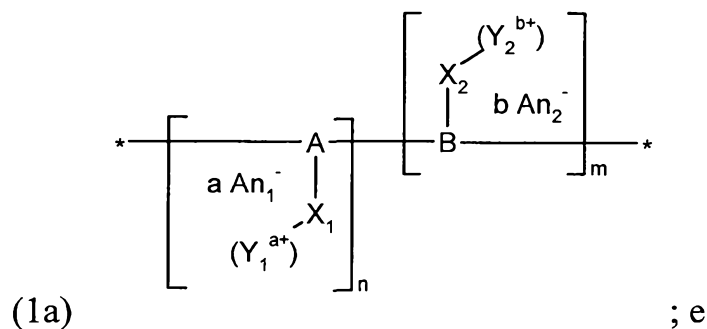
10 Numerosos corantes poliméricos catiônicos têm sido revelados para uso como um colorante para cabelo de humano, por exemplo US 4.228.259, US 4.182.612 ou FR 2.456.764. Estas referências ensinam que o grupo polimérico tem a carga catiônica.

15 Foi verificado surpreendentemente que resultados de tingimento muito bons são obtidos com corantes poliméricos para cabelo nos quais a carga catiônica está localizada no grupo corante.

20 Mais especificamente foi verificado surpreendentemente que resultados de tingimento muito bons e solidez à lavagem são obtidos com corantes de oligopeptídeos e polipeptídeos para cabelo nos quais a carga catiônica está localizada no grupo corante.

Portanto a presente invenção refere-se aos corantes poliméricos contendo oligopeptídeos e polipeptídeos selecionados de aminoácidos naturais ou sintéticos contendo pelo menos um corante catiônico covalentemente ligado.

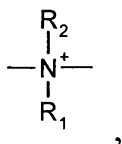
25 Preferivelmente estes corantes poliméricos correspondem às fórmulas:



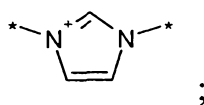
nas quais

A e B, independentemente um do outro representam uma estrutura principal polimérica selecionada de um ácido amino-carboxílico natural ou sintético;

5 X_1 e X_2 independentemente um do outro são um grupo de ligação selecionado de $-\text{C}_1-\text{C}_{30}$ alquilen-, $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ alquenileno-, ou $-\text{C}_6-\text{C}_{10}$ arileno- que está interrompido e/ou terminado em uma ou ambas extremidades com um ou mais do que um $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{N}(\text{R}_5)-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{SO}_2-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_{1-5}-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_{1-5}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{OCO}-$,

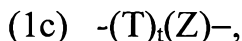


$-\text{CON}(\text{R}_1)-$, $-\text{C}(\text{NR}_1\text{R}_2)_2-$, $-(\text{R}_1)\text{NC}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})\text{R}_1-$ ou



ou um radical bivalente (heterocíclico) não-aromático ou aromático fundido ou não-fundido, saturado ou insaturado, opcionalmente

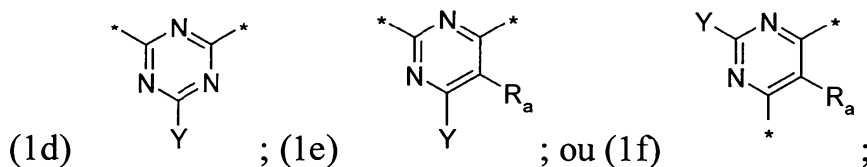
substituído opcionalmente contendo pelo menos um heteroátomo; um radical bivalente aromático ou não-aromático fundido ou não-fundido, saturado ou insaturado contendo pelo menos um heteroátomo, que está opcionalmente substituído com C₁-C₃₀alquila, C₁-C₃₀alcoxila, C₂-C₁₂alquenila, C₅-C₁₀arila, C₅-C₁₀ciclo-alquila, C₁-C₁₀alquil-(C₅-C₁₀arileno), hidroxila ou halogênio; a ligação direta; ou um radical bivalente de fórmula



na qual

T é -C₁-C₁₂alquilenos; -C₂-C₁₂alquenilenos; -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)-; ou -N⁺(R₃)(R₄)-;

Z é um birradical de fórmula



R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ independentemente uns dos outros são hidrogênio; C₁-C₁₄alquila não-substituída ou substituída, de cadeia linear ou ramificada, monocíclica ou policíclica, interrompida ou não-interrompida; C₁-C₁₄alcoxila; C₂-C₁₄alquenila; C₁-C₆alquil-amino; C₆-C₁₀arila; C₆-C₁₀aril-C₁-C₁₀alquila; C₆-C₁₀aril-C₁-C₁₀alcoxila; ou C₅-C₁₀alquil-(C₅-C₁₀arila);

R_a é hidrogênio; C₁-C₆alquila; C₁-C₆alcoxila; C₁-C₆alquil-amino; C₆-C₁₀aril-oxila; C₆-C₁₀aril-amino; SO₂R₃; cloro; ou flúor;

Y é R_a; Y₁^{a+}; ou Y₂^{b+};

A e B independentemente um do outro são 1, 2 ou 3;

T é 0 ou 1;

Y₁ e Y₂ independentemente um do outro são um resíduo de um corante orgânico; ou hidrogênio; sendo que pelo menos um de Y₁ e Y₂ é um resíduo de um corante orgânico;

An₁ e An₂, independentemente um do outro são um ânion;

A e B independentemente um do outro são um número de 1 a 3;

m é um número de 0 a 5000;

n é um número de 0 a 5000; e

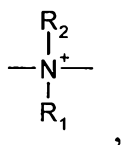
5 p é um número de 1 a 5000;

sendo que a soma de $m + n + p \geq 3$.

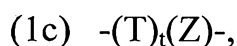
São preferidos os corantes de fórmulas (1a) ou (1b), nas quais

A e B, independentemente um do outro representam uma estrutura principal polimérica selecionada de um ácido amino-carboxílico natural ou sintético;

10 X_1 e X_2 independentemente um do outro são um grupo de ligação selecionado de $-C_1-C_{30}$ alquilenos e $-C_2-C_{12}$ alquenilenos, que está interrompido e/ou terminado em uma ou ambas extremidades com um ou mais do que um $-S-$, $-N-$, $-N=$, $-N(R_5)-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-(CH_2CH_2-O)_{1-5}-$, $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{1-5}-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-OCO-$,



20 $-CON(R_1)-$, $-C(NR_1R_2)_2-$, $-(R_1)NC(O)-$, $-C(S)R_1-$; ou um radical bivalente (heterocíclico) não-aromático ou aromático fundido ou não-fundido, saturado ou insaturado, opcionalmente substituído opcionalmente contendo pelo menos um heteroátomo; um radical bivalente aromático ou não-aromático fundido ou não-fundido, saturado ou insaturado contendo pelo menos um heteroátomo, que está opcionalmente substituído com C_1-C_{30} alquila, C_1-C_{30} alcoxila, C_2-C_{12} alquenila, C_5-C_{10} arila, C_5-C_{10} ciclo-alquila, C_1-C_{10} alquil- $(C_5-C_{10}$ arileno), hidroxila ou halogênio; a ligação direta; ou um radical bivalente de fórmula

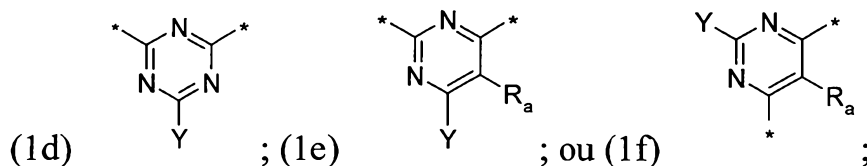


25 na qual

T é $-C_1-C_{12}$ alquilenos; $-C_2-C_{12}$ alquenilenos; $-C(O)-$; $-(CH_2CH_2-$

$O)_{1-5}-$; $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{1-5}-$; $-C(O)O-$; $-OC(O)-$; $-N(R_3)-$; $-CON(R_3)-$; $-(R_3)NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; $-S(O)_2-$; $-S(O)_2N(R_3)-$; ou $-N^+(R_3)(R_4)-$;

Z é um birradical de fórmula



R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 independentemente uns dos outros são hidrogênio; C_1 - C_{14} alquila não-substituída ou substituída, de cadeia linear ou ramificada, monocíclica ou policíclica, interrompida ou não-interrompida; C_1 - C_{14} alcoxila; C_2 - C_{14} alquenila; C_1 - C_6 alquil-amino; C_6 - C_{10} arila; C_6 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquila; C_6 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alcoxila; ou C_5 - C_{10} alquil- $(C_5$ - C_{10} arila);

R_a é hidrogênio; C_1 - C_6 alquila; C_1 - C_6 -alcoxila; C_1 - C_6 -alquil-amino; C_6 - C_{10} aril-oxila; C_6 - C_{10} -aril-amino; SO_2R_3 ; cloro; ou flúor;

Y é R_a ; Y_1^{a+} ; ou Y_2^{b+} ;

a e b independentemente um do outro são 1, 2 ou 3;

t é 0 ou 1;

Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são um resíduo de um corante orgânico; ou hidrogênio; sendo que pelo menos um de Y_1 e Y_2 é um resíduo de um corante orgânico;

An_1 e An_2 , independentemente um do outro são um ânion;

A e B independentemente um do outro são um número de 1 a 3;

m é um número de 0 a 5000;

n é um número de 0 a 5000; e

p é um número de 1 a 5000;

sendo que a soma de $m + n + p \geq 3$.

C_1 - C_{14} alquila é por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2'-dimetil-propila, ciclo-pentila, ciclo-hexila, n-hexila, n-octila, 1,1',3,3'-tetrametil-butila

ou 2-etil-hexila, nonila, decila, undecila, dodecila, tridecila ou tetradecila.

C_2 - C_{14} alquenila é por exemplo alila, metalila, isopropenila, 2-butenila, 3-butenila, isobutenila, n-penta-2,4-dienila, 3-metil-but-2-enila, n-oct-2-enila, n-dodec-2-enila, iso-dodecenila, n-dodec-2-enila ou n-octadec-4-enila.

C_6 - C_{10} arila é por exemplo fenila ou naftila.

C_1 - C_{30} alquilenos é por exemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-tetrametileno, sec-tetrametileno, terc-tetrametileno, n-pentametileno, 2-pentametileno, 3-pentametileno, 2,2'-dimetil-propileno, ciclo-pentametileno, ciclo-hexametileno, n-hexametileno, n-octametileno, 1,1',3,3'-tetrametil-tetrametileno, 2-etil-hexametileno, nonametileno, decametileno, tridecametileno, tetradecametileno, pentadecametileno, hexadecametileno, heptadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno ou eicosametileno.

“Ânion” denota, por exemplo, um ânion orgânico ou inorgânico, tal como haleto, preferivelmente cloreto e fluoreto, sulfato, hidrogeno-sulfato, fosfato, boro-tetrafluoreto, carbonato, bicarbonato, oxalato ou C_1 - C_8 alquil-sulfato, especialmente metil-sulfato ou etil-sulfato; ânion também denota lactato, formato, acetato, propionato ou um ânion complexo, tal como o sal duplo de cloreto de zinco.

Em fórmulas (1a) e (1b) preferivelmente

Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são selecionados do grupo de corantes de antraquinona, acridina, azo, azametino, hidrazometino, trifenil-metano, benzodifuranona, cumarina, diceto-pirrólo-pirrol, dioxazina, difenil-metano, formazano, indofenol indigóide, naftalimida, naftoquinona, nitroarila, merocianina, metino, oxazina, perinona, perileno, pirenoquinona, ftalocianina, fenazina, quinonaimina, quinacridona, quinoftalona, estilil, estilbeno, xanteno, tiazina e tioxanteno.

Mais preferivelmente, Y_1 e Y_2 independentemente um do outro

Também é possível que algumas funcionalidades amino da

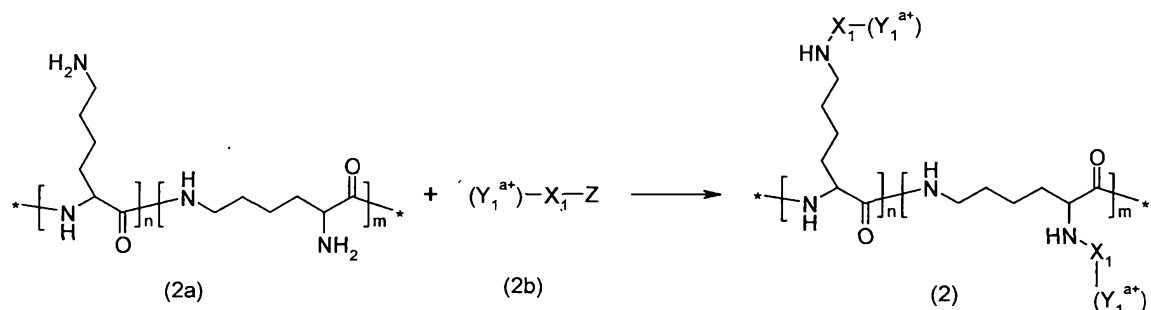
estrutura principal polimérica possam outrossim permanecerem não reagidas.

O corante polimérico de fórmula (2) é obtido por:

1. Síntese de uma polilisina a partir de lisina e

2. Reação daquela polilisina com um corante de fórmula

5 $(Y_1^{a+})-X_1-Z$. Y_1 . Z é um grupo de saída reativo tal como haleto, metoxila, tosilato:



A reação pode ser realizada em solventes como água, alcoóis, como metanol, etanol, 2-propanol ou butanol; nitrilas, como acetonitrila ou propionitrila; amidas, como dimetil-formamidas, dimetil-acetamida, N-metil-pirrolidona; hidrocarbonetos clorados como clorofórmio, cloro-benzeno ou triclouro-etileno; ou outros solventes como dimetil-sulfóxido.

Costumeiramente, a temperatura está dentro da faixa de 0 a 200°C, preferivelmente 20 a 110°C durante a mistura dos compostos iniciais.

O tempo de reação é geralmente dependente da reatividade dos compostos iniciais, da temperatura de reação selecionada e da conversão desejada. O tempo de reação selecionado está habitualmente dentro da faixa de três horas a sete dias.

A pressão de reação está geralmente dentro da faixa de 10 a 1.000 kPa especialmente de 20 a 300 kPa e mais especialmente na pressão atmosférica.

Pode ser desejável conduzir a reação dos compostos na presença de um catalisado.

Catalisadores adequados são por exemplo C₁-C₆alquil-óxido

de metal alcalino ou de metal de transição, tal como C₁-C₆alquil-óxido de sódio, de potássio ou de lítio, preferivelmente metóxido de sódio, metóxido de potássio ou metóxido de lítio, ou etóxido de sódio, etóxido de potássio ou etóxido de lítio; ou amina secundária ou terciária, tal como quinuclidina, piperidina, N-metil-piperidina, piridina, trimetil-amina, dimetil-amina, dietil-
5 amina, trietil-amina, trioctil-amina, 1,4-diaza-biciclo-[2.2.2]octano, quinuclidina, N-metil-piperidina; ou acetato de metal alcalino, por exemplo tal como acetato de sódio, acetato de potássio, ou acetato de lítio.

10 A proporção molar do corante de fórmula (2a) para o monômero de polilisina é geralmente selecionado dentro da faixa de 0,1:1 a 3:1, especialmente dentro da faixa de 0,1:1 a 1,5:1.

O produto preparado de acordo com o processo da presente invenção pode ser vantajosamente processado e isolado, se desejado purificado.

15 Costumeiramente, o processamento inicia pela diminuição da temperatura da mistura reacional para dentro da faixa de 5 a 80°C, especialmente dentro da faixa de 20 a 50°C.

Pode ser vantajoso decrescer a temperatura lentamente, durante um período de várias horas.

20 Em geral, o produto de reação é habitualmente filtrado e então lavado com água, com um solvente ou com uma solução de sal e subsequentemente seco.

Filtração é normalmente realizada em equipamento de filtração padrão, por exemplo funis de Büchner, filtros-prensa, filtros de sucção
25 pressurizada, preferivelmente em vácuo.

A temperatura para a secagem é dependente da pressão aplicada. A secagem é habitualmente realizada em um vácuo de 5,0-2,00 kPa. A secagem é habitualmente conduzida em uma temperatura dentro da faixa de 40 a 90°C.

Vantajosamente o produto é purificado por recristalização após isolamento. Solventes orgânicos e misturas de solventes são adequados para a recristalização.

Os corantes de fórmulas (1a) e (1b) de acordo com a presente invenção são adequados para tingimento de materiais orgânicos, tais como fibras contendo queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, algodão ou náilon, e preferivelmente cabelo de humano incluindo cabelos corporais como sobrancelhas, cílios, pêlos púbicos, pêlos de peito, pêlos de axila e pêlos de barba. Também pêlo animal pode ser tingido com os corantes para cabelo da invenção.

Os tingimentos obtidos são distinguidos por sua profundidade de matiz e suas boas propriedades de solidez à lavagem, tal como, por exemplo, solidez à luz, à lavagem com xampu e à esfregação.

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

- agentes de tingimento temporário
- agentes de tingimento semipermanente, e
- agentes de tingimento permanente.

A multiplicidade de matizes dos corantes pode ser aumentada pela combinação com outros corantes.

Portanto os corantes de fórmulas (1a) e (1b) da presente invenção podem ser combinados com corantes de mesma classe ou de outras classes de corantes, especialmente com corantes diretos, corantes de oxidação; combinações de precursores de corante de um composto copulante bem como um composto diazotado, ou um composto diazotado capeado; e/ou corantes reativos catiônicos.

Corantes diretos são de origem natural ou podem ser preparados sinteticamente. São corantes não-carregados, catiônicos ou aniônicos, tais como corantes ácidos.

Os corantes de fórmulas (1a) e (1b) podem ser usados em combinação com pelo menos um corante direto único diferente dos corantes de fórmulas (1a) e (1b).

Exemplos de corantes diretos são descritos em “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, páginas 248-250, e em “Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe”, 1996, publicado pela “The European Commission”, obténível em forma de disquete do “Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim”.

Corantes diretos mais preferidos que são úteis para a combinação com pelo menos um único corante de fórmulas (1a) e (1b), especialmente para tingimento semipermanente, são: 2-amino-3-nitro-fenol, sulfato de 2-amino-4-hidróxi-etil-amino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitro-fenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidróxi-etileno-p-fenileno-diamina, ácido 2-hidróxi-etil-picrâmico, 2,6-diamino-3-((piridina-3-il)-azo)-piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanil, 3-metil-amino-4-nitro-fenóxi-etanol, ácido 4-amino-2-nitro-difenileno-amina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetra-hidro-quinóal, cloridrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidróxi-etil-amino-2-nitro-benzeno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidróxi-etil)-amino-benzeno, 3-nitro-p-hidróxi-etil-amino-fenol, 4-amino-3-nitro-fenol, 4-hidróxi-propil-amina-3-nitro-fenol, metossulfato de hidróxi-antril-amino-propil-metil--morfolino, 4-nitro-fenil-amino-etil-uréia, 6-nitro-p-toluidina, Acid blue 62, Acid blue 9, Acid red 35, Acid red 87 (Eosina), 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, Blue HC 2, Blue HC 7, Blue HC 8, Blue HC 12, Orange HC 1, Orange HC 2,

Red HC 1, Red HC 10-11, Red HC 13, Red HC 16, Red HC 3, Red HC BN, Red HC 7, Violet HC 1, Violet HC 2, Yellow HC 2, Yellow HC 5, Yellow HC 5, Yellow HC 6, Yellow HC 7, Yellow HC 9, Yellow HC 12, Red HC 8, hidróxi-etil-2-nitro-p-toluidina, N,N-Bis-(2-Hidróxi-etil)-2-nitro-p-fenileno-diamina, Violet HC BS, Ácido Picrâmico, Solvent Green Verde Solvente 7.

Os corantes poliméricos para cabelo da invenção não exigem qualquer adição de um agente oxidante para revelarem seu efeito de tingimento. Este fato poderia possivelmente reduzir o dano ao cabelo. Em adição muitas das desvantagens percebidas ou documentadas dos atuais corantes oxidativos para cabelo como sua irritação para a pele, sua sensibilização da pele e suas propriedades alergênicas podem ser evitadas pelo uso dos corantes para cabelo da invenção. Também, os corantes para cabelo da invenção são mais fáceis de aplicar e de usar em formulações do que os corantes oxidativos para cabelo porque não ocorre nenhuma reação química durante a aplicação sobre a cabeça. Especialmente vantajoso é o fato de que o tempo de tingimento é significativamente mais curto (ca. 5-10 min) do que o tingimento usando os corantes oxidativos.

Ademais, os corantes de fórmulas (1a) e (1b) podem ser combinados com pelo menos um corante azo catiônico, por exemplo os compostos revelados em GB-A-2.319.776 bem como os corantes de oxazina descritos em DE-A-299.12 327 e suas misturas com outros corantes diretos aqui mencionados.

Os corantes de fórmulas (1a) e (1b) também podem ser combinados com corantes ácidos, por exemplo os corantes que são conhecidos de nomes internacionais (Color Index), ou de nomes comerciais.

Os corantes de fórmulas (1a) e (1b) também podem ser combinados com corantes não-carregados.

Ademais os corantes de fórmulas (1a) e (1b) também podem ser usados com sistemas de corante de oxidação.

Corantes de oxidação, que, no estado inicial, não são corantes mas precursores de corantes são classificados de acordo com suas propriedades químicas em compostos copulantes e reveladores.

Corantes de oxidação adequados são descritos por exemplo em:

- DE 19 959 479, especialmente em coluna 2, linha 6 até coluna 3, linha 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", capítulo 8, em páginas 264 - 267 (corantes de oxidação);

Compostos reveladores preferidos são por exemplo aminas aromáticas primárias, que substituídas na posição para ou orto com um resíduo amino ou hidroxila substituído ou não-substituído, ou derivados de diamino-piridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-amino-pirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraamino-pirimidina, ou aldeídos insaturados como descritos em DE 19.717.224, especialmente em página 2, linha 50 a linha 66 e em página 3 linha 8 a linha 12, ou compostos reveladores catiônicos como descritos em WO 00/43367, especialmente na página 2, linha 27 até a página 8, linha 24, em particular na página 9, linha 22 até a página 11, linha 6.

Ademais, compostos reveladores em sua forma de sal de adição de ácido fisiologicamente compatível, tal como sulfato ou cloridrato podem ser usados. Compostos reveladores, que têm radicais OH aromáticos também são adequados em sua forma de sal com uma base, tal como fenolatos de metal alcalino.

Compostos reveladores preferidos são revelados em DE 19959479, página 2, linha 8 - 29.

Compostos reveladores mais preferidos são p-fenileno-diamina, p-toluileno-diamina, p-, m- o-amino-fenol, sulfato de N,N-bis-(2-

hidróxi-etil)-p-fenileno-diamina, sulfato de 2-amino-4-hidróxi-etil-amino-anisol, hidróxi-etil-3,4-metileno-dióxi-anil, 1-(2'-hidróxi-etil)-2,5-diaminobenzeno, 2,6-dimetóxi-3,5-diamino-piridina, cloridrato de hidróxi-propil-bis-(N-hidróxi-etil-p-fenileno-diamina), sulfato de hidróxi-etil-p-fenileno-diamina, 4-amino-3-metil-fenol, sulfato de 4-metil-amino-fenol, 2-amino--metil-4-amino-fenol, 4,5-diamino-1-(2-hidróxi-etil)-1H-pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraamino-pirimidina, 2-hidróxi-4,5,6-triamino-pirimidina ou sulfato de 4-hidróxi-2,5,6-triamino-pirimidina.

Os compostos copulantes preferidos são derivados de m-fenileno-diamina, naftol, resorcina e derivados de resorcina, pirazolona e derivados de m-amino-fenol, e muito mais preferivelmente os compostos copulantes revelados em DE 19959479, página1, linha 33 a página 3, linha 11.

Ademais, compostos auto-oxidáveis podem ser usados em combinação com os corantes de fórmulas (1a) e (1b).

Os corantes de fórmulas (1a) e (1b) também pode ser utilizados em combinação com corantes naturalmente ocorrentes.

Ademais, os corantes de fórmulas (1a) e (1b) também podem ser usados em combinação com compostos diazotados capeados.

Compostos diazotados adequados são por exemplo os compostos de fórmulas (1) - (4) em WO 2004/019897 (*bridging gages* 1 e 2) e os correspondentes componentes (I) -(IV) solúveis em água como revelados na mesma referência em páginas 3 a 5.

Ademais, os corantes da presente invenção também podem ser combinados com corantes que são preparados pela reação de um composto carbonilado reativo e um composto CH-ácido como descrito em DE 10.2006.062.435 A1, WO 00038638, DE 10241076 e WO 05120445;

- com corantes de tiadiazol como descritos em DE

10.2006.036898 e DE 10.2005.055496,

- com corantes de enxofre estilbênicos fluorescentes como descritos por exemplo em WO 07110532, WO 07110542,

- com corantes de tetraaza-pentametino como descritos em
5 WO 07071684 e WO 07071686,

- com corantes catiônicos diméricos como descritos em FR 2879195, FR 2879127, FR 2879190, FR 2879196, FR 2879197, FR 2879198, FR 2879199, FR 2879200, FR 2879928, FR 2879929, WO 06063869,

- com corantes azo e de estiril como descritos em EP
10 0850636,

- com corantes aniônicos poliméricos como descritos em FR 2882929,

- com corantes de dissulfeto como descritos em WO 0597051, EP 1647580, WO 06136617,

- com corantes tiol como descritos em WO 07025889, WO 07039527, e

- com polímeros condutivos como descritos em US 20050050650, US 7217295.

20 A presente invenção também se refere às formulações, que são usadas para o tingimento de materiais orgânicos, preferivelmente fibras contendo queratina, e muito mais preferivelmente cabelo de humano, contendo pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b).

25 Preferivelmente os corantes de fórmulas (1a) e (1b) são incorporados na composição para tratar material orgânico, preferivelmente para tingimento em quantidades de 0,001 - 5% em peso (doravante indicado meramente como “%”), particularmente 0,005 - 4%, mais particularmente 0,1 - 3%, baseadas no peso total da composição.

As composições de tingimento da presente invenção são aplicadas sobre o cabelo em uma faixa de temperaturas de 10 a 200,

preferivelmente 18 a 80, e muito mais preferivelmente de 20 a 40°C.

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

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

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

Formas preferidas de formulações são as composições prontas-para-uso ou 'kits' ou dispositivos de tingimento de multicompartimentos ou quaisquer sistemas de embalagem de multicompartimentos com compartimentos como descritos por exemplo em US 6.190.421, coluna 2, linhas 16 a 31.

O valor de pH das composições prontas-para-uso é habitualmente de 2 a 11, preferivelmente de 5 a 10.

Formulações cosméticas para o cuidado do cabelo são preparações para tratamento de cabelo, e.g. preparações para lavagem de cabelo na forma de xampus e condicionadores, preparações para o cuidado do cabelo, e.g. preparações para pré-tratamento ou produtos para serem deixados sobre o cabelo tais como *sprays*, cremes, géis, loções, musses e óleos, tônicos capilares, cremes de estilização, pomadas, enxaguatórios capilares, pacotes de tratamento, tratamentos intensivos de cabelo, preparações de estruturação de cabelo, e.g. preparações para ondulação de cabelo para ondulações permanentes (ondulação quente, ondulação suave, ondulação fria), preparações alisadoras de cabelo, preparações líquidas para moldagem de cabelo, espumas de cabelo, *sprays* para cabelo, preparações alvejantes, e.g. soluções de peróxido de hidrogênio, xampus clareadores, cremes alvejantes, pós alvejantes, óleos ou pastas alvejantes, agente colorantes temporários, semipermanentes ou permanentes para cabelo, preparações contendo corantes

autooxidáveis, ou agentes colorantes naturais para cabelo, tais como hena ou camomila.

Para uso sobre o cabelo de humano, as composições de tingimento da presente invenção podem habitualmente serem incorporadas em um veículo cosmético aquoso. Veículos cosméticos aquosos adequados incluem, por exemplo emulsões W/O, O/W, O/W/O, W/O/W ou PIT e todos os tipos de microemulsões, cremes, *sprays*, emulsões, géis, pós e também soluções espumantes contendo tensoativo, e.g. xampus ou outras preparações, que são adequadas para uso sobre fibras contendo queratina. Tais formas de uso são descritas em detalhe em “Research Disclosure 42448” (August 1999). Se necessário, é possível incorporar as composições de tingimento em veículos anidros, como descritos, por exemplo, em US-3.369.970, especialmente coluna 1, linha 70 até coluna 3, linha 55. As composições de tingimento de acordo com a invenção também são excelentemente apropriadas para o método de tingimento descrito em DE-A-3.829.870 usando uma escova tingidora ou um pente tingidor.

Os constituintes do veículo aquoso estão presentes nas composições de tingimento da presente invenção em quantidades costumeiras; por exemplo emulsificadores podem estar presentes nas composições de tingimento em concentrações de 0,5 a 30 % em peso e espessantes em concentrações de 0,1 a 25 % em peso da composição de tingimento total.

Outros veículos para composições de tingimento são por exemplo descritos em “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, páginas 248-250, especialmente na página 243, linha 1 até a página 244, linha 12.

Se os corantes de fórmulas (1a) e (1b) são usados juntamente com corantes de oxidação e/ou seus sais de adição com um ácido, podem ser armazenados separados ou juntos. Preferivelmente os corantes de oxidação e

os corantes diretos que não são estáveis à redução ou base são armazenados separadamente.

Os corantes de fórmulas (1a) e (1b) podem ser armazenados em uma preparação líquida ou pastosa (aquosa ou não-aquosa) ou na forma de um pó seco.

Quando os corantes são armazenados separadamente, os componentes reativos são intimamente misturados uns com os outros diretamente antes do uso. No caso de armazenagem seca, uma quantidade definida de água quente (de 50 a 80°C) é habitualmente adicionada e uma mistura homogênea é preparada antes da utilização.

As composições de tingimento de acordo com a invenção podem conter quaisquer ingredientes ativos, aditivos ou adjuvantes conhecidos para tais preparações, como tensoativos, solventes, bases, ácidos, perfumes, adjuvantes poliméricos, espessantes e estabilizadores de luz.

Os seguintes adjuvantes são preferivelmente usados nas composições de tingimento de cabelo da presente invenção: polímeros não-iônicos, polímeros catiônicos, copolímeros de acrilamida / cloreto de dimetildialil-amônio, copolímeros de vinil-pirrolidona / metacrilato de dimetil-amino-etila quaternizado com sulfato de dietila, copolímeros de vinil-pirrolidona / metocloreto de imidazólio; poli(vinil-álcool) quaternizado, polímeros anfotéricos e zwitteriônicos, polímeros aniônicos, espessantes, agentes de estruturação, compostos condicionadores de cabelo, hidrolisados de proteína, óleos de perfume, dimetil-iso-sorbitol e ciclo-dextrinas, agentes de solubilização, ingredientes ativos anticaspa, substâncias para ajuste do valor de pH, pantenol, ácido pantotênico, alantoína, ácidos pirrolidona-carboxílicos e seus sais, extratos de plantas e vitaminas, colesterol; estabilizadores de luz e absorvedores de UV, reguladores de consistência, gorduras e ceras, alcanol-amidas graxas, poli(etileno-glicóis) e poli(propileno-glicóis) tendo um peso molecular de 150 a 50.000, agentes complexantes,

substâncias de penetração e de inchamento, agentes opacificantes, agentes peroléscentes, propelentes, antioxidantes, polímeros contendo açúcar, sais de amônio quaternário e agentes inibidores de bactérias.

As composições de tingimento de acordo com a presente invenção geralmente contêm pelo menos um tensoativo. Tensoativos apropriados são zwiteriônicos ou anfotéricos, ou mais preferivelmente tensoativos aniônicos, não-iônicos e/ou catiônicos.

Uma outra modalidade da presente invenção refere-se ao tingimento de fibras contendo queratina.

Os processos compreendem:

(a) tratar a fibra contendo queratina com pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b) e

(b) deixar a fibra em repouso e então lavar a fibra.

Os corantes de fórmulas (1a) e (1b) são adequados para todos os tipos de tingimento de cabelo, isto é quando o tingimento do cabelo é realizado pela primeira vez, e também para o tingimento de novo subsequentemente, ou o tingimento de tufo de cabelo ou de partes do cabelo.

Os corantes de fórmulas (1a) e (1b) são aplicados sobre o cabelo por exemplo por massagem com a mão, um pente, uma escova, ou um frasco combinado com um pente ou um bocal.

Os processos para tingimento de acordo com a invenção, se são ou não para tingimento realizado na presença de um outro corante dependerá do matiz da cor a ser obtido.

Adicionalmente preferido é um processo para o tingimento de fibras contendo queratina que compreende tratar a fibra contendo queratina com pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b), uma base e um agente oxidante.

Uma modalidade preferida para tingimento de fibras contendo queratina, em particular cabelo de humano, com um corante de fórmulas (1a)

e (1b) e um agente oxidante, compreende:

a₁) tratar a fibra contendo queratina com o agente oxidante, que opcionalmente contém pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b),

5 b₁) tratar a fibra contendo queratina com uma composição livre de agente oxidante, que opcionalmente contém pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b); ou alternativamente

a₂) tratar a fibra contendo queratina com uma composição livre de agente oxidante, que opcionalmente contém pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b);

10 b₂) tratar a fibra contendo queratina com um agente oxidante, que opcionalmente contém pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b),

com a condição de que pelo menos em uma das etapas de processo a₁), a₂), b₁) ou b₂) um corante de fórmula (1a) e (1b) esteja presente.

15 Em geral, a composição contendo agente oxidante é deixada sobre a fibra por 0 a 45 minutos, em particular por 15 a 30 minutos a de 15 a 45°C.

A composição livre de agente oxidante habitualmente contém aditivos e adjuvantes costumeiros. Preferidos são aqueles, que estão descritos no Pedido de Patente Alemã, em coluna 3, linha 17 a linha 41.

20 Em geral, o corante de fórmulas (1a) e (1b) e a composição contendo o agente oxidante são deixados sobre a fibra por 5 a 45 minutos, em particular por 10 a 25 minutos a de 15 a 50°C.

25 Uma modalidade preferida do processo é lavar o cabelo após o tingimento com um xampu e/ou ácido fraco, tal como ácido cítrico ou ácido tartárico.

Os corantes de fórmulas (1a) e (1b) que são estáveis à redução podem ser armazenados juntos com as composições livres de agente oxidante e podem ser aplicados como uma composição única.

Vantajosamente as composições contendo um corante de

fórmula (1a) e (1b) que não são estáveis à redução são preparadas com a composição livre de agente oxidante imediatamente antes do processo de secagem.

Em uma outra modalidade, o corante de fórmulas (1a) e (1b) e a composição livre de agente oxidante podem ser aplicados simultânea ou sucessivamente.

Costumeiramente, a composição contendo agente oxidante é uniformemente aplicada em uma quantidade relacionada com a quantidade de cabelo, habitualmente em quantidades de 30 a 200 g.

Agentes oxidantes são por exemplo persulfato ou soluções diluídas de peróxido de hidrogênio, emulsões de peróxido de hidrogênio ou géis de peróxido de hidrogênio, peróxidos de metal alcalino-terroso, peróxidos orgânicos, tais como peróxidos de uréia, peróxidos de melamina, ou agentes permanentes de bromato de metal alcalino também são aplicáveis se for usado um pó matizador baseado em corantes diretos, semi-permanentes para o cabelo.

Outros agentes oxidantes preferidos são:

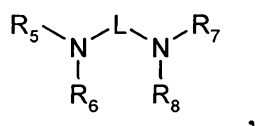
- agentes oxidantes para obter uma coloração clareada, como descritos em WO 97/20545, especialmente página 9, linhas 5 a 9,
- agentes oxidantes na forma de solução fixadora de ondulação permanente, como descritos em DE-A-19.713.698, especialmente página 4, linhas 52 a 55, e linhas 60 e 61 ou EP-A-1062940, especialmente página 6, linhas 41 a 47 (e na equivalente WO 99/40895).

Agente oxidante muito mais preferido é peróxido de hidrogênio, preferivelmente usado em uma concentração de cerca de 2 a 30%, mais preferivelmente de cerca de 3 a 20%, e muito mais preferivelmente de 6 a 12% em peso da composição correspondente.

Os agentes oxidantes podem estar presentes nas composições de tingimento de acordo com a invenção preferivelmente em uma quantidade

de 0,01% a 6%, especialmente de 0,01% a 3%, baseada na composição de tingimento total.

Em geral, o tingimento com um agente oxidante é realizado na presença de uma base, por exemplo amônia, carbonatos de metal alcalino (potássio ou lítio), carbonatos de metal alcalino-terroso, alcanol-aminas, tais como mono-, di- ou trietanol-amina, hidróxidos de metal alcalino (sódio), hidróxidos de metal alcalino-terroso ou compostos de fórmula:



na qual

L é um resíduo de propileno, que pode estar substituído com OH ou C₁-C₄alquila; e

R₅, R₆, R₇ e R₈ independentemente ou dependentemente uns dos outros são cada um hidrogênio; C₁-C₄alquila; ou hidróxi-(C₁-C₄)alquila.

O valor de pH da composição contendo agente oxidante é habitualmente de 2 a 7, e em particular de cerca de 2 a 5.

Um método preferido de aplicar formulações contendo os corantes de fórmulas (1a) e (1b) sobre a fibra contendo queratina, preferivelmente o cabelo é pelo uso de um “kit” ou dispositivo de tingimento de multicompartimentos ou qualquer outro sistema de embalagem de multicompartimentos, como descrito por exemplo em WO 97/20545 na página 4, linha 19 a linha 27.

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

Uma modalidade adicional da presente invenção refere-se a um método de tingir cabelo com corantes oxidativos, que compreende:

a. misturar pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b) e opcionalmente pelo menos um composto copulante e pelo menos um composto revelador, e um agente oxidante, que opcionalmente contém pelo

menos um outro corante, e

b. contatar as fibras contendo queratina com a mistura conforme preparada em etapa a.

Para ajustar o valor de pH ácidos orgânicos ou inorgânicos, como por exemplo descritos em DE 199 59 479, coluna 3, linha 46 até linha 53 são adequados.

Ademais, a presente invenção refere-se a um processo de tingir fibras contendo queratina com corantes de fórmulas (1a) e (1b) com compostos auto-oxidáveis e opcionalmente outros corantes.

10 O processo compreende:

a. misturar pelo menos um composto auto-oxidável e pelo menos um composto revelador e pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b) e opcionalmente outros corantes, e

15 b. tratar a fibra contendo queratina com a mistura preparada em etapa a.

Ademais, a presente invenção refere-se a um processo para tingir fibras contendo queratina com os corantes de fórmulas (1a) e (1b) e compostos diazotados capeados, que compreende:

20 a. tratar as fibras contendo queratina sob condições alcalinas com pelo menos um composto diazotado capeado e um composto copulante, e opcionalmente um composto revelador e opcionalmente um agente oxidante, e opcionalmente na presença de um outro corante, e opcionalmente com pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b), e

25 b. ajustar o pH dentro da faixa de 6 a 12 pelo tratamento com um ácido, opcionalmente na presença de um outro corante, e opcionalmente pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b),

com a condição de que pelo menos em uma etapa a. ou b. pelo menos um corante de fórmulas (1a) e (1b) esteja presente.

O composto diazotado capeado e o composto copulante e

opcionalmente o agente oxidante e o composto revelador podem ser aplicados em qualquer ordem desejado sucessiva ou simultaneamente.

Preferivelmente, o composto diazotado capeado e o composto copulante são aplicados simultaneamente, em uma composição única.

5 “Condições alcalinas” denota um pH dentro da faixa de 8 a 10, preferivelmente 9-10, especialmente 9,5-10, que é alcançado pela adição de bases, por exemplo carbonato de sódio, amônia ou hidróxido de sódio.

10 As bases podem ser adicionadas no cabelo, nos precursores de corante, no composto diazotado capeado e/ou no componente copulante solúvel em água, ou nas composições de tingimento contendo os precursores de corante.

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

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

20 As composições de tingimento alcalinas de etapa a. e as composições de tingimento ácidas de etapa b. são deixadas sobre a fibra por 5 a 60 minutos a de 15 a 45°C, em particular por 5 a 45 minutos a de 20 a 30°C.

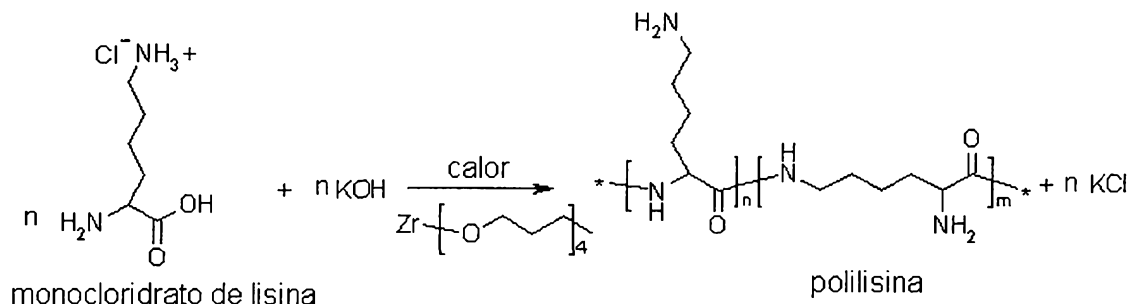
 Ademais, a presente invenção refere-se a um processo para tingir fibras contendo queratina com os corantes de fórmulas (1a) e (1b) e pelo menos um corante ácido.

25 Os seguintes exemplos servem para ilustrarem os processos para tingimento sem limitação dos respectivos processos. Salvo indicação em contrário, as partes e as percentagens são em peso. As quantidades de corante indicadas são em relação ao material sendo tingido.

Exemplos de preparação

Exemplo A1:

Etapa 1

Método de preparação:

Uma mistura de L-lisina HCl (50g, 274 mmol) e KOH (15,36g, 274 mmol) é introduzida em um frasco de fundo redondo aberto de 3 bocas equipado com um agitador mecânico. 5 mL de água são adicionados e a mistura é agitada até ter uma consistência de polpa e subsequentemente é aquecida para 150°C. Quando a mistura estiver fundida, Zr(OⁿBu)₄ (4 mL, 80% em peso, 3% em mol com relação ao monômero L-lisina) é adicionado como catalisador e mantido por 0,5 h.

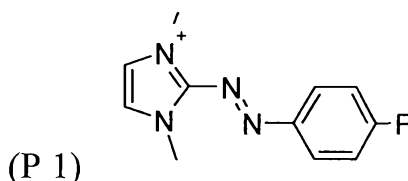
A mistura é então aquecida a até 180°C por 3h.

A água que é formada durante a polimerização é permitida escapar do reator aberto. O sólido marrom resultante é dissolvido em água.

As impurezas insolúveis são removidas por filtração e a solução aquosa é liofilizada para dar o polímero (A1) como um sólido amarelo-marrom.

M_w 2,68k; M_n 1,4k

¹H RMN (MeOD-d₆): δ[ppm] 4,3 (br, 1H), 4,0 (br, 2H), 3,4-3 (br, 17H incluindo MeOD), 2,8 (m, 9H), 2-1,1 (br, 111H)

Exemplo A2:

A síntese do intermediário P1 é descrita em *IP.com Journal*

(2004), 4(9), 31.

2,2 g de polilisina.KCl obtida Exemplo A1 são reagidos com 0,255 g de derivado fluorado P1 (1 mmol) em 5 mL de metanol na temperatura ambiente por 2 dias.

5 Após a reação, os sais precipitados são eliminados por filtração e a solução metanólica é evaporada sob vácuo (0,1 kPa) para dar 2,7 g de polímero vermelho (A2).

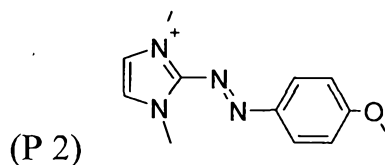
Exemplo A3:

10 2,2 g de polilisina. KCl obtida em Exemplo A1 são reagidos com 0,637g de derivado fluorado P1 (2,5 mmol) em 5 mL de metanol na temperatura ambiente por 7 dias.

Após a reação, os sais precipitados são eliminados por filtração e a solução metanólica é evaporada sob vácuo (0,1 kPa) para dar 2,587 g de polímero vermelho (A3).

15 ¹H RMN (MeOD-d₆): δ[ppm] 8-7,8 (br, 1H), 7,6-7,45 (br, 1H), 6,95-6,75 (br, 1H), 4,6-3,85 (br, 3,5H), 3,7-2,75 (br 17 H incluindo solvente), 2,2-0,9 (br, 13H)

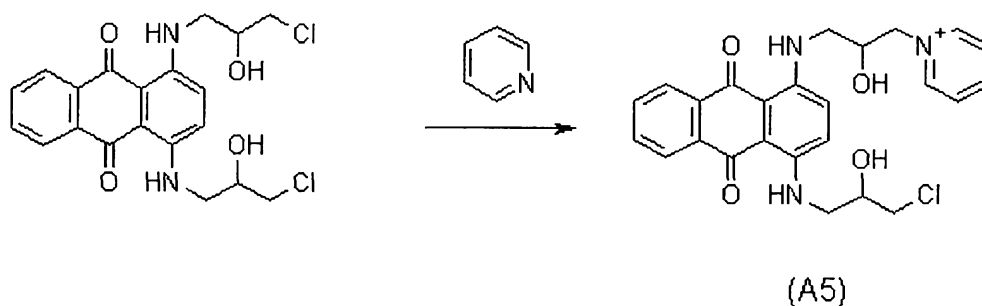
Exemplo A4:



20 A síntese do intermediário P2 é descrita em WO 2004/7083312.

1,1 g de polilisina. KCl obtida em Exemplo A1 são reagidos com 0,133 g de derivado metoxilado P2 (0,5 mmol) em 5 mL de metanol na temperatura ambiente por 2 dias.

25 Após a reação, os sais precipitados são eliminados por filtração e a solução metanólica é evaporada sob vácuo (0,1 kPa) para dar 712 mg de polímero vermelho (A4).

Exemplos A5 e A6:Exemplo A5:

Uma mistura de 1,27 g de 1,4-Bis[(3-cloro-2-hidróxi-propil)-amino]-9,10-antracenodiona (30 mmol) preparada como descrito em *J. Med. Chem* 1992, vol. 35, n°23, 4259-4263 em 12,7 mL de piridina e 12,7 mL de tolueno é aquecida a 100°C sob atmosfera de nitrogênio por 2 dias. Após esfriamento a mistura reacional é evaporada até a secura e recristalizada com uma mistura de dioxano e metanol (1/1). O sólido é filtrado e lavado com dioxano.

Após secagem, são obtidos 1,08 g de um pó azul escuro (A5) rendendo 72%.

MS (ES⁺): m/z 465. ¹H RMN (DMSO-d₆): δ[ppm] 10,95 (s, 1H), 9,03 (d, 2H), 8,60 (t, 1H), 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, 1H), 4,5 (m, 1H), 4,2 (br 1H), 3,9 (br, 1H), 3,8-3,4 (br, 6H)

Exemplo A6:

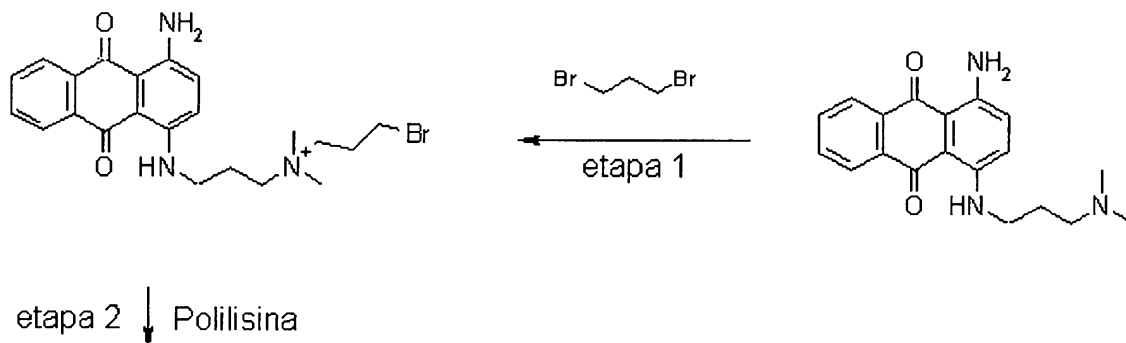
441 mg de poilisina.KCl A1 (2 meq. de NH₂) e 251 mg de (A5) (1 mmol) são solubilizados em 3 mL de DMSO.

A mistura reacional é agitada por 16 h na temperatura ambiente e 3 dias a 100°C. Após esfriamento, a mistura reacional é precipitada em 40 mL de acetato de etila. O sólido é filtrado e lavado duas vezes com acetato de etila. Após secagem sob vácuo são obtidos 615 mg de um pó azul escuro (A6).

^1H RMN (MeOD- d_6): δ [ppm] 9,05 (br, 2H), 8,65 (br, 1H), 8,32 (br, 1H), 8,15 (br, 3H), 7,8 (br, 2H), 7,75-7,5 (br, 2) 4,8-2,9 (br, incluindo MeOD), 2-1,3 (br 17H)

Exemplos A7:

5 etapa 1, etapa 2, Polilisina



A7

Exemplo A8

Etapa 1

10 Uma solução de 2,37 g de 1-amino-4-(3-dimetil-amino-propil)-amino-antraquinona (preparada como descrito em DE 2927520) e 7,5 mL de dibromo-propano em 30 mL de clorofórmio é agitada por 16 h a 60°C. Após esfriamento da mistura reacional para a temperatura ambiente, o produto é filtrado e seco sob vácuo a 30°C para dar 3,25g de um pó azul (A7).

15 MS (ES⁺): m/z 444, 446. UV/VIS (metanol): $\lambda_{\text{máx}}$ 603 nm. ^1H RMN (DMSO- d_6): 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).

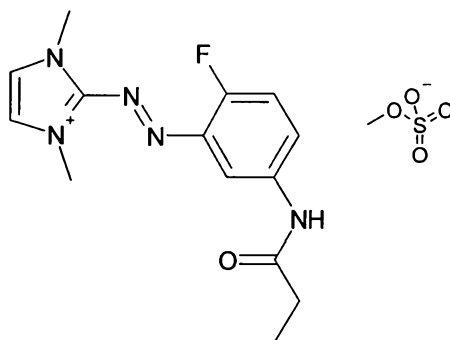
Etapa 2

20 552 mg de polilisina.KCl A1 (2,5 meq. de NH_2) e 525 mg de composto preparado em etapa 1 (A7) (1 mmol) são solubilizados em uma mistura de 2 mL de metanol e 3 mL de acetonitrila a 70°C. A mistura reacional é agitada por 3 dias a 70°C. Após esfriamento, a mistura reacional é precipitada em 30 mL de acetato de etila. O sólido é filtrado e lavado duas

vezes com acetato de etila. Após secagem sob vácuo são obtidos 306 mg de um pó azul escuro (A8).

^1H RMN (DMSO- d_6): δ [ppm] 10,9 (br, 1H), 8,5-7,8 (br, 4H), 7,65 (br, 2H), 7,35 (br, 1H), 7,2 (br, 1H), 3,8-2,7 (br, 43H), 2,7-2,5 (br, 2H), 2,1-1 (br, 20H)

Exemplo A9:



(P 3)

A síntese do bloco de construção fluorado (P3) é descrita em patente WO2006136617.

552 mg de poilisina.KCl A1 (2,5 meq. de NH_2) e 521 mg de B (1 mmol) são solubilizados em 5 mL de metanol e agitados por 5 dias na temperatura ambiente. A mistura reacional é precipitada em 40 mL de acetato de etila, o sólido é filtrado e lavado duas vezes com acetato de etila. Após secagem sob vácuo são obtidos 578 mg de um pó azul escuro (A9).

^1H RMN (MeOD- d_6): δ [ppm] 8,56,8 br, 4,4-3,5 br; 3.-0,9 br

B. Exemplo de aplicação

Amostras de cabelo

Para os exemplos de aplicação os seguintes tipos de cabelo têm sido usados:

- 1 cacho de cabelo louro (VIRGIN White Hair fro IMHAIR Ltd., via G. Verga 8, 90134 Palermo (Itália)),
- 1 um cacho de cabelo louro médio (UNA-Europ. nature hair, Corante louro médio de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Alemanha),

- 1 um cacho de cabelo alvejado (UNA-Europ. nature hair, Corante louro alvejado branco de Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Alemanha).

Solução de tingimento:

5 0,2 ou 1% p/p de um dos corantes descritos em exemplos A1 a A5 é dissolvido em uma solução de Plantaren (Plantacare 200UP 10% p/p (ID: 185971.5) em água; pH ajustado para 9,5 com solução de ácido cítrico 50% ou solução de monoetanol-amina 50%).

10 Os cachos de cabelo são tingidos de acordo com o seguinte procedimento:

 A solução de tingimento é aplicada diretamente no cabelo seco, incubada por 20 min. na temperatura ambiente, e então removida por enxágue sob água de torneira (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; fluxo de água: 5-6 L/min.). Então o cabelo é prensado com um papel-toalha e seco
15 durante a noite na temperatura ambiente sobre uma placa de vidro.

 Para a determinação da solidez à lavagem dois conjuntos de cachos de cabelo são tingidos sob as mesmas condições. Um conjunto dos cachos tingidos é lavado com um xampu comercial (GOLDWELL Definition Color & Highlights, xampu condicionador-cor) usando aproximadamente 0,5
20 g de xampu para cada cacho sob água de torneira (temperatura da água: 37°C +/- 1°C; fluxo 5-6 L/min).

 Finalmente os cachos são enxaguados sob água de torneira, prensados com um papel-toalha, penteados e secos com um secador de ar ou na temperatura ambiente. Este procedimento é repetido 10 vezes.

25 Então a perda de cor do conjunto de cachos lavados em relação ao conjunto de cachos não lavados é avaliada usando uma Escala de Cinza (de 1 a 5 com 5 sendo de completamente não-modificado) de acordo com: "Industrial Organic Pigments" de Herbst & Hunger, 2nd ed., página 61, N° 10: DIN 54.001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Änderung der Farbe",

ISO 105-A02-1993.

Tabela 1: Resultados de Coloração

Exemplo	Corante	% em peso de corante em plantaren	Tipo de cabelo	Cor	Intensidade	Brilho	Solidez à lavagem
B1	A2	0,1	louro	vermelha	moderada	bom	4-5
			louro médio	vermelha	moderada	bom	4-5
			alvejado	vermelha	moderada	bom	4-5
B2	A2	0,3	louro	vermelha	boa	bom	4-5
			louro médio	vermelha	boa	bom	4-5
			Alvejado	vermelha	boa	bom	4
B3	A3	0,1	louro	vermelha	boa	bom	4-5
			louro médio	vermelha	boa	bom	4-5
			Alvejado	vermelha	boa	bom	4-5
B4	A3	0,3	louro	vermelha	boa	bom	4-5
			louro médio	vermelha	boa	bom	4
			Alvejado	vermelha	boa	bom	4-5
B5	A4	0,1	louro	vermelha	boa	bom	4-5
			louro médio	vermelha	boa	bom	4
			Alvejado	vermelha	boa	bom	4-5
B6	A6	0,1	louro	azul	boa	bom	4
			louro médio	azul	boa	bom	4
			Alvejado	azul	boa	bom	3-4
B7	A7	0,1	louro	azul	boa	bom	4
			louro médio	azul	boa	bom	3-4
			Alvejado	azul	boa	bom	3
B8	A8	0,1	louro	azul	moderada	moderada	4-5
			louro médio	azul	moderada	moderada	4-5
			Alvejado	azul	boa	bom	4
B9	A8	0,5	louro	azul	boa	bom	4-5
			louro médio	azul	boa	bom	4-5
			Alvejado	azul	boa	bom	4

Misturas de corantes poliméricos:

Uma emulsão de corantes, pH = 10,5

INGREDIENTE	% p/p
Mistura de corantes como descrito em Tabelas 2 e 3	x
Cetearil-Álcool	12,00
Cetareth-20	4,50
Polissorbato 60	2,30
Estearato de Glicerila SE	2,00
Estearato de Sorbitana	0,75
Oleth-5	1,25
Triglicerídeo Caprílico / Cáprico	0,50
EDTA Dissódico	0,05
Monoetanol-amina 99%	0,90
Hidróxido de Amônio 29%	6,60
Cloreto de Di-hidróxi-propil-PEG-5-Linol-amônio	0,50
Proteína de Soja Hidrolisada 20%	0,50
Fragrância Drom 847 735 - "Day at the Beach"	0,50
Água Deionizada 70°C	ad 100,00

5

é misturada com 1,5% p/p de uma solução de peróxido de hidrogênio a 9% e a mistura é imediatamente aplicada em um cacho de cabelo

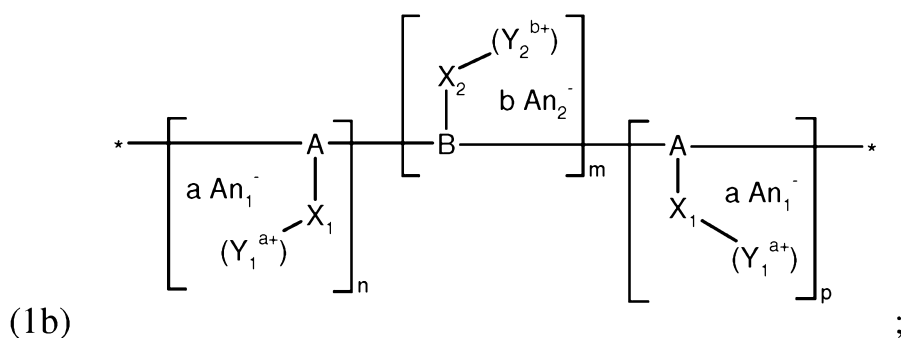
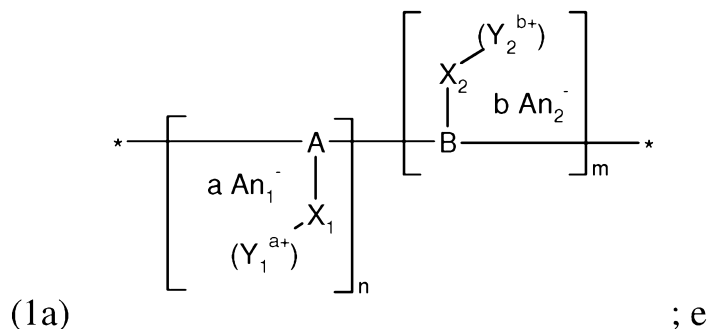
<u>Composição de fórmula</u>	<u>Cor</u>	<u>Nº da Formulação:</u>				
		B20	B21	B22	B23	B24
A28- WO08009579 ²⁾	amarela	0,1	5,0			0,03
A23- WO08009579 ²⁾	laranja	1,0		0,4	0,07	
A7- WO08009579 ²⁾	vermelha		0,5			0,03
A3	vermelha			0,3		
A15- WO08009579 ²⁾	vermelha				0,01	
A6	azul	1,0				0,03
A7	azul		2,0			
A8	azul			0,1		
A40	azul				0,03	
Teor total de corante X		0,3	7,5	0,8	0,11	0,09
Resultado de cor sobre cabelo alvejado ¹⁾		S	B	B	B	B
¹⁾ S = preta, B = marrom						
²⁾ Corantes poliméricos descritos em pedido de patente de Nº WO08009579						

Composição da fórmula	Cor	Nº da Formulação:							
		B25	B26	B27	B28	B29	B30	B31	B32
A3	vermelha	0,2							
A7	azul		2,0		0,2		1,6	0,1	0,2
A8	azul	0,1		0,5		1,0			
Corante Direto									
Basic yellow 57			5,0			0,4	2,0	0,5	
Basic red 76					0,2		0,3		
Vermelho HC Nº 3				0,1			0,1		
Vermelho HC BN			0,5				0,1		0,1
Basic brown 16		0,1				0,5			
Basic brown 17		0,1				0,5	2,0		0,5
Basic blue 99						0,01			
Teor total de corante X		0,5	7,5	0,6	0,4	2,41	0,5	0,3	0,8
Resultado de cor sobre cabelo alvejado ¹⁾		B	B	V	V	B	S	G	B

¹⁾ S = preta, B = marrom, V = violeta, G = verde

REIVINDICAÇÕES

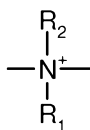
1. Corante polimérico, caracterizado pelo fato de ser de fórmulas:



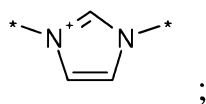
nas quais

5 A e B, independentemente um do outro representam uma estrutura principal polimérica selecionada de um ácido amino-carboxílico natural ou sintético;

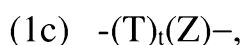
10 X₁ e X₂ independentemente um do outro são um grupo de ligação selecionado de -C₁-C₃₀alquileno-, -C₂-C₁₂alquenileno-, ou -C₆-C₁₀arileno- que está interrompido e/ou terminado em uma ou ambas extremidades com um ou mais do que um -O-, -S-, -N-, -N=, -N(R₅)-, -S(O)-, -SO₂-, -(CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-, -C(O)-, -C(O)O-, -OCO-,



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



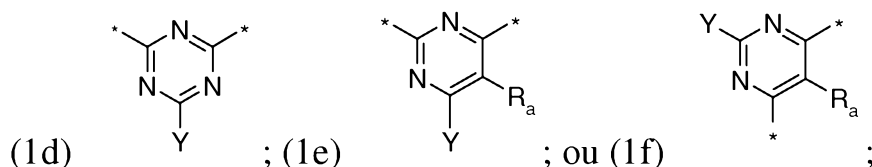
ou um radical bivalente (heterocíclico) não-aromático ou aromático fundido ou não-fundido, saturado ou insaturado, opcionalmente substituído opcionalmente contendo pelo menos um heteroátomo; um radical bivalente aromático ou não-aromático fundido ou não-fundido, saturado ou insaturado contendo pelo menos um heteroátomo, que está opcionalmente substituído com C₁-C₃₀alquila, C₁-C₃₀alcoxila, C₂-C₁₂alquenila, C₅-C₁₀arila, C₅-C₁₀ciclo-alquila, C₁-C₁₀alquil-(C₅-C₁₀arileno), hidróxi ou halogênio; a ligação direta; ou um radical bivalente de fórmula



sendo que

T é -C₁-C₁₂alquilenos; -C₂-C₁₂alquenilenos; -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)-; ou -N⁺(R₃)(R₄)-;

Z é um birradical de fórmula



R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ independentemente uns dos outros são hidrogênio; C₁-C₁₄alquila não-substituída ou substituída, de cadeia linear ou ramificada, monocíclica ou policíclica, interrompida ou não-interrompida; C₁-C₁₄alcoxila; C₂-C₁₄alquenila; C₁-C₆alquil-amino; C₆-C₁₀arila; C₆-C₁₀aril-C₁-C₁₀alquila; C₆-C₁₀aril-C₁-C₁₀alcoxila; ou C₅-C₁₀alquil-(C₅-C₁₀arila);

R_a é hidrogênio; C₁-C₆alquila; C₁-C₆-alcoxila; C₁-C₆-alquil-amino; C₆-C₁₀aril-oxila; C₆-C₁₀-aril-amino; SO₂R₃; cloro; ou flúor;

Y é R_a; Y₁^{a+}; ou Y₂^{b+};

a e b independentemente um do outro são 1, 2 ou 3;

t é 0 ou 1;

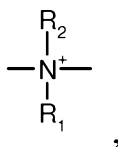
Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são um resíduo de um corante orgânico; ou hidrogênio; sendo que pelo menos um de Y_1 e Y_2 é um resíduo de um corante orgânico;

- 5 An_1 e An_2 , independentemente um do outro são um ânion;
 a e b independentemente um do outro são um número de 1 a 3;
 m é um número de 0 a 5000;
 n é um número de 0 a 5000; e
 p é um número de 1 a 5000;
 10 sendo que a soma de $m + n + p \geq 3$.

2. Corante polimérico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que em fórmulas (1a) e (1b):

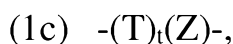
 A e B, independentemente um do outro representam uma estrutura principal polimérica selecionada de um ácido amino-carboxílico
 15 natural ou sintético;

X_1 e X_2 independentemente um do outro são um grupo de ligação selecionado de $-C_1-C_{30}$ alquilenos- e $-C_2-C_{12}$ alquenilenos-, que está interrompido e/ou terminado em uma ou ambas extremidades com um ou mais do que um $-S-$, $-N-$, $-N=$, $-N(R_5)-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-(CH_2CH_2-O)_{1-5}-$,
 20 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{1-5}-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-OCO-$,



$-CON(R_1)-$, $-C(NR_1R_2)_2-$, $-(R_1)NC(O)-$, $-C(S)R_1-$; ou um radical bivalente (heterocíclico) não-aromático ou aromático fundido ou não-fundido, saturado ou insaturado, opcionalmente substituído opcionalmente contendo pelo menos um heteroátomo; um radical bivalente aromático ou
 25 não-aromático fundido ou não-fundido, saturado ou insaturado contendo pelo menos um heteroátomo, que está opcionalmente substituído com C_1-C_{30} alquila, C_1-C_{30} alcóxi, C_2-C_{12} alquenila, C_5-C_{10} arila, C_5-C_{10} ciclo-alquila,

C₁-C₁₀alquil-(C₅-C₁₀arileno), hidróxi ou halogênio; a ligação direta; ou um radical bivalente de fórmula

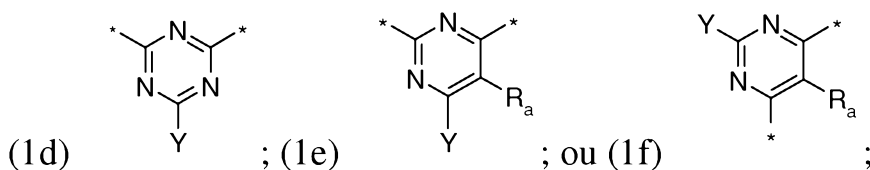


sendo que

T é -C₁-C₁₂alquilenos; -C₂-C₁₂alquenilenos; -C(O)-;

5 -(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)-; ou
-N⁺(R₃)(R₄)-;

Z é um birradical de fórmula



10 R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ independentemente uns dos outros são
hidrogênio; C₁-C₁₄alquila não-substituída ou substituída, de cadeia linear ou
ramificada, monocíclica ou policíclica, interrompida ou não-interrompida; C₁-
C₁₄alcoxila; C₂-C₁₄alquenila; C₁-C₆alquil-amino; C₆-C₁₀arila; C₆-C₁₀aril-C₁-
C₁₀alquila; C₆-C₁₀aril-C₁-C₁₀alcoxila; ou C₅-C₁₀alquil-(C₅-C₁₀arila);

15 R_a é hidrogênio; C₁-C₆alquila; C₁-C₆-alcoxila; C₁-C₆-alquil-
amino; C₆-C₁₀aril-oxila; C₆-C₁₀-aril-amino; SO₂R₃; cloro; ou flúor;

Y é R_a; Y₁^{a+}; ou Y₂^{b+};

a e b independentemente um do outro são 1, 2 ou 3;

t é 0 ou 1;

20 Y₁ e Y₂ independentemente um do outro são um resíduo de um
corante orgânico; ou hidrogênio; sendo que pelo menos um de Y₁ e Y₂ é um
resíduo de um corante orgânico;

An₁ e An₂, independentemente um do outro são um ânion;

a e b independentemente um do outro são um número de 1 a 3;

m é um número de 0 a 5000;

25 n é um número de 0 a 5000; e

p é um número de 1 a 5000;

sendo que a soma de $m + n + p \geq 3$.

3. Corante de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que:

5 Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são selecionados do grupo de corantes de antraquinona, acridina, azo, azametino, hidrazometino, trifenil-metano, benzodifuranona, cumarina, diceto-pirrólo-pirrol, dioxazina, difenil-metano, formazano, indo-fenol indigóide, naftalimida, naftoquinona, nitroaril, merocianina, metino, oxazina, perinona, perileno, pirenoquinona,
10 ftalocianina, fenazina, quinonaimina, quinacridona, quinoftalona, estiril, estilbeno, xanteno, tiazina e tioxanteno.

4. Corante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que:

Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são selecionados de
15 corantes azo, azometino, hidrazometino, antraquinona, merocianina, metino, oxazina e estiril.

5. Corante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que:

Y_1 e Y_2 têm o mesmo significado.

20 6. Corante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que:

 ambos a estrutura principal polimérica (A e B) e o resíduo de um corante orgânico (Y_1 e Y_2) têm um grupo funcional selecionado do grupo eletrofílico selecionado de haleto, tosilato, mesilato, metoxila, ácido
25 carboxílico, cloreto de carboxílico, cloreto de sulfonila, epóxidos, anidrido; ou um grupo nucleofílico selecionado de amina, guanidina, hidroxila e tiol

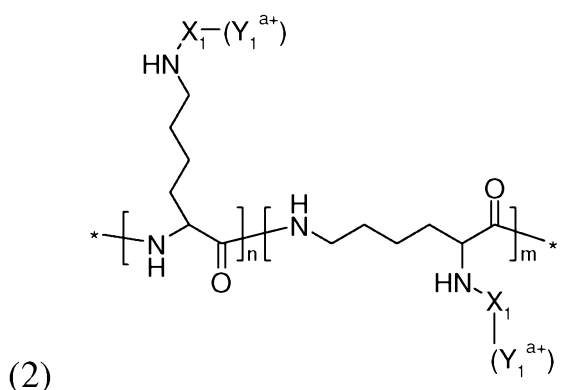
7. Corante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a estrutura principal polimérica (A e B) é selecionada de histidina, arginina, cisteína, glutamina, ácido glutâmico, lisina,

asparagina, serina, tirosina, treonina, triptofano e prolina.

8. Corante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a estrutura principal polimérica é selecionada de polilisina, poli(ácido aspártico), poli(ácido glutâmico) e poliasparagina.

5 9. Corante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o peso molecular do corante polimérico é de 400 a 50.000.

10 10. Corante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de corresponder a uma polilisina modificada com um grupo corante $X_1(Y_1^{a+})$ em posição α e/ou ϵ por exemplo da fórmula



na qual

X_1 , Y_1 , m , n e a são como definidos na reivindicação 1.

11. Composição, caracterizada pelo fato de conter pelo menos um corante de fórmulas (1a) ou (1b) como definidas em 1.

15 12. Composição de acordo com reivindicação 11, caracterizada pelo fato de compreender em adição pelo menos um único outro corante direto e/ou um agente oxidante.

20 13. Composição de acordo com reivindicação 11 ou 12, caracterizada pelo fato de estar na forma de um xampu, um condicionador, um gel ou uma emulsão.

14. Método para tingir material orgânico, caracterizado pelo fato de compreender tratar o material orgânico com pelo menos um corante de fórmula (1a) ou (1b) como definido na reivindicação 1, ou com a composição

como definida em qualquer uma das reivindicações 11 a 13.

15. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de compreender tratar o material orgânico com pelo menos um corante de fórmula (1a) ou (1b) como definido na reivindicação 1 e um agente oxidante e opcionalmente um outro corante direto.

16. Método de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de compreender tratar o material orgânico com pelo menos um composto de fórmula (1a) ou (1b) como definida na reivindicação 1 e pelo menos um único corante oxidativo, ou tratar o material orgânico com um corante de fórmula (1a) ou (1b) como definida na reivindicação 1 e pelo menos um único corante oxidativo e um agente oxidante.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo fato de que o material orgânico é selecionado de fibras contendo queratina.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a fibra contendo queratina é cabelo de humano.