



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 565**

51 Int. Cl.:
C09B 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04803818 .6**

86 Fecha de presentación : **13.12.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1740657**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

54 Título: **Colorantes catiónicos naftildiazo y agentes para la coloración de fibras de queratina que los contienen.**

30 Prioridad: **06.03.2004 DE 10 2004 010 999**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

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

72 Inventor/es: **Göttel, Otto;**
Hayoz, André y
Braun, Hans-Jürgen

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 294 565 T3

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

DESCRIPCIÓN

Colorantes catiónicos naftildiazo y agentes para la coloración de fibras de queratina que los contienen.

5 La presente invención se refiere a nuevos colorantes directos para la elaboración de productos para el teñido no oxidante de fibras de queratina, por ejemplo cabello, seda o lana.

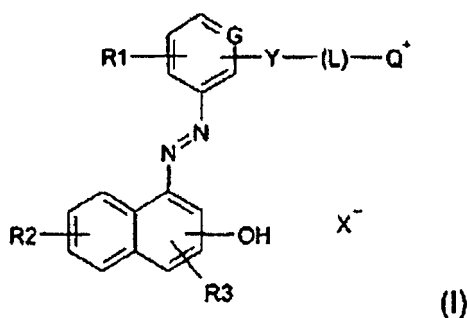
10 Actualmente, el teñido del cabello está sujeto a las tendencias más diversas. Mientras que antes el cabello se teñía principalmente para cubrir de forma permanente zonas grises, actualmente se requiere cada vez más la integración del color del cabello en la moda actual y como expresión de la personalidad.

15 Para el teñido del cabello siguen existiendo dos métodos ya establecidos. Por una parte está el teñido oxidante del cabello, que produce un resultado de teñido muy duradero. Por otra parte están los matizados no oxidantes, que por lo general son menos agresivos, pero también menos duraderos que los colorantes oxidantes. Estos productos para el teñido no oxidante resultan ventajosos sobre todo cuando el usuario desea cambiar el tono de color en intervalos de tiempo cortos y al mismo tiempo para evitar el deterioro de la calidad del cabello por la acción frecuente de los agentes oxidantes, ya que los productos para el teñido no oxidante ("directos") se pueden aplicar bajo condiciones muy poco agresivas. Dado que, en el caso de los matizados, el teñido se puede ir eliminando gradualmente en los lavados, dependiendo del producto utilizado y del tipo de cabello estos teñidos duran normalmente como máximo de 20 10 a 15 lavados. Con frecuencia, los clientes aprovechan precisamente estas propiedades para aplicar a continuación tonos nuevos, con el fin de obtener un resultado de color diferente. En los dos métodos de teñido, el oxidante y el no oxidante, se desea especialmente lograr una alta densidad de color en el cabello con una tinción mínima de la piel.

25 Los colorantes catiónicos con grupos arilazo o grupos heteroarilazo, y también antraquinonas o naftoquinonas, han demostrado ser especialmente adecuados para ser utilizados en productos de matizado, pudiendo el grupo catiónico estar tanto deslocalizado como localizado. En este contexto se mencionan, por ejemplo, los colorantes "Arianor[®]", muy comunes, que no sólo presentan buenas propiedades de teñido, sino que también producen muy poca tinción de la piel. Los colorantes "Arianor[®]" consisten fundamentalmente en colorantes azoicos catiónicos, únicamente el colorante azul ("Arianor[®] Steel-Blue") es un derivado de naftoquinona. Una característica especialmente problemática de estos 30 colorantes "Arianor[®]" consiste en que a veces el lavado elimina los colorantes a diferente velocidad, con lo que el tono de color puede variar sin control debido a una mayor eliminación de uno o de más colorantes.

35 Sorprendentemente se ha comprobado que determinados colorantes naftildiazoicos catiónicos son extraordinariamente adecuados para el teñido semipermanente del cabello. Estos colorantes también se caracterizan por su compatibilidad con los colorantes Arianor[®] y pueden complementarlos de forma ideal en lo que respecta al espectro cromático. Además, los colorantes según la invención tienen un comportamiento de absorción muy uniforme y un extraordinario poder cubriente, de modo que se pueden utilizar solos para lograr efectos de moda especiales o, en los casos en los que se han de obtener tonos naturales, en combinación con otros colorantes de fórmula (I) o con colorantes directos para el cabello disponibles en el mercado.

40 Por consiguiente, un objeto de la invención consiste en colorantes naftildiazo catiónicos de fórmula general (I)



en la que

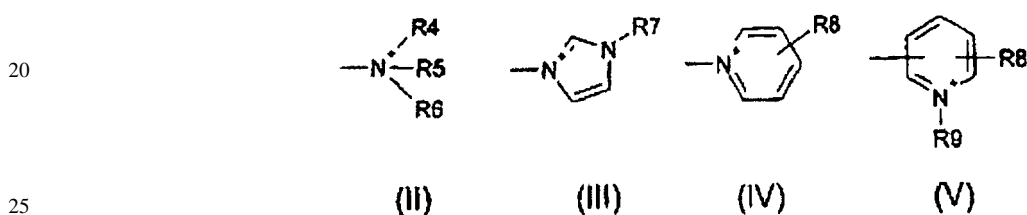
60 R1 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo(C1-C4) de cadena lineal o ramificado, un grupo alcoxi(C1-C4) de cadena lineal o ramificado, un grupo fenilo o un grupo hidroxialquilo(C2-C4);

65 R2 y R3, iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo acetilamino, un grupo alcoxi(C1-C6), un grupo hidroxialquilo(C2-C4), un grupo di- o polihidroxialcoxi(C3-C6), un grupo -COOR, un grupo -NRR' o un grupo -CONRR', donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C1-C6) de cadena lineal o ramificado o un grupo hidroxietilo, o R y R', junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un

ES 2 294 565 T3

heterociclo de como mínimo cuatro miembros en el anillo (preferentemente un ciclo de 4 a 6 miembros), el cual, en caso dado, puede contener otros heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno o azufre, pudiendo R y R' y también el heterociclo anteriormente descrito estar sustituidos con un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo hidroxialquilo o un grupo aminoalquilo;

- 5 G representa un átomo de nitrógeno o un grupo metino (CH);
- Y representa un átomo de oxígeno o un grupo N-alquilo(C1-C4);
- 10 L representa un grupo puente y consiste en un grupo alquileo(C1-C14) de cadena lineal o ramificado, el cual, en caso dado, puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno o azufre, y en caso dado el grupo puente está sustituido con uno o más grupos hidroxilo, monohidroxialquilo(C2-C6), polihidroxialquilo(C2-C6) o alcoxi(C1-C6);
- 15 Q⁺ representa un grupo catiónico saturado de fórmula (II) o un grupo catiónico insaturado de fórmulas (III) a (V)



donde

- 30 R4 a R6, iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo(C1-C6) de cadena lineal o ramificado, un grupo hidroxialquilo(C2-C4), un grupo dihidroxialquilo(C3-C6), un grupo polihidroxialquilo(C3-C6) o un grupo alcoxi(C1-C6)alquilo(C1-C4), formando dos de los grupos R4 a R6, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de cinco o seis miembros, el cual, en caso dado, puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos tales como un átomo de oxígeno,
- 35 un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno y en caso dado puede presentar otros sustituyentes, por ejemplo un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilo(C1-C6) de cadena lineal o ramificado, un grupo alcoxi(C1-C6), un grupo alcoxi(C1-C6)alquilo(C1-C4) o un grupo hidroxietilo;
- 40 R7 representa un grupo alquilo(C1-C8) de cadena lineal o ramificado, un grupo alilo, un grupo vinilo, un grupo hidroxietilo o un grupo bencilo;
- R8 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C1-C9) de cadena lineal o ramificado, un grupo amino, un grupo dialquilamino(C1-C6) o un grupo pirrolidinilo;
- 45 R9 representa un grupo alquilo(C1-C8) de cadena lineal o ramificado, un grupo alilo, un grupo vinilo, un grupo hidroxietilo, un grupo dihidroxipropilo o un grupo bencilo; y
- 50 X⁻ representa un anión, preferentemente un anión cloruro, bromuro, yoduro, alquilsulfato, arilsulfonato, bisulfato, sulfato, fosfato, acetato o tartrato.

Son preferentes los colorantes de fórmula (I) en los que:

- 55 R1 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo metilo;
- R2 y R3, iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo metoxi, un grupo -NRR' o un grupo -CONRR', donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo hidroxietilo, o R y R', junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un heterociclo de cinco o seis miembros, por ejemplo un grupo pirrolidino, un grupo 3-hidroxipirrolidino, un grupo 2-metoximetilpirrolidino, un grupo 2,5-bis(metoximetil)pirrolidino, un grupo piperidino, un grupo 3-hidroxipiperidino, un grupo 4-hidroxipiperidino, un grupo 4-metilpiperidino, un grupo 2,3- o 2,6-dimetilpiperidino, un grupo 2-etilpiperidino, un grupo 4-bencilpiperidino, un grupo morfolino, un grupo N-metilpiperazino o un grupo 1-(2-hidroxietil)piperazino;
- 65 G representa un átomo de nitrógeno o un grupo metino (CH);

ES 2 294 565 T3

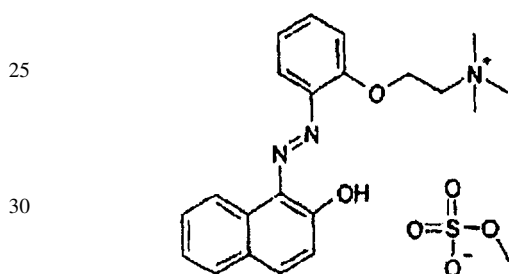
Y es oxígeno o un grupo N-metilo;

L representa un grupo puente (C2-C4) de cadena lineal;

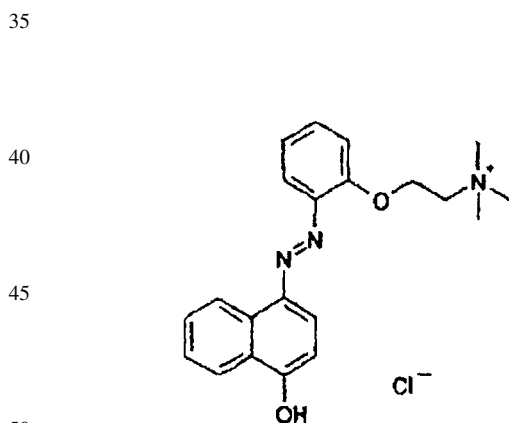
5 Q⁺ representa un grupo catiónico saturado de fórmula (II) o un grupo catiónico insaturado de fórmulas (III) a (V), en las que los grupos R4 a R6 pueden ser iguales o diferentes y representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo(C1-C3) de cadena lineal, un grupo hidroxietilo o un grupo metoxietilo, o dos de los grupos R4 a R6, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un heterociclo de cinco o seis miembros, por ejemplo un grupo pirrolidino, un grupo 3-hidroxipirrolidino, un grupo 2-metoximetilpirrolidino, un grupo 2,5-bis(metoximetil)pirrolidino, un grupo piperidino, un grupo 3-hidroxipiperidino, un grupo 4-hidroxipiperidino, un grupo 2-metilpiperidino, un grupo 3-metilpiperidino, un grupo 4-metilpiperidino, un grupo 2,6-dimetilpiperidino, un grupo 2-etilpiperidino, un grupo 4-bencilpiperidino, un grupo morfolino, un grupo N-metilpiperazino o un grupo 1-(2-hidroxietil)piperazino; R7 representa un grupo metilo o un grupo hidroxietilo; R8 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo dimetilamino o un grupo pirrolidino; R9 es un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo hidroxietilo; y

X⁻ representa un anión cloruro, bromuro o metilsulfato.

20 Colorantes de fórmula (I) especialmente preferentes son:



Metilsulfato de 2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio (1)



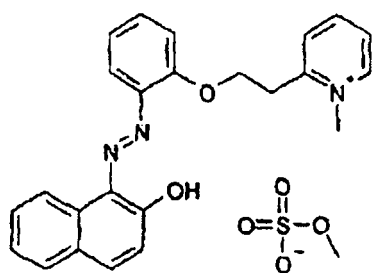
Cloruro de 2-{2-[(4-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio (2)

55

60

65

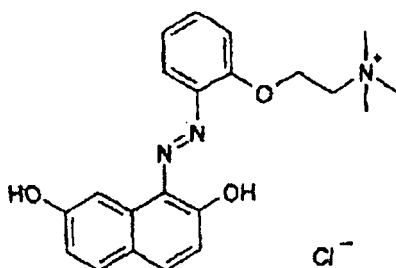
5



Metilsulfato de 2-(2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}etil)-1-metil-piridinio (3)

10

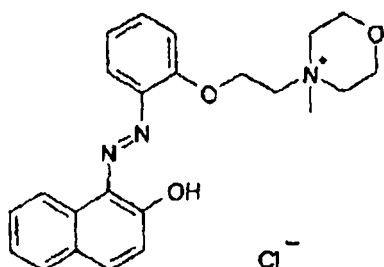
15



Cloruro de 2-{2-[(2,7-dihidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio (4)

20

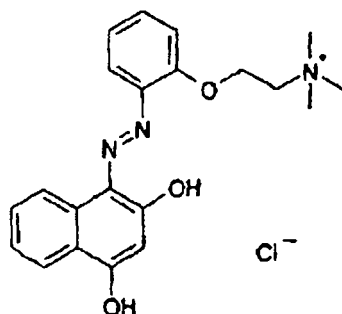
25



Cloruro de 4-(2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}etil)-4-metilmorfolin-4-io (5)

30

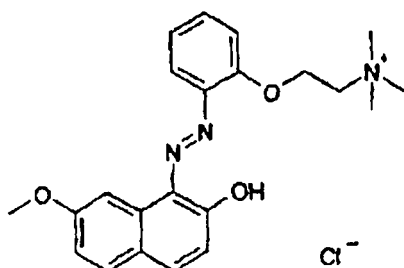
35



Cloruro de 2-({2-[(2,4-dihidroxi-1-naftalenil)diazenil]fenil}oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio (6)

40

45



Cloruro de 2-[(2-{2-hidroxi-7-(metiloxi)-1-naftalenil}diazenil]fenil)oxi]-N,N,N-trimetiletano-aminio (7)

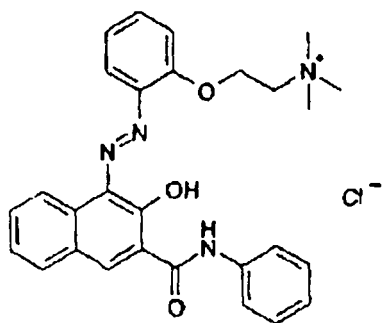
50

55

60

65

5

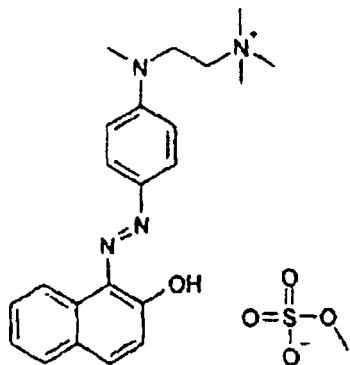


Cl⁻

Cloruro de 2-[[2-((2-hidroxi-3-
[(fenilamino)carbonil]-1-naftalenil]diazenil)
fenil]oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio (8)

10

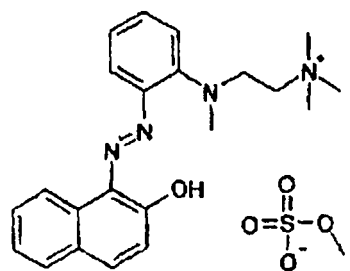
15



Metilsulfato de 2-[[4-((2-hidroxi-1-
naftalenil)diazenil]fenil)(metil)amino]-N,N,N-
trimetiletano-aminio (9)

25

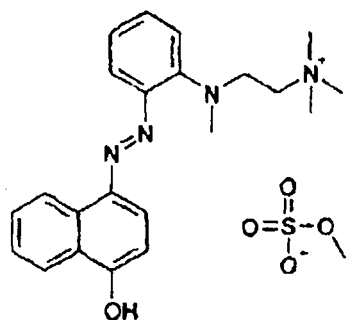
30



Metilsulfato de 2-[[2-((2-hidroxi-1-
naftalenil)diazenil]fenil)(metil)amino]-N,N,N-
trimetiletano-aminio (10)

35

40

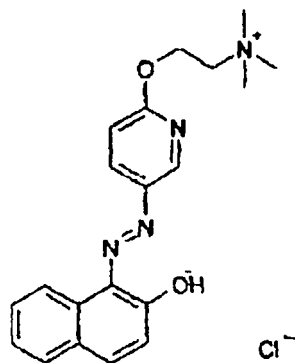


Metilsulfato de 2-[[2-((4-hidroxi-1-
naftalenil)diazenil]fenil)(metil)amino]-N,N,N-
trimetiletano-aminio (11)

45

50

55

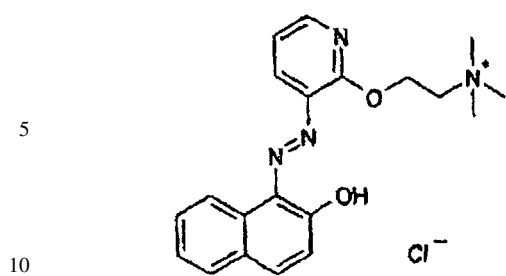


Cl⁻

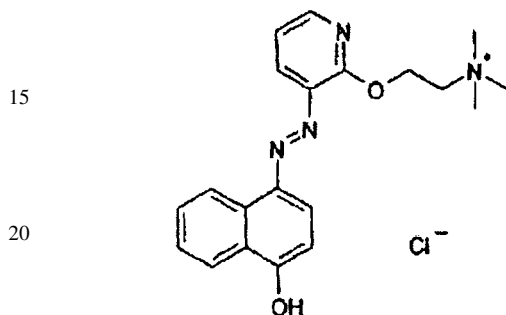
Cloruro de 2-((5-((2-hidroxi-1-naftil)diazenil)-2-
piridinil]oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio (12)

60

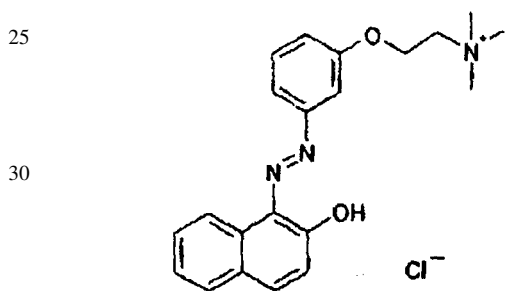
65



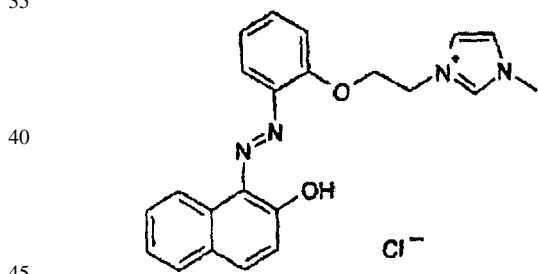
Cloruro de 2-({3-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]-2-piridinil}oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio (13)



Cloruro de 2-({3-[(4-hidroxi-1-naftil)diazenil]-2-piridinil}oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio (14)

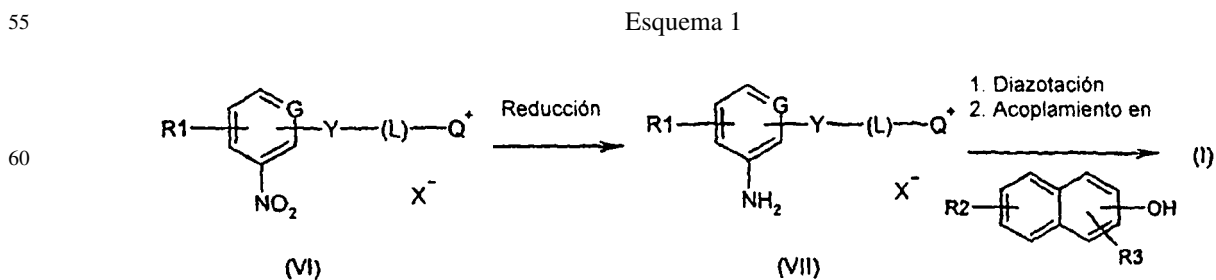


Cloruro de 2-{3-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio (15)



Cloruro de 3-(2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io (16)

Preferentemente, los colorantes de fórmula (I) según la invención se preparan de acuerdo con el Esquema 1, utilizándose como compuestos de partida principalmente compuestos nitroaromáticos de fórmula general (VI), tal como se describen por ejemplo en la patente DE-A 2017497. Después de la reducción de los nitrocompuestos, por ejemplo mediante hidrogenación catalítica, se obtienen las aminas de fórmula (VII), la cuales se diazotan mediante métodos estándar, preferentemente en agua, y se acoplan en los derivados de 1- o 2-naftol correspondientes.



Los colorantes de fórmula (I) son extraordinariamente adecuados para su utilización en productos para el teñido de fibras de queratina, en particular de cabello.

ES 2 294 565 T3

Por consiguiente, otro objeto de la presente solicitud consiste en productos para el teñido de fibras de queratina que contienen como mínimo un colorante naftildiazo de fórmula general (I).

Estos productos para el teñido contienen los colorantes naftildiazo de fórmula general (I) en una cantidad total de entre el 0,01 y el 10 por ciento en peso, en particular de entre el 0,1 y el 6 por ciento en peso.

Además de los colorantes de fórmula (I), el producto para el teñido puede contener otros colorantes, en particular cloruro de 3-((4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1-fenil-1*H*-pirazol-4-il)azo)-*N,N,N*-trimetilbenceno-aminio, cloruro de 3-[(3-metil-5-hidroxi-1-fenil-1*H*-pirazol-4-il)azo]trimetilamonio-benceno (C.I. 12719; Basic Yellow 57), cloruro de 8-[(4-aminofenil)azo]-7-hidroxi-*N,N,N*-trimetil-2-naftaleno-aminio (C.I. 12250; Basic Brown 16), cloruro de 8-[(4-amino-3-nitrofenil)azo]-7-hidroxi-*N,N,N*-trimetil-2-naftaleno-aminio (C.I. 12251; Basic Brown 17), cloruro de 8-[(4-amino-2-nitrofenil)azo]-7-hidroxi-*N,N,N*-trimetil-2-naftaleno-aminio (C.I. 12251:1; Basic Red 118), cloruro de 7-hidroxi-*N,N,N*-trimetil-8-[[2-(metiloxi)fenil]azo]-2-naftaleno-aminio (C.I. 12245; Basic Red 76), cloruro de 3-((4-amino-6-bromo-5,8-dihidro-1-hidroxi-8-imino-5-oxo-2-naftalenil)amino)-*N,N,N*-trimetilbenceno-amonio (C.I. 56059; Basic Blue 99) y bromuro de *N,N*-dimetil-3-[[4-(metilamino)-9,10-dioxo-9,10-dihidro-1-antraceni]amino]-*N*-propil-1-propano-aminio.

El producto para el teñido según la invención puede contener adicionalmente otros colorantes no oxidantes, naturales o sintéticos, para ampliar su gama de colores. Como colorantes naturales se pueden mencionar colorantes vegetales, por ejemplo alheña o índigo, mientras que como colorantes no oxidantes sintéticos se mencionan, por ejemplo, otros colorantes catiónicos no correspondientes a la fórmula (I) arriba mencionada, nitrocolorantes, colorantes azoicos, colorantes de trifenilmetano o colorantes de quinona. Como colorantes no oxidantes naturales o sintéticos adicionales se pueden utilizar, en particular, los siguientes colorantes directos:

cloruro de 9-(dimetilamino)benzo[*a*]fenoxacin-7-io (C.I. 51175; Basic Blue 6), cloruro de di[4-(dietilamino)fenil][4-(etilamino)naftil]-carbenio (C.I. 42595; Basic Blue 7), cloruro de 3,7-di(dimetilamino)fenotiazin-5-io (C.I. 52015; Basic Blue 9), cloruro de di[4-(dimetilamino)fenil]-[4-(fenilamino)naftil]-carbenio (C.I. 44045; Basic Blue 26), metilsulfato de 2-[(4-(etil(2-hidroxietil)amino)fenil)azo]-6-metoxi-3-metil-benzotiazolio (C.I. 11154; Basic Blue 41), monoclóhidrato de 2,8-dimetil-7-(dimetilamino)-3-imino-3*H*-fenoxazina (Basic Blue 151), monoclóhidrato de 7-(dimetilamino)-3-imino-2-metoxi-3*H*-fenoxazina (Basic Blue 124), cloruro de bis[4-(dimetilamino)fenil]-[4-(metilamino)fenil]-carbenio (C.I. 42535; Basic Violet 1), clorhidrato de 4-[(4-amino-3-metilfenil)(4-imino-3-metil-2,5-ciclohexadien-1-iliden)metil]-2-metilbenceno-amina (C.I. 42520, Basic Violet 2), cloruro de tris[4-(dimetilamino)fenil]-carbenio (C.I. 42555; Basic Violet 3), cloruro de 2-[3,6-(dietilamino)dibenzopirano-9-il]benzoilo (C.I. 45170; Basic Violet 10), cloruro de di(4-aminofenil)-(4-amino-3-metilfenil)-carbenio (C.I. 42510; Basic Violet 14), 1,3-bis[(2,4-diamino-5-metilfenil)azo]-3-metilbenceno (C.I. 21010; Basic Brown 4), cloruro de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenil-fenacino (C.I. 50240; Basic Red 2), cloruro de 1,4-dimetil-5-[(4-(dimetilamino)fenil)azo]-1,2,4-triazolio (C.I. 11055; Basic Red 22), bromuro de 3(ó 5)-[[4-(bencilmetilamino)fenil]azo]-1,2-(ó 1,4)-dimetil-1,2,4-triazolio (C.I. Basic Red 46), cloruro de 2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1,3-dimetil-1*H*-imidazol-3-io (Basic Red 51), cloruro de 5-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1,2-dimetil-1*H*-pirazol-2-io, cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-(metilamino)fenil]azo]-1*H*-imidazol-3-io (Basic Red 109), cloruro de 2-[(4-aminofenil)azo]-1,3-dimetil-1*H*-imidazol-3-io, cloruro de 4-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1-metil-piridinio, *N,N*-dimetil-4-[(*E*)-(1-óxido-4-piridinil)diazenil]anilina o 4-((4-(dimetilamino)fenil)azo)piridin-*N*-óxido, cloruro de 2-[2-((2,4-dimetoxifenil)amino)etenil]-1,3,3-trimetil-3*H*-indol-1-io (C.I. 48055; Basic Yellow 11), cloruro de 1-metil-4-[[metil(fenil)hidrazono]metil]-piridinio (Basic Yellow 87), cloruro de 1-metil-4-[(*E*)-[metil(4-metoxifenil)hidrazono]metil]-piridinio, metilsulfato de 1-metil-4-([metil[4-metoxifenil]hidrazono]metil)-piridinio (Basic Yellow 91) o bisulfato de bis[4-(dietilamino)fenil]fenil-carbenio (1:1) (C.I. 42040; Basic Green 1).

Aunque los colorantes contenidos en el producto de fórmula (I) según la invención tienen carácter catiónico, en casos especiales también se pueden utilizar en combinación con colorantes aniónicos (“ácidos”), dependiendo de la masa cromófora empleada.

El contenido total de colorantes adicionales (en particular colorantes no oxidantes naturales y/o sintéticos) en el producto para el teñido según la invención oscila aproximadamente entre el 0,01 y el 15 por ciento en peso, en particular aproximadamente entre el 0,1 y el 12 por ciento en peso.

Para aumentar la intensidad del color se pueden añadir los vehículos habituales para sistemas cosméticos. Por ejemplo, en el documento DE-A 196 18 595, al que se hace referencia aquí de forma expresa, se describen compuestos adecuados. Vehículos especialmente adecuados son, por ejemplo, alcohol bencílico, vainillina e isovainillina.

El producto según la invención para el teñido de fibras de queratina se puede presentar, por ejemplo, en forma de solución, en particular de solución acuoso-alcohólica, de crema, gel o emulsión. Además del agua, como disolventes se pueden mencionar, por ejemplo, alcoholes alifáticos monovalentes o polivalentes inferiores, sus ésteres y éteres, o mezclas de estos disolventes, entre sí o con agua. El punto de ebullición máximo de los disolventes adecuados anteriormente mencionados es de aproximadamente 400°C, siendo preferente un punto de ebullición de 20°C a 250°C.

También es posible presentar el producto según la invención en forma de aerosol o en espuma de aerosol en un recipiente a presión con ayuda de un pulverizador u otros dispositivos de bombeo o de pulverización adecuados, o mezclado con los agentes propelentes habituales licuados bajo presión.

ES 2 294 565 T3

El producto para el teñido según la invención presenta un valor pH de 2 a 11, siendo especialmente preferente un valor pH de entre aproximadamente 5 y 9. El ajuste a un valor de pH alcalino se realiza preferentemente con amoníaco. No obstante, en lugar de amoníaco también se pueden utilizar aminas orgánicas, por ejemplo monoetanolamina o trietanolamina. En cambio, para ajustar a un valor pH ácido, se puede utilizar un ácido orgánico o inorgánico, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido ascórbico, ácido glicólico o ácido láctico.

Evidentemente, el producto para el teñido arriba descrito también puede contener, si es el caso, otros aditivos habituales para productos para el teñido de fibras de queratina, por ejemplo sustancias de tratamiento, humectantes, espesantes, plastificantes, conservantes y aceites perfumados, y también otros aditivos mencionados más abajo.

Además, el producto para el teñido según la invención también puede contener humectantes o emulsionantes del tipo tensioactivo aniónico, anfótero, no ionógeno o zwitteriónico, como sulfatos de alcoholes grasos, alcanosulfonatos, sulfonatos de alquilbenceno, alquilbetaínas, sulfonatos de α -olefina, alcoholes grasos etoxilados, nonilfenoles etoxilados, alcanolaminas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos etoxilados, sulfatos de poliglicidil éteres de alcoholes grasos, alquilpoliglucósidos; espesantes como alcoholes grasos superiores, almidón, alginatos, bentonita, derivados de celulosa, vaselina, aceite de parafina y ácidos grasos, espesantes poliméricos solubles en agua como gomas naturales, goma de guar, goma xantano, harina de semillas de algarroba, pectina, dextrano, agar-agar, amilosa, amilopectina, dextrinas, arcillas o hidrocoloides completamente sintéticos como alcohol polivinílico; también sustancias de tratamiento, como derivados de lanolina, colesteroína, ácido pantoténico, polímeros solubles en agua, derivados proteínicos, provitaminas, vitaminas, extractos vegetales, azúcares y betaína; sustancias auxiliares como humectantes, electrolitos, antioxidantes, amidas grasas, agentes secuestrantes, agentes filmógenos y conservantes.

El producto para el teñido anteriormente descrito también puede contener polímeros naturales o sintéticos, o polímeros de origen natural modificados, de modo que, a la vez que un teñido, se logre la fijación de las fibras de queratina. En general, estos productos se denominan fijadores de tono o fijadores de color. Entre los polímeros sintéticos conocidos en la cosmética para este fin se mencionan, por ejemplo, polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico o compuestos poliacrílicos tales como ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico, poliacrilonitrilo, acetatos de polivinilo y también copolímeros de este tipo de compuestos, por ejemplo polivinilpirrolidona/acetato de vinilo; mientras que como polímeros naturales o polímeros naturales modificados se puede utilizar, por ejemplo, quitosano (quitina desacetilada) o derivados de quitosano.

Los componentes mencionados se utilizan en las cantidades habituales para estos fines, por ejemplo los humectantes y emulsionantes se emplean en concentraciones de entre aproximadamente un 0,5 y un 30 por ciento en peso, los espesantes en una cantidad de entre aproximadamente un 0,1 y un 25 por ciento en peso y las sustancias de tratamiento en una cantidad de entre aproximadamente un 0,1 y un 5 por ciento en peso. Los polímeros arriba mencionados se pueden utilizar en el producto según la invención en la cantidad habitual para este tipo de productos, en particular en una cantidad de entre aproximadamente un 1 y un 5 por ciento en peso.

El producto según la invención para el teñido de fibras de queratina es particularmente adecuado para el teñido del cabello. Para ello, el producto para el teñido según la invención se aplica del modo habitual sobre el cabello en una cantidad suficiente para su teñido, en general de entre aproximadamente 50 y 150 gramos. Después de un tiempo de actuación suficiente para el teñido del cabello, que normalmente oscila entre aproximadamente 10 y 45 minutos a una temperatura de 20 a 50°C, preferentemente de 15 a 30 minutos a aproximadamente 40°C, el cabello se aclara con agua, en caso dado se lava con un champú y/o se aclara de nuevo con una solución acuosa de un ácido orgánico débil, por ejemplo ácido cítrico o ácido tartárico, y se seca.

La utilización del producto para el teñido con fijación adicional se lleva a cabo de la forma conocida y habitual, humedeciendo el cabello con el fijador, disponiendo el cabello en el peinado deseado y secándolo a continuación.

Con el producto para el teñido según la invención se pueden obtener matices tanto en la gama de los tonos naturales como en la gama de moda (por ejemplo matices luminosos muy de moda). Además de los tonos mencionados también se pueden obtener reflejos de color brillantes en toda la gama de colores visibles. La altísima intensidad de color de los colorantes y el buen comportamiento de absorción permiten cubrir de forma excelente el tono de color original de las fibras. Esto permite satisfacer por completo el deseo, mencionado en la introducción, de integrar el color del cabello en la moda actual y como expresión de la personalidad. Las excelentes propiedades del nuevo producto para el teñido se hacen particularmente visibles en cabellos deteriorados por la luz y la climatología o en cabellos sometidos a tratamientos de permanentado. En este caso, los teñidos obtenidos también se caracterizan principalmente por su durabilidad y su resistencia a la eliminación por lavado.

Los siguientes ejemplos describen más detalladamente el objeto de la invención, sin limitar éste a los ejemplos mencionados.

65

ES 2 294 565 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

5 *Preparación de metilsulfato de 2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio*

Etapa 1.1

10 *Preparación de metilsulfato de 2-(2-aminofenoxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio*

34 g (100 mmol) de metilsulfato de N,N,N-trimetil-2-(2-nitrofenoxi)etano-aminio según el documento DE-A 20 17 497 se hidrogenan en 300 ml de etanol con 3,4 g de Pd/C (al 10%) bajo una presión de hidrógeno de 9 bar. Dos horas después, la mezcla se separó del catalizador por filtración y se evaporó hasta sequedad. Se obtuvo un aceite incoloro que se solidificó paulatinamente.

15 Rendimiento: 31 g (100% del valor teórico).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 6,85 ppm (d, 1H); 6,70 ppm (m, 2H); 6,52 ppm (m, 1H); 4,82 ppm (s ancho, 2H); 4,39 ppm (s ancho, 2H); 3,79 ppm (s ancho, 2H); 3,38 ppm (s, 3H); 3,19 ppm (s, 9H).

Etapa 1.2

20 *Preparación de metilsulfato de 2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio*

25 15,6 g (50 mmol) de la Etapa 1.1 se disolvieron en 160 ml de agua y 18,3 g de una solución de ácido clorhídrico al 32% y se diazotaron bajo enfriamiento en baño helado con 4,2 g (60 mmol) de nitrito de sodio en 25 ml de agua. En este proceso, la temperatura no debería superar los 5°C. La mezcla se agitó durante 1 hora más y, a continuación, el exceso de nitrito se descompuso por adición de ácido sulfamínico. La solución de sal de diazonio se vertió agitando en una solución de 7,4 g (51 mmol) de 2-naftol en 50 ml de isopropanol. El pH se ajustó a un valor de 9 a 10 mediante adición de una disolución saturada de carbonato sódico, con lo que se produjo el acoplamiento, formándose una pasta espesa de colorante. La mezcla se agitó durante otros 30 minutos y se aspiró. A continuación, el producto crudo se recogió en 300 ml de agua a 60°C, se neutralizó con ácido clorhídrico 2N y, después de enfriarlo, se aspiró de nuevo. Después del secado se obtuvieron 13 g (55% del valor teórico) de un producto rojo.

35 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,51 (d, 1H); 8,08 (d, 1H); 7,91 (d, 1H); 7,73 (d, 1H); 7,58 (t, 1H); 7,43 (t, 1H); 7,37 (m, 2H); 7,22 (m, 1H); 6,80 (d, 1H); 4,72 (t, 2H); 3,96 (t, 2H); 3,32 ppm (s, 12H).

Ejemplo 2

40 *Preparación de cloruro de 2-{2-[(4-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio*

Se procede tal como se describe en el Ejemplo 1, pero en lugar de 2-naftol se utiliza la misma cantidad de 1-naftol.

Rendimiento: 11,8 g (50% del valor teórico).

45 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,77 ppm (d, 1H); 8,22 ppm (dd, 1H); 7,86 ppm (d, 1H); 7,72 ppm (dd, 1H); 7,45 ppm (m, 1H); 7,26 ppm (m, 2H); 7,20 ppm (d, 1H); 7,08 ppm (m, 1H); 6,41 ppm (d, 1H); 4,60 ppm (t, 2H); 3,88 ppm (t, 2H); 3,28 ppm (s, 9H).

Ejemplo 3

Preparación de metilsulfato de 2-(2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}etil)-1-metil-piridinio

Etapa 3.1

55 *Preparación de 2-[2-(2-nitrofenoxi)etil]piridina*

60 7,05 g (50 mmol) de 2-fluoro-nitrobenceno, 6,77 g (50 mmol) de 2-(2-hidroxi)etilpiridina y 16,62 g (50 mmol) de carbonato de cesio se agitaron durante 7 días a temperatura ambiente en 30 ml de dimetilformamida. A continuación, la mezcla se filtró y el filtrado se sometió a destilación fraccionada. El disolvente y el 2-fluoro-nitrobenceno no reaccionados se destilaron por debajo de 100°C a una presión de 8 a 4 mbar. El producto se destiló en un aparato de destilación de tubo de bolas a una temperatura de horno de 170 a 180°C y un vacío de 3 mbar.

Rendimiento: 8,7 g (71% del valor teórico).

65 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,50 ppm (d, 1H); 7,82 ppm (dd, 1H); 7,69 ppm (dt, 1H); 7,61 ppm (dt, 1H); 7,36 ppm (m, 2H); 7,22 ppm (t, 1H); 7,07 ppm (t, 1H); 4,53 ppm (t, 2H); 3,20 ppm (t, 2H).

ES 2 294 565 T3

Etapa 3.2

Preparación de metilsulfato de 1-metil-2-[2-(2-nitrofenoxi)etil]piridinio

5 4,88 g (20 mmol) de la Etapa 3.1 se disolvieron en 60 ml de acetato de etilo y se mezclaron agitando con 2,78 g (20 mmol) de sulfato de dimetilo. Poco a poco se formó un precipitado incoloro. La mezcla se agitó durante otras 4 horas a temperatura ambiente, se filtró, se lavó con un poco de acetato de etilo y a continuación se secó en vacío a 40°C.

Rendimiento: 6 g (81% del valor teórico) de un producto incoloro.

10

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 9,06 ppm (d, 1H); 8,55 ppm (dt, 1H); 8,12 ppm (d, 1H); 8,02 ppm (dt, 1H); 7,71 ppm (dd, 1H); 7,69 ppm (dt, 1H); 7,42 ppm (d, 1H); 7,15 ppm (dt, 1H); 4,65 ppm (t, 2H); 4,37 ppm (s, 3H); 3,65 ppm (t, 2H); 3,37 ppm (s, 3H).

15

Etapa 3.3

Preparación de metilsulfato de 2-[2-(2-aminofenoxi)etil]-1-metil-piridinio

20 3,7 g (10 mmol) de la Etapa 3.2 se hidrogenaron en 25 ml de agua con 0,3 g de Pd/C (al 10%) bajo una presión de hidrógeno de 9 bar. Dos horas después, la mezcla se separó del catalizador por filtración y la solución obtenida se utilizó para la reacción posterior.

Etapa 3.4

25

Preparación de metilsulfato de 2-(2-[2-(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi)etil)-1-metil-piridinio

30 La solución de la Etapa 3.3 (10 mmol) se mezcló con 2,9 g de una disolución de ácido clorhídrico al 32%. A continuación, bajo enfriamiento en baño helado, se añadieron gota a gota, a lo largo de 10 minutos, 0,7 g (10 mmol) de nitrito de sodio disueltos en 5 ml de agua. En este proceso, la temperatura no debería superar los 5°C. La mezcla se agitó durante 1 hora más en el baño helado y, después, el nitrito que no reaccionado se descompuso por adición de ácido sulfamínico. Esta solución se añadió a una solución de 1,45 g de 2-naftol (10 mmol) en 15 ml de agua, 15 ml de isopropanol y 3,4 g de hidróxido sódico al 30%. El acoplamiento azo se produjo de forma espontánea, formándose una pasta espesa roja. Se siguió agitando durante 1 hora y después se aspiró. El colorante obtenido se secó en vacío a 40°C.

35

Rendimiento: 3,65 g (95% del valor teórico) de un producto rojo oscuro.

40 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,51 ppm (m, 1H); 8,49 ppm (d, 1H); 8,04 ppm (d, 1H); 7,92 ppm (d, 1H); 7,70 ppm (m, 2H); 7,56 ppm (m, 2H); 7,47 ppm (t, 1H); 7,29 ppm (m, 2H); 7,23 ppm (m, 1H); 7,12 ppm (m, 1H); 6,84 ppm (d, 1H); 4,56 ppm (t, 2H); 3,33 ppm (t, superposición de señales con agua, 2H).

Ejemplo 4

Preparación de cloruro de 2-[2-[(2,7-dihidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi]-N,N,N-trimetiletano-aminio

45

Se procedió como en el Ejemplo de síntesis 1, pero en lugar de 2-naftol se utilizaron 8,0 g (50 mmol) de 2,7-dihidroxi-naftaleno.

Rendimiento: 16,10 g (80% del valor teórico) de un producto rojo oscuro.

50

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 10,12 ppm (s, 1H); 8,00 ppm (d, 1H); 7,81 ppm (d, 1H); 7,80 ppm (d, 1H); 7,56 ppm (d, 1H); 7,32 ppm (m, 2H); 7,22 ppm (t, 1H); 6,91 ppm (dd, 1H); 6,53 ppm (d, 1H); 4,70 ppm (t, 2H); 3,95 ppm (t, 2H); 3,37 ppm (s, 9H).

55

Ejemplo 5

Preparación de cloruro de 4-(2-[2-(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi)etil)-4-metilmorfolin-4-ilo

Etapa 5.1

60

Preparación de 4-[2-(2-nitrofenoxi)etil]morfolina

65 Análogamente a lo descrito en el documento WO 00/59883, Ejemplo 1, 14,11 g (100 mmol) de 2-fluoro-nitrobeneno, 14,45 g (100 mmol) de morfolin-etanol, 35,8 g (100 mmol) de carbonato de cesio y 100 ml de dimetilformamida se agitaron durante 7 días a temperatura ambiente. Se filtró la mezcla, se extrajo la dimetilformamida en un evaporador rotatorio y a continuación el residuo se destiló en el horno de tubo de bolas a 4 mbar y a una temperatura de horno de 160 a 170°C.

ES 2 294 565 T3

Rendimiento: 17,8 g (70,6% del valor teórico) de un aceite amarillento.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7,85 ppm (d, 1H); 7,64 ppm (t, 1H); 7,38 ppm (d, 1H); 7,11 ppm (t, 1H); 4,27 ppm (t, 2H); 3,55 ppm (m, 4H); 2,70 ppm (t, 2H).

5

Etapa 5.2

Preparación de metilsulfato de 4-metil-4-[2-(2-nitrofenoxi)etil]morfolin-4-io

10 2,52 g (10 mmol) de la Etapa 5.1 se disolvieron en 30 ml de acetato de etilo, se mezclaron con 1,4 g (11 mmol) de sulfato de dimetilo y se agitaron a temperatura ambiente, formándose un precipitado. Después de 4 horas, la mezcla se filtró y se lavó con un poco de acetato de etilo. Tras secado a 40°C en vacío, se obtuvieron 2,3 g (61% del valor teórico) de un producto beige ligeramente pegajoso.

15 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7,94 ppm (dd, 1H); 7,73 ppm (dt, 1H); 7,42 ppm (d, 1H); 7,20 ppm (dt, 1H); 4,69 ppm (t, 2H); 4,02 ppm (t, 2H); 3,96 ppm (m, 4H); 3,55 ppm (m, 4H); 3,38 ppm (s, 3H); 3,30 ppm (s, 3H).

Etapa 5.3

20 *Preparación de metilsulfato de 4-[2-(2-aminofenoxi)etil]-4-metilmorfolin-4-io*

2,08 g (5,5 mmol) del compuesto de la Etapa 5.2 se disolvieron en 80 ml de etanol y se hidrogenan con 0,25 g de Pd/C (al 10%) bajo una presión de hidrógeno de 9 bar. Dos horas después, la mezcla se separó del catalizador por filtración y el filtrado se evaporó hasta sequedad. Se obtuvieron 1,9 g (99% del valor teórico) de un aceite incoloro, el cual se sometió a reacción sin purificación adicional alguna.

25

Etapa 5.4

Preparación de cloruro de 4-(2-[2-(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi)etil)-4-metilmorfolin-4-io

30

1,5 g (4,3 mmol) del compuesto de la Etapa 5.3 se disolvieron en 30 ml de agua y una disolución de ácido clorhídrico al 32%. A una temperatura de 0 a 5°C, se añadieron gota a gota 0,31 g (4,5 mmol) de nitrato de sodio en 3 ml de agua de modo tal que la temperatura no superó los 5°C. Después de 1 hora de agitación en baño helado y descomposición del exceso de nitrato con ácido sulfamínico, la mezcla se vertió bajo agitación en una solución de 0,65 g (4,3 mmol) de 2-naftol en 8 ml de isopropanol. A esta mezcla se añadió una disolución saturada de carbonato sódico hasta que el pH quedara ajustado a un valor 9. La mezcla se agitó durante otros 30 minutos, a continuación se neutralizó con ácido clorhídrico diluido y se aspiró. El producto crudo así obtenido se suspendió durante 15 minutos a temperatura ambiente en 20 ml de ácido clorhídrico 2N, se aspiró y se secó.

35

40 Rendimiento: 1,75 g (95% del valor teórico) colorante rojo.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,50 ppm (d, 1H); 8,11 ppm (d, 1H); 7,96 ppm (d, 1H); 7,76 ppm (d, 1H); 7,61 ppm (t, 1H); 7,49 ppm (t, 1H); 7,34 ppm (m, 1H); 7,22 ppm (t, 2H); 6,82 ppm (d, 1H); 4,75 ppm (t, 2H); 4,11 ppm (t, 2H); 4,01 ppm (m, 4H); 3,69 ppm (m, 4H); 3,43 ppm (s, 3H).

45

Ejemplo 6

Preparación de cloruro de 2-([2-(2,4-dihidroxi-1-naftalenil)diazenil]fenil)oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio

50

1,56 g (5 mmol) del compuesto de la Etapa 1.1 se disolvieron en 20 ml de agua y 1,85 g de ácido clorhídrico (al 32%) y se diazotaron bajo enfriamiento en baño helado con 0,42 g (6 mmol) de nitrato de sodio en 3 ml de agua. En este proceso, la temperatura no debería superar los 5°C. La mezcla se agitó durante 1 hora más y, a continuación, el exceso de nitrato se descompuso por adición de ácido sulfamínico. La solución de sal de diazonio se vertió bajo agitación en una solución de 0,8 g (5 mmol) de 1,3-dihidroxi-naftaleno en 30 ml de isopropanol. El pH se ajustó a un valor de 9 a 10 por adición de una disolución saturada de carbonato sódico, con lo que se produjo el acoplamiento, formándose una pasta espesa de colorante. La mezcla se agitó durante otros 30 minutos y se aspiró. A continuación, el producto crudo se disolvió en 30 ml de agua caliente a 60°C y se ajustó a un pH 1 con ácido clorhídrico (al 32%), con lo que el colorante precipitó en forma de clorhidrato. Se dejó enfriar y se aspiró de nuevo. Después de secado, se obtuvieron 18 g (89% del valor teórico) de un producto naranja.

55

60

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 10,09 (s, 1H); 9,48 (s, 1H); 8,40 (d, 1H); 8,00 (d, 1H); 7,93 (d, 1H); 7,62 (t, 1H); 7,49 (t, 1H); 7,20 (m, 3H); 6,20 (s, 1H); 4,66 (t, 2H); 3,93 (t, 2H); 3,32 ppm (s, 9H).

65

ES 2 294 565 T3

Ejemplo 7

Preparación de cloruro de 2-[(2-[(2-hidroxi-7-(metoxi)-1-naftalenil]diazetil)fenil]oxi]-N,N,N-trimetiletano-aminio

5 Se preparó la sal de diazonio del modo descrito en el Ejemplo 6 y después se acopló sobre 0,87 g (5 mmol) de 7-metoxi-2-naftol.

Rendimiento: 1,1 g (77% del valor teórico) de un colorante rojo.

10 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,11 (d, 1H); 7,90 (d, 1H); 7,86 (d, 1H); 7,70 (d, 1H); 7,32 (m, 2H); 7,21 (t, 1H); 7,08 (dd, 1H); 6,65 (d, 1H); 4,71 (m, sin estructura, 2H); 3,95 (m, sin estructura, 2H); 3,33 (s, 9H); 3,31 ppm (s, 3H).

Ejemplo 8

15 *Preparación de cloruro de 2-[[2-[(2-hidroxi-3-[(fenilamino)carbonil]-1-naftalenil]diazetil)fenil]oxi]-N,N,N-trimetiletano-aminio*

20 Se preparó la sal de diazonio del modo descrito en el Ejemplo 6 y después se acopló sobre 1,32 g (5 mmol) de anilida de ácido 3-hidroxi-2-naftoico.

Rendimiento: 1,3 g (51% del valor teórico) de un colorante rojo-violeta.

25 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,89 (s, 1H); 8,53 (s, 1H); 8,19 (d, 1H); 8,01 (d, 1H); 7,92 (d, 1H); 7,86 (d, 1H); 7,74 (m, 3H); 7,52 (m, 1H); 7,38 (m, 4H); 7,15 (m, 2H); 4,77 (m, sin estructura, 2H); 4,07 (m, sin estructura, 2H).

Ejemplo 9

30 *Preparación de metilsulfato de 2-[[4-[(2-hidroxi-1-naftalenil]diazetil)fenil](metil)amino]-N,N,N-trimetiletano-aminio*

Etapa 9.1

35 *Preparación de N,N,N'-trimetil-N'-(4-nitrofenil)-1,2-etanodiamina*

40 7,05 g (50 mmol) de 4-fluoro-nitrobenzoceno y 8,17 g (80 mmol) de N,N,N'-trimetiletildiamina se disolvieron en 50 ml de tolueno, registrándose un ligero aumento de temperatura. Después de la extinción de la exotermia, la mezcla se calentó durante 10 horas a 80°C. A continuación, el disolvente se retiró en un evaporador rotatorio y el residuo oleaginoso se recogió en 80 ml de ácido clorhídrico etanólico 3M. cuando se agitó la mezcla en un baño helado comenzó lentamente la cristalización. Una hora después se aspiró la pasta de cristales formada, se lavó con un poco de etanol muy frío y se secó en vacío a 40°C.

45 Rendimiento: 11,0 g (85% del valor teórico) de cristales amarillos brillantes.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,06 (d, 2H); 6,94 (d, 2H); 3,93 (t, 2H); 3,24 (t, 2H); 3,10 (s, 3H); 2,78 ppm (s, 6H).

50 Para liberar la base, 10 g del producto anteriormente descrito se disolvieron en 50 ml de agua, se ajustaron a un pH 10 por adición de una disolución de carbonato sódico saturado y se extrajo tres veces con 25 ml de acetato de etilo cada una. Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron hasta sequedad.

Se obtuvieron 8,0 g (93% del valor teórico) de un aceite amarillo.

55 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,02 (d, 2H); 6,74 (d, 2H); 3,55 (t, 2H); 3,06 (s, 3H); 2,40 (t, 2H); 2,18 ppm (s, 6H).

Etapa 9.2

Preparación de metilsulfato de N,N,N-trimetil-2-[metil-(4-nitrofenil)amino]etano-aminio

60 8,0 g (36 mmol) del compuesto de la Etapa 9.1 se disolvieron en 50 ml de acetonitrilo y se combinaron gota a gota, bajo agitación, a lo largo de 5 minutos, con 4,55 g (36 mmol) de sulfato de dimetilo, con lo que la mezcla de reacción se calentó ligeramente y el producto precipitó lentamente de forma cristalina. La mezcla se agitó durante otras 3 horas a temperatura ambiente y a continuación se aspiró. Después de lavado con un poco de acetonitrilo y secado a 40°C en vacío se obtuvieron 11,0 g (88% del valor teórico) de cristales amarillos.

65 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,10 (d, 2H); 6,90 (d, 2H); 3,97 (t, 2H); 3,52 (t, 2H); 3,39 (s, 3H); 3,17 (s, 9H); 3,14 ppm (s, 3H).

ES 2 294 565 T3

Etapa 9.3

Preparación de metilsulfato de 2-[(4-aminofenil)(metil)amino]-N,N,N-trimetiletano-aminio

5 10 g (28,6 mmol) del compuesto de la Etapa 9.2 se disolvieron en 80 ml de agua y se hidrogenan con 1 g de Pd/C (al 10%) bajo una presión de hidrógeno de 9 bar. Dos horas después, la mezcla se separó del catalizador por filtración y el filtrado se evaporó hasta sequedad. Se obtuvieron 9,3 g (99,6% del valor teórico) de un aceite marrón.

10 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 6,65 (d, 2H); 6,53 (d, 2H); 4,56 (s ancho, 2H); 3,51 (m, sin estructura, 2H); 3,39 (s, 3H); 3,37 (m, sin estructura, 2H); 3,11 ppm (s, 9H).

Etapa 9.4

Preparación de metilsulfato de 2-[[4-[(2-hidroxi-1-naftalenil)diazenil]fenil](metil)amino]-N,N,N-trimetiletano-aminio

1,6 g (5 mmol) del compuesto de la Etapa 9.3 se disolvieron en 20 ml de agua y 1,7 g de ácido clorhídrico (al 32%) y se combinaron gota a gota bajo agitación en baño helado con 0,35 g (5 mmol) de nitrito de sodio en 2 ml de agua. La mezcla se agitó durante otros 30 minutos en el baño helado, se combinó con una gota de una disolución de ácido sulfamínico al 10% y se vertió en una solución de 0,72 g (5 mmol) de 2-naftol en 8 ml de isopropanol. A continuación, el pH se aumentó a un valor 9 por adición de una disolución saturada de carbonato sódico, formándose una solución marrón. Treinta minutos después se neutralizó por adición de ácido clorhídrico 2N y primero se evaporó hasta sequedad en un evaporador rotatorio para aislar el colorante. Luego se recogió el residuo en 80 ml de metanol, se filtraron las sales inorgánicas y la solución se concentró a un volumen total de aproximadamente 10 ml. El colorante precipitó por adición de aproximadamente 30 ml de isopropanol.

Rendimiento: 1,5 g (63% del valor teórico) de un producto marrón rojizo.

30 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 8,75 (d, 2H); 7,90 (m, 4H); 7,63 (t, 1H); 7,46 (t, 1H); 7,17 (d, 1H); 6,98 (d, 2H); 3,97 (t, 2H); 3,57 (t, 2H); 3,38 (s, 3H); 3,21 (s, 9H); 3,14 ppm (s, 3H).

Ejemplo 10

Preparación de metilsulfato de 2-[[2-[(2-hidroxi-1-naftalenil)diazenil]fenil](metil)amino]-N,N,N-trimetiletano-aminio

Etapa 10.1

Preparación de clorhidrato de N,N,N'-trimetil-N'-(2-nitrofenil)-1,2-etanodiamina

45 7,05 g (50 mmol) de 2-fluoro-nitrobenceno se disolvieron en 50 ml de tolueno. A esta solución se añadieron gota a gota y agitando, a lo largo de 5 minutos, 8,20 g (80 mmol) de N,N,N'-trimetiletildiamina, produciéndose un calentamiento de la mezcla de reacción a aproximadamente 40°C. Después de la extinción de la exotermia, la carga se calentó durante 10 horas a 80°C. A continuación, el disolvente se retiró en un evaporador rotatorio. Se obtuvo un residuo oleaginoso, que se combinó con 80 ml de ácido clorhídrico etanólico 3M y se agitó durante 1 hora en un baño helado. Poco a poco se fue formando un precipitado naranja, que se aspiró y lavó con un poco de etanol frío. Después de secado en vacío a 40°C se obtuvieron 7 g (69% del valor teórico) de un polvo de color naranja.

50 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 10,90 (s ancho, 1H); 7,81 (dd, 1H); 7,57 (m, 1H); 7,42 (dd, 1H); 7,08 (dt, 1H); 3,57 (t, 2H); 3,24 (t, 2H); 2,75 (s, 6H); 2,72 ppm (s, 3H).

Etapa 10.2

Preparación de N,N,N'-trimetil-N'-(2-nitrofenil)-1,2-etanodiamina

60 6,50 g (25 mmol) del compuesto de la Etapa 10.1 se disolvieron en 50 ml de agua y se ajustaron a un valor alcalino con una disolución saturada de carbonato sódico. A continuación se extrajo tres veces con 20 ml de acetato de etilo cada una, las fases reunidas se secaron sobre sulfato de magnesio, se concentraron por evaporación y se obtuvieron 5,3 g (95% del valor teórico) de un aceite amarillo.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 7,71 (dd, 1H); 7,49 (t con disociación fina, 1H); 7,24 (dd, 1H); 6,91 (t con disociación fina, 1H); 3,19 (t, 2H); 2,78 (s, 3H); 2,40 (t, 2H); 2,11 ppm (s, 6H).

65

ES 2 294 565 T3

Etapa 10.3

Preparación de metilsulfato de N,N,N-trimetil-2-[metil(2-nitrofenil)amino]etano-aminio

5 5,0 g (22,4 mmol) de la amina libre de la Etapa 10.2 se disolvieron en 50 ml de acetonitrilo y a la solución se añadieron gota a gota bajo agitación, a lo largo de 10 minutos, 2,83 g (22,4 mmol) de sulfato de dimetilo. En este proceso, la temperatura de reacción aumentó paulatinamente hasta 45°C y se formó un precipitado. Después de 3 horas de agitación, se filtró la mezcla, se lavó con un poco de acetonitrilo y se secó a 40°C en vacío.

10 Rendimiento: 4,8 g (61% del valor teórico) de un polvo amarillento.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7,82 (dd, 1H); 7,71 (t con disociación fina, 1H); 7,44 (dd, 1H); 7,14 (t con disociación fina, 1H); 3,58 (m, 4H); 3,38 (s, 3H); 3,12 (s, 9H); 2,76 ppm (s, 3H).

15

Etapa 10.4

Preparación de metilsulfato de 2-[(2-aminofenil)(metil)amino]-N,N,N-trimetiletano-aminio

20 4,5 g (12,9 mmol) del compuesto de la Etapa 10.3 se disolvieron en 80 ml de agua y se hidrogenaron con 0,3 g de Pd/C (al 10%) durante 2 horas bajo una presión de hidrógeno de 9 bar. A continuación, la mezcla se separó del catalizador por filtración y el filtrado se evaporó hasta sequedad. Se obtuvieron 4,1 g (99% del valor teórico) de un aceite violáceo.

25 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7,00 (dd, 1H); 6,82 (t con disociación fina, 1H); 6,70 (dd, 1H); 6,56 (t con disociación fina, 1H); 4,83 (s, 2H); 3,44 (t, 2H); 3,39 (s, 3H); 3,26 (t, 2H); 3,09 (s, 9H); 2,57 ppm (s, 3H).

Etapa 10.5

30

Preparación de metilsulfato de 2-[[2-[(2-hidroxi-1-naftalenil)diazetil]fenil](metil)amino]-N,N,N-trimetiletano-aminio

35 1,4 g (4,4 mmol) de la Etapa 10.4 se disolvieron en 20 ml de agua y 1,5 g de ácido clorhídrico (al 32%), se enfriaron en un baño helado y se combinaron a lo largo de 10 minutos con 0,3 g (4,4 mmol) de nitrito de sodio en 2 ml de agua. La mezcla se agitó durante otros 30 minutos y la solución se añadió a continuación a una solución de 0,63 g (4,4 mmol) de 2-naftol en 10 ml de isopropanol. El pH se ajustó a un valor de 8 a 9 por adición de una disolución saturada de carbonato sódico, produciéndose un acoplamiento y obteniéndose una solución marrón. Una hora después, la mezcla se evaporó hasta sequedad y el residuo se combinó con 80 ml de metanol para aislar el colorante puro. Después de una hora de agitación a temperatura ambiente, las sales inorgánicas se retiraron por filtración. El filtrado se concentró a aproximadamente un 20% de su volumen original y después se mezcló con 30 ml de isopropanol para la cristalización. Después de enfriar la mezcla en un baño helado, filtrarla y secarla en vacío a 40°C, se obtuvieron 1,6 g (67% del valor teórico) de un producto marrón rojizo.

45 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,48 (d, 1H); 8,10 (d con disociación fina, 1H); 7,93 (d, 1H); 7,74 (d, 1H); 7,60 (t con disociación fina, 1H); 7,46 (m, 2H); 7,35 (m, 2H); 6,78 (d, 1H); 3,55 (m, 4H); 3,38 (s, 3H); 3,14 (s, 9H); 2,78 ppm (s, 3H).

Ejemplo 11

Preparación de metilsulfato de 2-[[2-[(4-hidroxi-1-naftalenil)diazetil]fenil](metil)amino]-N,N,N-trimetiletano-aminio

55 Se procedió tal como se describe en el Ejemplo de Síntesis 9, Etapa 9.4, pero en lugar de 2-naftol se utilizaron 0,63 g (4,4 mmol) de 1-naftol.

Rendimiento: 1,2 g (57% del valor teórico) de un producto marrón rojizo.

60 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,71 (d, 1H); 8,13 (d, 1H); 7,89 (d, 1H); 7,58 (dd, 1H); 7,43 (t con disociación fina, 1H); 7,22 (t, 1H); 7,12 (m, 2H); 7,01 (t con disociación fina, 1H); 6,30 (d, 1H); 3,64 (m, 4H); 3,35 (s, 3H); 3,03 (s, 9H); 2,97 ppm (s, 3H).

65

ES 2 294 565 T3

Ejemplo 12

Preparación de cloruro de 2-((5-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]-2-piridinil)oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio

5 Etapa 12.1

Preparación de N,N-dimetil-2-[(5-nitro-2-piridinil)oxi]etanoamina

10 Una mezcla de 7,93 g (50 mmol) de 2-cloro-5-nitropiridina, 4,9 g (55 mmol) de 2,2-dimetilaminoetanol y 4 g (29 mmol) de carbonato potásico en 50 ml de dimetilformamida se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 días, agiitándola de vez en cuando. A continuación, la carga se vertió en 200 ml de agua y se extrajo tres veces con 30 ml de acetato de etilo cada una. Después de secar la mezcla sobre sulfato de magnesio y de evaporar el disolvente, quedaba un aceite amarillento.

15 Rendimiento: 4,9 g (46% del valor teórico).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 9,07 (d, 1H); 8,46 (dd, 1H); 7,04 (d, 1H); 4,48 (t, 2H); 2,64 (t, 2H); 2,20 ppm (s, 6H).

20 Etapa 12.2

Preparación de metilsulfato de N,N,N-trimetil-2-[(5-nitro-2-piridinil)oxi]etano-aminio

25 4,4 g (21 mmol) del compuesto de la Etapa 12.1 se disolvieron en 50 ml de acetato de etilo y se combinaron, agitando, a lo largo de 5 minutos, con 2,65 g (21 mmol) de sulfato de dimetilo. Se formó un precipitado bajo una ligera exotermia. Después se agitó durante otra hora y acto seguido se aspiró. Después de lavado con acetato de etilo y secado a 40°C en vacío se obtuvieron 6,5 g (92% del valor teórico) de cristales incoloros.

30 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 9,13 (d, 1H); 8,56 (dd, 1H); 7,12 (d, 1H); 4,86 (m, 2H); 3,84 (m, 2H); 3,37 (s, 3H); 3,18 (s, 9H).

Etapa 12.3

Preparación de metilsulfato de 2-[(5-amino-2-piridinil)oxi]-N,N,N-trimetiletano-aminio

40 4,0 g (12 mmol) del compuesto de la Etapa 12.2 se hidrogenaron en 80 ml de agua con 0,4 g de Pd/C (al 10%) bajo una presión de hidrógeno de 9 bar. Tres horas después, la mezcla se separó del catalizador por filtración y el agua se extrajo en un evaporador rotatorio.

Rendimiento: 3,6 g (98,5% del valor teórico) de un aceite violáceo.

45 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7,52 (d, 1H); 7,05 (dd, 1H); 6,61 (d, 1H); 4,87 (s, 2H); 4,56 (m, 2H); 3,71 (m, 2H); 3,38 (s, 3H); 3,15 ppm (s, 9H).

Etapa 12.4

Preparación de cloruro de 2-((5-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]-2-piridinil)oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio

50 1,81 g (5,9 mmol) del compuesto de la Etapa 12.3 se disolvieron en 30 ml de agua y 2,4 g de ácido clorhídrico (al 32%) y se mezclaron gota a gota en baño helado a una temperatura de 0 a 5°C con una disolución de 0,41 g (6 mmol) de nitrito de sodio. La mezcla se agitó durante otros 30 minutos en el baño helado y después se descompuso el exceso de nitrito por adición de ácido sulfamínico. La solución de sal de diazonio obtenida se añadió a una solución de 0,87 g (6 mmol) de 2-naftol en 10 ml de isopropanol, y el pH se ajustó a un valor de 8 a 9 por adición de una disolución saturada de carbonato sódico para el acoplamiento. Se dejó que el acoplamiento prosiguiese durante 1 hora más, después se neutralizó con ácido clorhídrico 2N y se aspiró el precipitado. Después de prensado de la torta de filtrado y de secado en vacío a 40°C se obtuvieron 1,7 g (74% del valor teórico) de un producto naranja brillante.

60 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 14,55 (s ancho, 1H); 8,91 (d, 1H); 8,75 (d, 1H); 8,47 (dd, 1H); 8,03 (d, 1H); 7,90 (d, 1H); 7,65 (t, 1H); 7,50 (t, 1H); 7,16 (d, 1H); 7,11 (d, 1H); 4,85 (m sin estructura, 2H); 3,86 (m, 2H); 3,22 ppm (s, 9H).

65

ES 2 294 565 T3

Ejemplo 13

Producto para el teñido del cabello

5 Se prepara una masa colorante con la siguiente composición:

4,0 g	Glucósido de decilo
5,0 g	Etanol
0,0025 mol	Colorante según la Tabla 1
hasta 100,0 g	Agua, desmineralizada

15 El pH del producto para el teñido se ajusta a un valor 7 con ácido fosfórico o con hidróxido sódico. A continuación, el producto se aplica sobre cabello decolorado y después de 20 minutos de actuación a 40°C se aclara con agua. Después del secado se obtienen los teñidos indicados en la Tabla 1.

TABLA 1

20

Colorante según	L*	a*	b*	Color
Ejemplo 1	44,35	54,77	45,12	Naranja-rojo brillante
Ejemplo 2	35,43	33,64	29,64	Castaño rojizo
Ejemplo 3	46,65	48,57	39,20	Naranja-rojo brillante
Ejemplo 4	48,71	31,52	58,47	Naranja brillante
Ejemplo 5	51,65	49,73	43,40	Naranja-rojo brillante
Ejemplo 6	71,61	16,62	65,84	Dorado
Ejemplo 7	53,06	46,77	45,80	Naranja-rojo
Ejemplo 8	47,04	42,75	9,70	Violeta rojizo
Ejemplo 9	34,48	21,39	16,72	Castaño
Ejemplo 10	33,04	22,09	16,34	Rojo burdeos
Ejemplo 11	35,60	10,28	21,48	Castaño
Ejemplo 12	55,27	47,39	63,62	Naranja brillante

45

Ejemplos 14 a 18

Productos para el teñido del cabello

50

Se prepara una masa colorante con la siguiente composición:

10,00 g	Etanol
1,00 g	Hidroxietilcelulosa
0,29 g	Colorante según el Ejemplo 1
X g	Colorantes directos según la Tabla 2
hasta 100,00 g	Agua, desmineralizada

60

El producto para el teñido se aplica sobre cabello decolorado y después de 20 minutos de actuación a 40°C se aclara con agua. A continuación se seca el cabello.

65

ES 2 294 565 T3

TABLA 2

Ejemplo N°	Colorantes directos	Color
14	0,25 g Básic Yellow 57	Naranja brillante
15	0,18 g Basic Red 76	Naranja
16	0,35 g Basic Brown 17	Castaño rojizo
17	0,42 g Basic Blue 99	Colores berenjena
18	0,23 g Basic Yellow 57 0,31 g Basic Brown 17 0,28 g Basic Blue 99	Antracita

5

10

15

20

25

Los valores colorimétricos L*a*b* indicados se determinan con un colorímetro de la firma Minolta, tipo Chromameter II. El valor L* representa la luminosidad (es decir: cuanto menor es el valor L*, mayor es la intensidad del color), mientras que el valor a* es una medida de la proporción de rojo (es decir: cuanto mayor es el valor a*, mayor es la proporción de rojo) y el valor b* es una medida de la proporción de azul (es decir, cuanto más negativo es el valor b*, mayor es la proporción de azul).

Todos los datos porcentuales indicados en la presente solicitud representan porcentajes en peso, siempre que no se indique de otra manera.

30

35

40

45

50

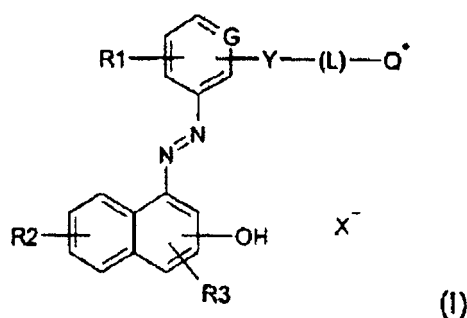
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Colorantes naftildiazo catiónicos de fórmula general (I)



donde

20 R1 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo(C1-C4) de cadena lineal o ramificado, un grupo alcoxi(C1-C4) de cadena lineal o ramificado, un grupo fenilo o un grupo hidroxialquilo(C2-C4);

25 R2 y R3, iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo acetilamino, un grupo alcoxi(C1-C6), un grupo hidroxialquilo(C2-C4), un grupo di- o polihidroxialcoxi(C3-C6), un grupo -COOR, un grupo -NRR' o un grupo -CONRR', donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C1-C6) de cadena lineal o ramificado o un grupo hidroxietilo, o R y R', junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un heterociclo de como mínimo cuatro miembros en el anillo, el cual, en caso dado, puede contener otros heteroátomos, pudiendo R y R' y también el heterociclo anteriormente descrito estar sustituidos con un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo hidroxialquilo o un grupo aminoalquilo;

30

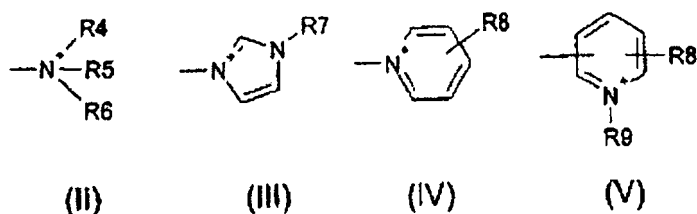
G representa un átomo de nitrógeno o un grupo metino (CH);

35 Y representa un átomo de oxígeno o un grupo N-alquilo(C1-C4);

L representa un grupo puente y consiste en un grupo alquilenno(C1-C14) de cadena lineal o ramificado, el cual, en caso dado, puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, y en caso dado el grupo puente está sustituido con uno o más grupos hidroxilo, monohidroxialquilo(C2-C6), polihidroxialquilo(C2-C6) o alcoxi(C1-C6);

40

Q⁺ representa un grupo catiónico saturado de fórmula (II) o un grupo catiónico insaturado de fórmulas (III) a (V)



donde

55 R4 a R6, iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo(C1-C6) de cadena lineal o ramificado, un grupo hidroxialquilo(C2-C4), un grupo dihidroxialquilo(C3-C6), un grupo polihidroxialquilo(C3-C6) o un grupo alcoxi(C1-C6)alquilo(C1-C4), formando dos de los grupos R4 a R6, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de cinco o seis miembros, el cual, en caso dado, puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos tales como un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno y en caso dado puede presentar otros sustituyentes, por ejemplo un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilo(C1-C6) de cadena lineal o ramificado, un grupo alcoxi(C1-C6), un grupo alcoxi(C1-C6)alquilo(C1-C4) o un grupo hidroxietilo;

60

65 R7 representa un grupo alquilo(C1-C8) de cadena lineal o ramificado, un grupo alilo, un grupo vinilo, un grupo hidroxietilo o un grupo bencilo;

ES 2 294 565 T3

R8 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C1-C9) de cadena lineal o ramificado, un grupo amino, un grupo dialquilamino(C1-C6) o un grupo pirrolidinilo;

R9 representa un grupo alquilo(C1-C8) de cadena lineal o ramificado, un grupo alilo, un grupo vinilo, un grupo hidroxietilo, un grupo dihidroxipropilo o un grupo bencilo; y

X⁻ representa un anión.

2. Colorantes de fórmula (I) según la reivindicación 1, **caracterizados** porque

R1 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo metilo;

R2 y R3 son iguales o diferentes y representan, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo metoxi, un grupo -NRR' o un grupo -CONRR', en los que R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo hidroxietilo, o R y R', junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un heterociclo de cinco o seis miembros;

G representa un átomo de nitrógeno o un grupo metino (CH);

Y es oxígeno o un grupo N-metilo;

L representa un grupo puente (C1-C14) de cadena lineal;

Q⁺ representa un grupo catiónico saturado de fórmula (II) o un grupo catiónico insaturado de fórmulas (III) a (V), en las que los grupos R4 a R6 pueden ser iguales o diferentes y representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo(C1-C3) de cadena lineal, un grupo hidroxietilo, o dos de los grupos R4 a R6, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un heterociclo de cinco o seis miembros; R7 representa un grupo metilo o un grupo hidroxietilo; R8 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo dimetilamino o un grupo pirrolidino; R9 es un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo hidroxietilo; y

X⁻ representa un anión cloruro, bromuro o metilsulfato.

3. Colorantes de fórmula (I) según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque se seleccionan de entre metilsulfato de 2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio, cloruro de 2-{2-[(4-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio, metilsulfato de 2-(2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}etil)-1-metil-piridinio, cloruro de 2-{2-[(2,7-dihidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio, cloruro de 4-(2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}etil)-4-metilmorfolin-4-io, cloruro de 2-{2-[(2-hidroxi-7-(metiloxi)-1-naftalenil]diazenil]fenil)oxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio, metilsulfato de 2-[(2-hidroxi-1-naftalenil)diazenil]fenil} (metil)amino)-N,N,N-trimetiletano-aminio, metilsulfato de 2-[(2-hidroxi-1-naftalenil)diazenil]fenil} (metil)amino)-N,N,N-trimetiletano-aminio, metilsulfato de 2-[(4-hidroxi-1-naftalenil)diazenil]fenil} (metil)amino)-N,N,N-trimetiletano-aminio, cloruro de 2-[(5-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]-2-piridinil]oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio, cloruro de 2-[(3-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]-2-piridinil]oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio, cloruro de 2-[(3-[(4-hidroxi-1-naftil)diazenil]-2-piridinil]oxi)-N,N,N-trimetiletano-aminio, cloruro de 2-{3-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}-N,N,N-trimetiletano-aminio, cloruro de 3-(2-{2-[(2-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenoxi}etil)-1-metil-1H-imidazol-3-io, cloruro de 2-[(2-[(2,4-dihidroxi-1-naftalenil)diazenil]fenil)oxi]-N,N,N-trimetiletano-aminio y cloruro de 2-[(2-[(2-hidroxi-3-[(fenilamino)carbonil]-1-naftalenil]diazenil]fenil)oxi]-N,N,N-trimetiletano-aminio.

4. Producto para el teñido de fibras de queratina, **caracterizado** porque contiene como mínimo un colorante de fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Producto según la reivindicación 4, **caracterizado** porque contiene el colorante de fórmula (I) en una cantidad total de entre el 0,01 y el 10 por ciento en peso.

6. Producto según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado** porque contiene otros colorantes además de los colorantes de fórmula (I).

7. Producto según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el colorante adicional se selecciona de entre 3-((4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1-fenil-1H-pirazol-4-il)azo)-N,N,N-trimetilbenceno-aminio, cloruro de 3-[(3-metil-5-hidroxi-1-fenil-1H-pirazol-4-il)azo]trimetilamonio-benceno, cloruro de 8-[(4-aminofenil)azo]-7-hidroxi-N,N,N-trimetil-2-naftaleno-aminio, cloruro de 8-[(4-amino-3-nitrofenil)azo]-7-hidroxi-N,N,N-trimetil-2-naftaleno-aminio, cloruro de 8-[(4-amino-2-nitrofenil)azo]-7-hidroxi-N,N,N-trimetil-2-naftaleno-aminio, cloruro de 7-hidroxi-N,N,N-trimetil-8-{2-(metiloxi)fenil}azo}-2-naftaleno-aminio, cloruro de 3-((4-amino-6-bromo-5,8-dihidro-1-hidroxi-8-imino-5-oxo-2-naftalenil)amino)-N,N,N-trimetilbenceno-amonio y bromuro de N,N-dimetil-3-{[4-(metilamino)-9,10-dioxo-9,10-dihidro-1-antraceni]amino}-N-propil-1-propano-aminio.

ES 2 294 565 T3

8. Producto según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado** porque contiene los colorantes adicionales en una cantidad total de entre el 0,01 y el 15 por ciento en peso.

5 9. Producto según una de las reivindicaciones 4 a 8, **caracterizado** porque contiene como mínimo un polímero natural o sintético o un polímero de origen natural modificado y se presenta en forma de un fijador de tono o fijador de color.

10 10. Producto según una de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado** porque es un producto para el teñido del cabello.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65