

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0612834-3 A2**

(22) Data de Depósito: 14/06/2006
(43) Data da Publicação: 30/11/2010
(RPI 2082)



(51) *Int.Cl.:*

C09B 1/00

C09B 1/20

A61K 8/35

A61Q 5/10

(54) Título: **CORANTES DE SULFETO**

(30) Prioridade Unionista: 23/06/2005 EP 05105579.6

(73) Titular(es): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC

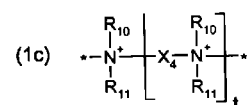
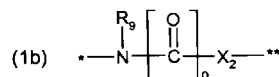
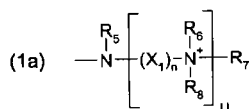
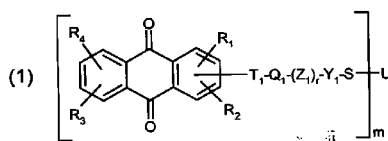
(72) Inventor(es): CHRISTIAN CREMER, OLOF WALLQUIST

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006063179 de 14/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/136516 de 28/12/2006

(57) **Resumo:** CORANTES DE SULFETO. A presente invenção refere-se a compostos de fórmula, método de tingimento de fibras contendo queratina que compreende tratar a fibra com pelo menos um corante de sulfeto de fórmula seus sais isômeros, hidratos e outros solvatos, em que R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , um independentemente do outro, são hidrogênio; C_1 - C_{20} alquila; C_1 - C_{20} alcóxi; C_3 - C_6 cicloalquila; halogênio; NO_2 , OH; SH; ou um radical de fórmula (1a), em que R_5 é hidrogênio; ou C_1 - C_{20} alquila; R_6 , R_7 e R_8 , um independentemente do outro, são hidrogênio, C_1 - C_{20} alquila, C_4 - C_{12} cicloalquila, C_6 - C_{13} aralquila; fenil- C_1 - C_5 alquila; ou R_6 e R_7 juntamente com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel heterocíclico de C_4 - C_{12} -membros que poderá ser interrompido por um ou mais de um grupo -O- ou -NH-; Y_1 é C_1 - C_{10} alquilenos; C_5 - C_{10} cicloalquilenos; C_5 - C_{10} arileno-(C_1 - C_{10} alquilenos); T_1 é um radical de fórmula (1b); ou -O-(X_3); Q_1 é um birradical catiônico de um grupo saturado, aromático ou heteroaromático; ou um radical de fórmula (1c). Z_1 é -C(O)-; -(CH₂CH₂O)₁₋₅; -C(O)O-; -OCO-; CON(R_9); - X_4 -CON(R_9); -(R_9)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; ou -S(O)₂-; R_9 , R_{10} e R_{11} , cada um, independentemente do outro, são hidrogênio; C_1 - C_{14} alquila; C_2 - C_{14} alquênica; C_6 - C_{10} arila; C_6 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquila; ou C_1 - C_{10} alquil(C_5 - C_{10} arila); X_1 , X_2 , X_3 e X_4 um, independentemente do outro, são C_1 - C_{18} alquilenos; -(CO)- C_1 - C_{18} alquilenos C_1 - C_{18} arileno; C_6 - C_{18} arileno- C_1 - C_{12} alquilenos; ou -(OCH₂CH₂)_n-O-; n é um número de 1 a 5; p, r, s, t e u, um independentemente do outro, são um 0 ou 1; m é 1; ou 2; U é hidrogênio, se m for 1; e U é a ligação direta, se m for 2. Os compostos são úteis para o tingimento de materiais orgânicos, tais como fibras de queratina, preferencialmente, cabelo humano. Os corantes se distinguem por tingimento que apresenta boas propriedades de fixidez com relação à lavagem, luz, lavagem com xampu e fricção.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CORANTES DE SULFETO".

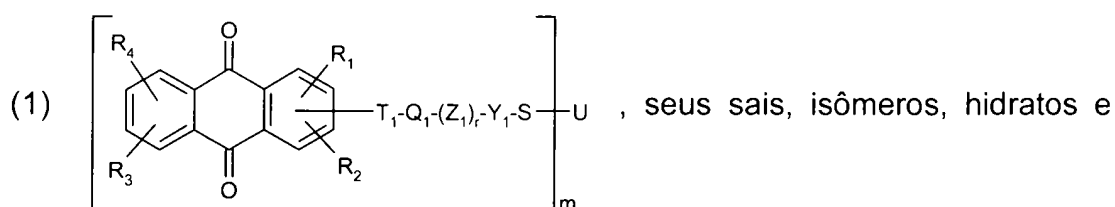
A presente invenção refere-se a novos corantes de sulfeto, a composições desses corantes, a processos para sua preparação e a seu uso para o tingimento de materiais orgânicos, tais como fibras de queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, especialmente fibras contendo queratina, algodão ou náilon, e preferencialmente cabelo, mais preferencialmente cabelo humano.

Sabe-se, por exemplo, de WO 95/01772 que corantes catiônicos podem ser usados para tingir material orgânico, por exemplo queratina, seda, celulose ou derivados de celulose, e também fibras sintéticas, por exemplo, poliamidas. Corantes catiônicos exibem nuances muito brilhantes. Uma desvantagem é sua fixidez insatisfatória para lavagem.

R. S. Asquith, P. Carthew e T. T. Francis descrevem em JSDC de maio 1973, páginas 168-172 que corantes de dissulfeto orto-azo não levam à ligação covalente com fibra de queratina de lã, e que corantes de dissulfeto para-azo dissulfetos suportaram apenas sob alta concentração algumas ligações covalentes com lã.

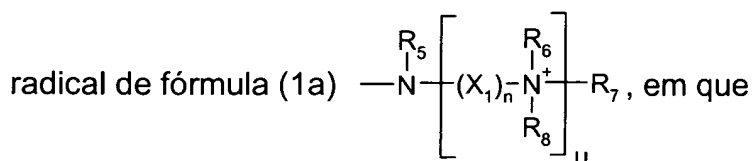
O problema real da presente invenção foi proporcionar corantes que se distinguíssem por tingimento profundo tendo boas propriedades de fixidez à lavagem, luz, lavagem com xampu e fricção.

Consequentemente, a presente invenção refere-se a um método de tingimento de fibras contendo queratina, o qual compreende tratar a fibra com pelo menos um corante de sulfeto de fórmula



outros solvatos, em que

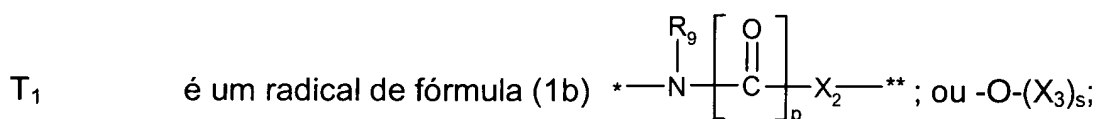
R₁, R₂, R₃ e R₄, independentemente, um do outro são hidrogênio; C₁-C₂₀alquila; C₁-C₂₀alcóxi; C₃-C₆cicloalquila; halogênio; NO₂; OH; SH; ou um



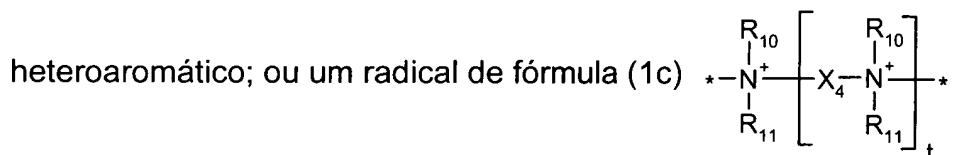
R_5 é hidrogênio; ou $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquila;

R_6 , R_7 e R_8 independentemente, um do outro são hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquila, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ cicloalquila, $\text{C}_6\text{-C}_{13}$ aralquila; fenil- $\text{C}_1\text{-C}_5$ alquila; ou R_6 e R_7 juntamente com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel heterocíclico de $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -membros que pode ser interrompido por um ou mais de um dos grupos O- ou -NH- ;

Y_1 é $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquilenos; $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ cicloalquilenos; $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ arilenos; ou $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ arileno- $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ alquilenos;



Q_1 é um birradical catiônico de um grupo saturado, aromático ou



10 Z_1 é -C(O)- ; $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{-O)}_{1-5}\text{-}$; -C(O)O- ; -OCO- ; $\text{CON(R}_9\text{)-}$; $\text{-X}_4\text{-CON(R}_9\text{)-}$; $\text{-(R}_9\text{)NC(O)-}$; -O- ; -S- ; -S(O)- ; ou $\text{-S(O)}_2\text{-}$;

R_9 , R_{10} e R_{11} cada um, independentemente do outro, são hidrogênio; $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ alquila; $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ alquenila; $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ arila; $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ aril- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila; ou $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquil($\text{C}_5\text{-C}_{10}$ arila);

15 X_1 , X_2 , X_3 e X_4 , independentemente um do outro, são $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquilenos; $\text{-(CO)-C}_1\text{-C}_{18}$ alquilenos; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ arilenos; $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ arileno- $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquilenos; ou $\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-O-}$;

n é um número de 1 a 5;

p , r , s , t e u , um independentemente do outro, são 0 ou 1;

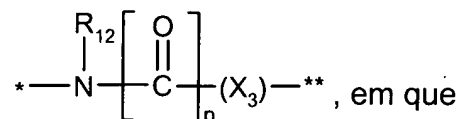
20 m é 1; ou 2;

U é hidrogênio, se m for 1; e

U é a ligação direta, se m for 2.

Preferencialmente, Y_1 e Y_2 são não-substituídos ou substituídos de cadeia reta ou ramificada C_1 - C_{10} alquilenos interrompidos ou não-interrompidos; ou C_5 - C_{10} cicloalquilenos, mais preferencialmente, C_1 - C_5 alquilenos e mais preferencialmente, etileno.

Preferencialmente T_1 é um radical bivalente de fórmula (1b)



5 R_{12} é hidrogênio; ou C_1 - C_5 alquila;

X_3 é C_1 - C_{12} alquilenos;

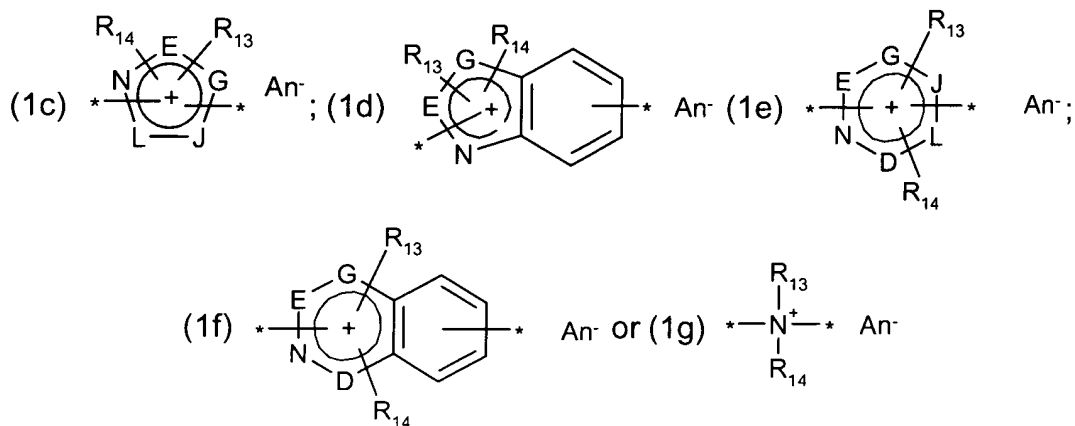
p e s são 0; ou 1; e

o asterisco * indica a ligação ao resíduo antraquinona; e

o asterisco ** indica a ligação a Q_1 ou Q_2 .

10 Mais preferencialmente T_1 é $^*\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{-**}$ ou $^*\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{-**}$.

Q_1 é preferencialmente um radical bivalente de fórmulas



em que

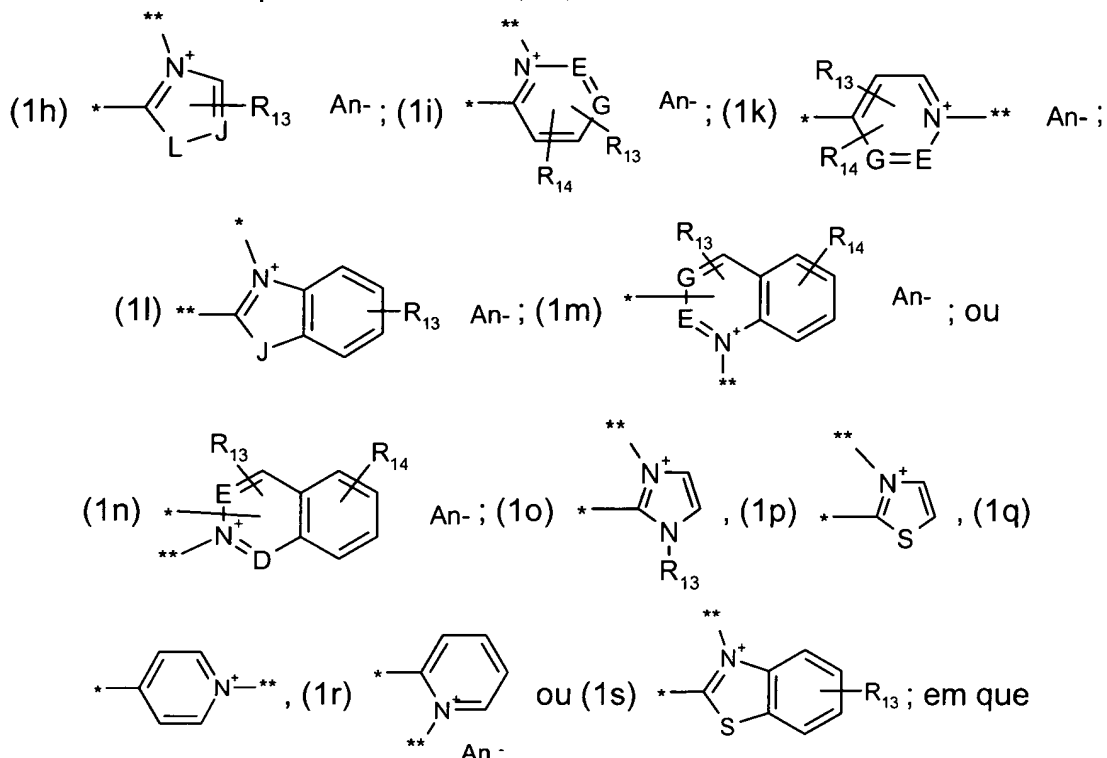
D, E, G, J e L, que são idênticos ou diferentes, são selecionados de átomos de carbono, oxigênio, enxofre ou nitrogênio; e

15 R_{13} e R_{14} um, independentemente do outro, são hidrogênio; halogênio; C_1 - C_{14} alquila; fenila, que é não-substituída ou substituída por C_1 - C_5 alquila ou C_1 - C_5 alcóxi; um radical ácido carboxílico; um radical ácido sulfônico; hidróxi; nitrila; C_1 - C_{14} alcóxi; ou (poli)-hidróxi- C_2 - C_4 -alcóxi;

An é um ânion; e

20 o asterisco * indica a ligação a T_1 e Z_1 .

Mais preferencialmente, Q_1 é um radical bivalente de fórmulas



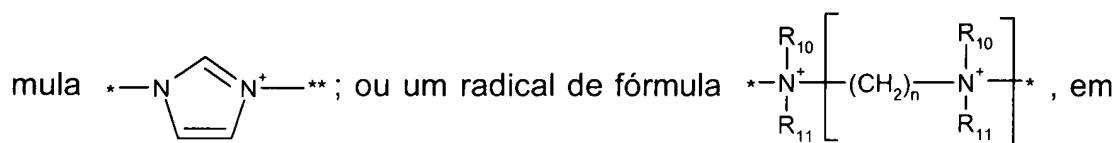
R_{13} e R_{14} , D, E, G, J e L são definidos como nas fórmulas (1c) – (1g);

An^- é um ânion;

o asterisco * indica a ligação a T_1 ; e

5 o asterisco ** indica a ligação a Z_1 .

Mais preferência é dada a Q_1 que é um radical bivalente de fórmula



que

R_{10} e R_{11} um, independentemente do outro, são hidrogênio; ou C_1 - C_5 alquila;

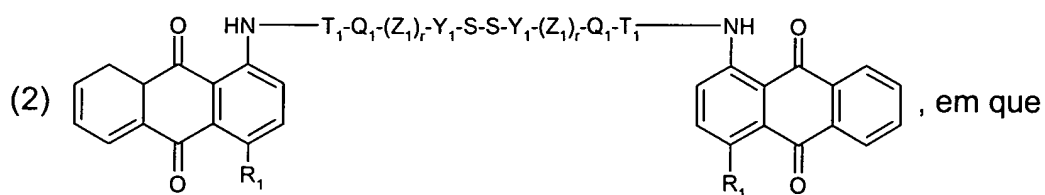
10 e

n é um número de 1 a 3.

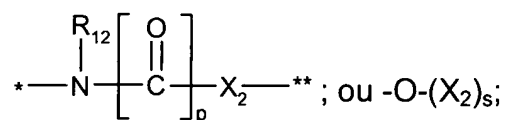
Preferencialmente, na fórmula (1)

m é 2.

De interesse específico são compostos de fórmula



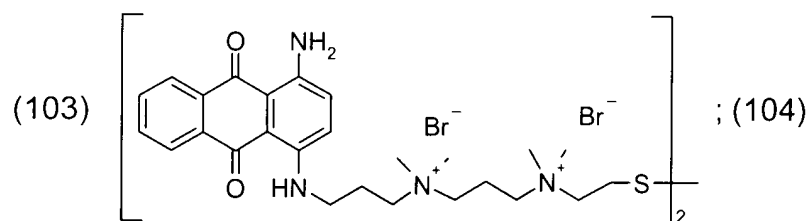
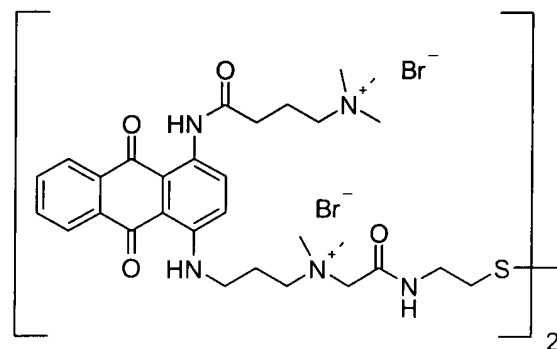
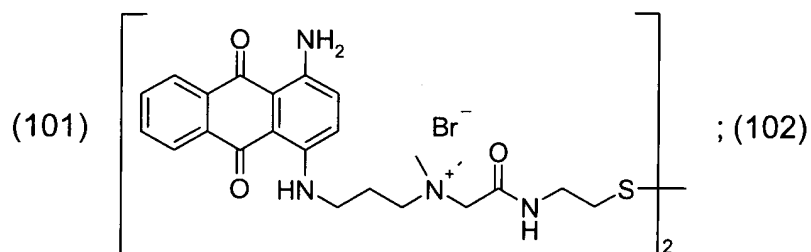
T_1 e T_2 um, independentemente do outro, são, um radical de fórmula

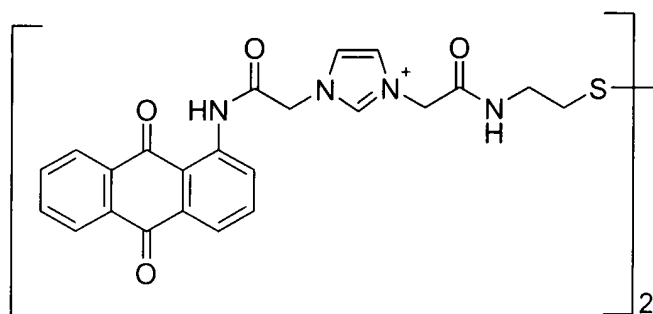
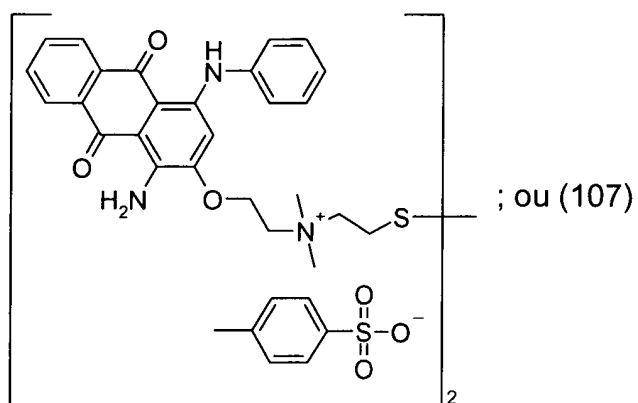
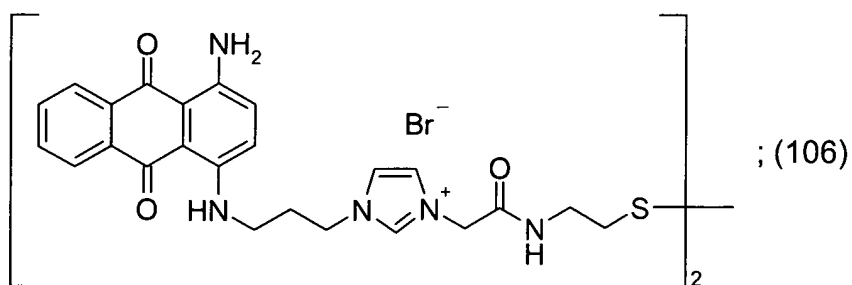
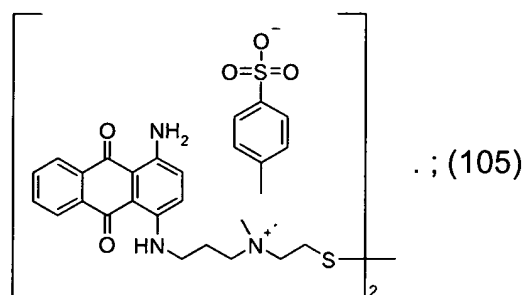


R_1 é hidrogênio; $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquila; NH_2 ; ou hidróxi; e

R_{12} , Q_1 , Z_1 , Y_1 , X_2 , p e r são definidos como na fórmula (1).

Compostos mais preferidos para o método da presente invenção são:





Alquileno é geralmente C₁-C₁₀alquileno, por exemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, terc-butileno, n-pentileno, 2-pentileno, 3-pentileno, 2,2'-dimetilpropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilbutileno, 2-etil-hexileno, nonileno ou decileno.

Alquileno pode ser de cadeia reta ramificada, ou, de C₅alquila ascendente, monocíclica ou policíclica, e poderá ser interrompido por hete-

roátomos, tais como O, S, -CO-, -N=, NH, NR₅, -OCO-, -CO(OR₄)-, -CONR₄-,
 -(R₅)NC(O)-; por exemplo, C₁-C₁₀alquileno poderá ser um resíduo tal como:
 -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, ou -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂-,
 -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-CH(N(CH₃)₂)-CH₂-
 5 CH₂-, CH₂-NH₂-CH₂-CH₂-, ou -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃-
 CH₂CH₂-, ou -CO-CH₂-, ou -CH₂CO-, ou -CH₂CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, ou -
 CH₂CH₂-CONH-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂-, ou -CH₂CH₂-
 CONCH₃-CH₃-CH₂CH₂-, ou -CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, ou -CH₂CH₂-NHCO-
 CH₂-, ou -CH₂CH₂-CONH-CH₂- ou -CH₂-CONH-CH₂CH₂-.

10 Arileno é geralmente C₆-C₁₀arileno; por exemplo, fenila ou nafti-
 la;

Aril-alquileno é, por exemplo, C₅-C₁₀aril-C₁-C₁₀alquileno, C₆-
 C₁₀aril-C₁-C₂alquileno,

alquil-arileno é, por exemplo, C₁-C₁₀alquil-C₅-C₁₀arileno ou C₁-
 15 C₂alquil-C₆-C₁₀arileno.

C₅-C₁₀cicloalquileno é, por exemplo, ciclopentileno, ciclo-
 hexileno, morfolileno ou piperidinileno.

C₁-C₁₆alquila é, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, n-
 butila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2'-dimetilpropila,
 20 ciclopentila, ciclo-hexila, n-hexila, n-octila, 1,1',3,3'-tetrametilbutila ou 2-etil-
 hexila, nonila, decila, undecila, dodecila, tredecila, tetradecila, pentadecila ou
 haxadecila.

C₁-C₆alcóxi é preferencialmente metóxi, etóxi, propóxi, butóxi e
 pentilóxi.

25 C₅-C₁₀aril-C₁-C₁₀alquileno é, por exemplo, fenil-C₁-C₁₀alquileno
 ou naftil-C₁-C₁₀alquileno.

C₆-C₁₀aril-C₁-C₂alquileno e C₁-C₂alquil-C₆-C₁₀arileno são, por
 exemplo, fenil-C₁-C₁₀alquileno ou naftil-C₁-C₁₀alquileno.

30 Haleto é, por exemplo, fluoreto, cloreto, brometo ou iodeto, es-
 pecialmente, cloreto e fluoreto.

"Ânion" denota, por exemplo, um ânion orgânico ou inorgânico,
 tal como haleto, preferencialmente, cloreto e fluoreto, hidrogenos sulfato,

fosfato, tetrafluoreto de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato ou sulfato C₁-C₈alquila, especialmente, sulfato de metila ou sulfato de etila; ânion também denota lactato, formiato, acetato, propionato ou um ânion complexo, tal como o sal duplo cloreto de zinco.

5 O ânion é, especialmente, um haleto, preferencialmente, cloreto ou fluoreto, sulfato, hidrogenosulfato, sulfato de metila, sulfato de etila, fosfato, formiato, acetato ou lactato.

O ânion é, mais especialmente, fluoreto, cloreto, sulfato de metila, sulfato, formiato ou acetato de etila.

10 Um birradical ou radical de um composto heterocíclico é, por exemplo, um birradical ou radical de tiofenila, 1,3-tiazolila, 1,2-tiazolila, 1,3-benzotiazolila, 2,3-benzotiazolila, imidazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,3,5-tiadiazolila, 1,3,4-triazolila, pirazolila, benzimidazolila, benzopirazolila, piridinila, quinolinila, pirimidinila e isoxazolila.

15 Birradical ou radical preferido de um composto heterocíclico é, por exemplo, 1,3-tiazolila, 1,2-tiazolila, 1,3-benzotiazolila, 2,3-benzotiazolila, imidazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,3,5-tiadiazolila, 1,3,4-triazolila, pirazolila, benzimidazolila, benzopirazolila, piridinila, quinolinila, pirimidinila e isoxazolila. Compostos catiônicos heterocíclicos mais preferidos são imidazolila, piridinila, 1,3,4-triazolila e 1,3-tiazolila.

20 Na presente invenção, um birradical ou radical de um composto aromático é, por exemplo, fenila, naftila, tiofenila, 1,3-tiazolila, 1,2-tiazolila, 1,3-benzotiazolila, 2,3-benzotiazolila, imidazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,3,5-tiadiazolila, 1,3,4-triazolila, pirazolila, benzimidazolila, benzopirazolila, piridinila, quinolinila, pirimidinila e isoxazolila, aminodifenila, éter aminodifenílico ou azobenzenila.

O birradical ou radical de um composto heterocíclico ou aromático é não-substituído ou mono ou polissubstituído, por exemplo, por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄alquiltio, halogênio, por exemplo, flúor, bromo
30 ou cloro, nitro, trifluormetila, CN, SCN, C₁-C₄alquilsulfonila, fenilsulfonila, benzilsulfonila, di-C₁-C₄alquilaminossulfonila, C₁-C₄alquil-carbonilamino, C₁-C₄alcoxissulfonila ou por di-(hidróxi-C₁-C₄alquil)-aminossulfonila.

Uma modalidade adicional da presente invenção refere-se a processos para a preparação dos corantes de fórmula (1).

A reação é geralmente iniciada por meio de contatação; por exemplo, misturando juntamente os compostos de partida ou mediante adição
5 gota a gota de um composto de partida ao outro.

Usualmente, a temperatura situa-se na faixa de 273 a 300 K, preferencialmente, de 290 a 300 K durante a mistura dos compostos de partida.

O tempo de reação é geralmente dependente da reatividade
10 dos compostos de partida, da temperatura de reação selecionada e da conversão desejada. A duração de reação selecionada situa-se usualmente na faixa de uma hora a três dias.

A temperatura de reação situa-se, preferencialmente, na faixa de 273 a 340K, especialmente, na faixa de 273 a 335K.

15 A pressão de reação situa-se geralmente na faixa de 70 kPa a 10 MPa, especialmente, de 90 kPa a 5 MPa, e é mais especialmente, pressão atmosférica.

Poderá ser desejável conduzir a reação de compostos na presença de um catalisador.

20 A razão molar de composto de fórmula (1a) para o catalisador é geralmente selecionada na faixa de 10:1 a 1:5, especialmente na faixa de 10:1 a 1:1.

Catalisadores adequados são, por exemplo, um C₁-C₆alquilóxido de metal alcalino, tais como C₁-C₆alquilóxido de sódio, potássio ou lítio, preferencialmente, metóxido de sódio, metóxido de potássio ou metóxido de lítio, ou etóxido de sódio, etóxido de potássio ou etóxido de lítio; ou aminas terciárias, por exemplo, tais como quinuclidina, N-metilpiperidina, piridina, trimetilamina, trietilamina, trioctilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, quinuclidina, N-metilpiperidina; ou acetato de metal alcalino, por exemplo,
25 tais como acetato de sódio, acetato de potássio, ou acetato de lítio.
30

Preferidos são acetato de potássio, metóxido de sódio, piridina e 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

Além disso, a reação poderá ser realizada com ou sem um solvente, mas é preferencialmente, realizada na presença de um solvente, preferencialmente, solventes orgânicos ou misturas de solvente.

Preferidas são misturas de solventes orgânicos e água, ou uma
5 mistura de solventes orgânicos. Solventes orgânicos são, por exemplo, solventes orgânicos polares próticos ou apróticos, tais como álcoois, por exemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol ou glicóis, especialmente isopropanol, ou nitrila, tal como acetonitrila ou propionitrila, ou amidas, tais como dimetilformamida, dimetilacetamida ou N-metilpiridina, N-
10 metilpirolidona, ou sulfóxido, tal como sulfóxido de dimetila, ou misturas destes.

Os compostos preparados de acordo com o processo da presente invenção poderão ser vantajosamente processados e isolados, e se desejado, ser purificados.

15 Usualmente, o processo inicia-se por meio de diminuição da temperatura da mistura reacional na faixa de 280 a 300 K, especialmente, na faixa de 290 a 300 K.

Poderá ser vantajoso diminuir a temperatura lentamente, por um período de diversas horas.

20 Em geral, o produto de reação é usualmente filtrado e em seguida, lavado com água ou uma solução salina e, subsequentemente seco.

Filtração é normalmente realizada em equipamento de filtração padrão, por exemplo, em funis de Büchner, filtros prensa, filtros de sucção pressurizados, preferencialmente a vácuo.

25 A temperatura para a secagem é dependente da pressão aplicada. Secagem é usualmente realizada a vácuo sob 5 kPa-20 kPa (50-200 mbars).

A secagem é usualmente realizada sob uma temperatura na faixa de 313 a 363 K, especialmente, de 323 a 353 K, e mais especialmente,
30 na faixa de 328 a 348 K.

Vantajosamente, o produto é purificado por meio de recristalização após isolamento.

Solventes orgânicos e misturas de solventes são adequados para a recristalização, preferencialmente de álcoois, por exemplo metanol, etanol, 2-propanol ou butanol, especialmente 2-propanol.

Os corantes de fórmula (1) de acordo com a invenção são adequados para tingimento de materiais orgânicos, tais como fibras contendo queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, algodão ou náilon, e preferencialmente, cabelo humano. Os tingimentos obtidos se distinguem por sua intensidade de tons e suas boas propriedades de fixidez à lavagem, tais como, por exemplo, fixidez à luz, lavagem com xampu e fricção. As estabilidades, em particular, a estabilidade de armazenagem dos corantes, de acordo com a invenção são excelentes.

Geralmente, agentes de tingimento de cabelo em uma base sintética poderão ser classificados em três grupos:

- agentes de tingimento temporários
- 15 - agentes de tingimento semipermanentes, e
- agentes de tingimento permanentes.

A multiplicidade de tons dos corantes pode ser aumentada por meio de combinação com outros corantes.

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

25 Corantes diretos são de origem natural ou poderão ser preparados sinteticamente. Eles são não carregados, catiônicos ou aniônicos, tais como corantes ácidos.

Os corantes de fórmula (1) poderão ser usados em combinação com pelo menos um corante direto único que é diferente dos corantes de fórmula (1).

30 Corantes diretos não exigem qualquer adição de um agente de oxidação para desenvolver seu efeito de tingimento. Consequentemente, os

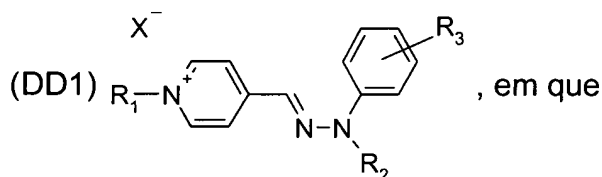
resultados de tingimento são menos permanentes do que aqueles obtidos com composições de tingimento permanente. Corantes diretos são, portanto, preferencialmente usados para tingimentos semipermanentes de cabelo.

- Exemplos de corantes diretos são descritos em "*Dermatology*" editado por Ch. Culnan, H. Maibach, *Verlag Marcel Dekker Inc.*, Nova Iorque, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, *The Science of Hair Care*, capítulo 7, p. 248-250, e in "*Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe*", 1996, publicado por *The European Commission*, obtível em forma de disquete da *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 corante único de fórmula (1), especialmente, para tingimento semipermanente, são: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato 2-amino-4-hidroxietilamino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxietileno-p-fenilenodiamina, ácido 2-hidroxietil-picrâmico, 2,6-diamino-3-((piridina-3-il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanil., 3-metilamino-4-nitrofenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilenoamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetra-hidroquinoxal, cloridrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxietilamino-2-nitrobenzeno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenzeno, 3-nitro-p-hidroxietil-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxipropilamina-3-nitrofenol, metossulfato hidroxiantrilaminopropilmetil morfolino, 4-nitrofenil-aminoetiluréia, 6-nitro-p-toluidina, Azul Ácido 62, Azul Ácido 9, Vermelho Ácido 35, Vermelho Ácido 87 (Eosina), Violeta Ácido 43, Amarelo Ácido 1, Azul Básico 3, Azul Básico 6, Azul Básico 7, Azul Básico 9, Azul Básico 12, Azul Básico 26, Azul Básico 99, Marrom Básico 16, Marrom Básico 17, Vermelho Básico 2, Vermelho Básico 22, Vermelho Básico 76, Violeta Básico 14, Amarelo Básico 57, Amarelo Básico 9, Azul Disperso 3, Laranja Disperso 3, Vermelho Disperso 17, Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, Preto Disperso 9, verde rápido FCF, Azul HC 2, Azul HC 7, Azul HC 8, Azul HC 12, HC Orange 1, laranja HC, laranja 2, Vermelho HC 1, Vermelho HC 10-11, Vermelho HC 13, Vermelho HC 16, Vermelho HC 3, Vermelho HC BN, Vermelho HC 7, Violeta HC 1, Violeta HC 2, Amarelo HC 2, Amarelo HC 5, Ama-

rela HC 5, Amarelo HC 6, Amarelo HC 7, Amarelo HC 9, Amarelo HC 12, Vermelho HC 8, hidroxietil-2-nitro-p-toluidina, N,N-Bis-(2-Hidroxietil)-2-nitro-p-fenilenodiamina, Violeta HC BS, Ácido Picrâmico, Solvente Verde 7.

Além disso, os corantes de fórmula (1) poderão ser combinados com pelo menos um coranteazo catiônico, por exemplo, os compostos descritos em GB-A-2 319 776, bem como os corantes de oxazina descritos em DE-A-299 12 327 e misturas destes, com os outros corantes diretos mencionados aqui, e ainda mais preferidos com corantes catiônicos tais como Amarelo Básico 87, Laranja Básico 31 ou Vermelho Básico 51, ou com corantes catiônicos conforme descritos em WO 01/66646, especialmente, exemplo 4, ou com corantes catiônicos conforme descritos em WO 02/31056, especialmente, exemplo 6 (composto de fórmula 106); ou o corante catiônico de fórmula (3), conforme descrito in EP-A-714,954, ou com um corante catiônico amarelo de fórmula



R₁ e R₂ são, cada um independentemente do outro, uma C₁-C₈alquila; ou uma benzila não-substituída ou substituída;

R₃ é hidrogênio; C₁-C₈alquila; C₁-C₈alcóxi; cianeto; ou haleto; preferencialmente, hidrogênio; e

X⁻ é um ânion; e preferencialmente, um composto de fórmula (DD1), em que

R₁ é metila; R₂ é benzila; R₃ é hidrogênio; e X⁻ é um ânion; ou em que

R₁ é benzila; R₂ é benzila; R₃ é hidrogênio; e X⁻ é um ânion; ou em que

R₁ é benzila; R₂ é metila; R₃ é hidrogênio; e X⁻ é um ânion.

Além disso, corantes catiônicos de nitroanilina e antraquinona são úteis para uma combinação com um corante de fórmula (1), por exemplo, os corantes conforme descritos nos relatórios descritivos de patente seguintes: US-5 298 029, especialmente na col. 2, l. 33 a col. 5, l. 38; US-

5 360 930, especialmente na col. 2, l. 38 a col. 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente na col. 2, l. 30 a col. 5, l. 38; US-5 256 823, especialmente na col. 4, l. 23 a col. 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente na col. 4, l. 24 a col. 5, l. 16; EP-A-818 193, especialmente em p. 2, l. 40 a p. 3, l. 26; US-5 486 629,
 5 especialmente na col. 2, l. 34 a col. 5, l. 29; e EP-A-758 547, especialmente em p. 7, l. 48 a p. 8, l. 19.

Os corantes de fórmula (1) poderão também ser combinados com corantes ácidos, por exemplo, os corantes que são conhecidos dos nomes internacionais (Índice de Cor), ou nomes comerciais.

10 Corantes ácidos preferidos que são úteis para a combinação com um corante de fórmula (1) são descritos na patente US 6.248.314. Eles incluem Cor Vermelha nº 120, Cor Amarela nº 4, Cor Amarela nº 5, Cor Vermelha nº 201, Cor Vermelha nº 227, Cor Laranja nº 205, Cor Marrom nº 201, Cor Vermelha nº 502, Cor Vermelha nº 503, Cor Vermelha nº 504, Cor
 15 Vermelha nº 506, Cor Laranja nº 402, Cor Amarela nº 402, Cor Amarela nº 406, Cor Amarela nº 407, Cor Vermelha nº 213, Cor Vermelha nº 214, Cor Vermelha nº 3, Cor Vermelha nº 104, Cor Vermelha nº 105(1), Cor Vermelha nº 106, Cor Verde nº 2, Cor Verde nº 3, Cor Laranja nº 207, Cor Amarela nº 202(1), Cor Amarela nº 202(2), Cor Azul nº 202, Cor Azul nº 203, Cor Azul nº
 20 205, Cor Azul nº 2, Cor Amarela nº 203, Cor Azul nº 201, Cor Verde nº 201, Cor Azul nº 1, Cor Vermelha nº 230(1), Cor Vermelha nº 231, Cor Vermelha nº 232, Cor Verde nº 204, Cor Verde nº 205, Cor Vermelha nº 401, Cor Amarela nº 403(1), Cor Verde nº 401, Cor Verde nº 402, Cor Preta nº 401 e Cor Púrpura nº 401, especialmente, Cor Preta nº 401, Cor Púrpura 401, Cor La-
 25 ranja nº 205.

Esses corantes ácidos poderão ser usados como componente único ou em qualquer combinação destes.

Composições de corante para cabelo que compreendem um corante ácido são conhecidas. Elas são, por exemplo, descritas in "*Dermatology*", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, *Verlag Marcel Dekker Inc.*, Nova
 30 Iorque, *Basle*, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, *The Science of Hair Care*, capítulo 7, p. 248-250, especialmente na p. 253 e 254.

Composições de corante para cabelo que compreendem um corante ácido apresentam um pH de 2-6, preferencialmente de 2-5, mais preferencialmente de 2,5-4,0.

- Os corantes de fórmula (1), de acordo com a presente invenção
- 5 poderão também prontamente ser usados em combinação com corantes ácidos e/ou adjuvantes, por exemplo:
- corantes ácidos e um carbonato de alquilenos, conforme descritos na patente US 6.248.314, especialmente nos exemplos 1 e 2;
 - composições de corante ácido para cabelo que compreendem
 - 10 vários tipos de solventes orgânicos representados por álcool benzílico como um solvente penetrante apresentam boa penetrabilidade para cabelo, conforme descritas em Pedido de Patente Japonesa Aberta a Inspeção Pública Nos. 210023/1986 e 101841/1995;
 - composições de corante ácido para cabelo com um polímero
 - 15 solúvel em água ou similares para impedir o enfraquecimento ("*drooping*") da composição de corante para cabelo, conforme descrita, por exemplo, em Pedido de Patente Japonesa Aberto à Inspeção Pública Nos. 87450/1998, 255540/1997 e 245348/1996;
 - composições de corante ácido para cabelo com um polímero
 - 20 solúvel em água de álcoois aromáticos, carbonatos de alquilenos inferiores, ou similares conforme descritos no pedido de Patente Japonesa Aberta a Inspeção Pública nº 53970/1998 e Patente de Invenção Japonesa nº 23911/1973.

Os corantes de fórmula (1) poderão também ser combinados

25 com corantes não-carregados, por exemplo, selecionados do grupo das nitroanilinas, nitrofenilenodiaminas, nitroaminofenóis, antraquinonas, indofenóis, fenazinas, fenotiazinas, bispirazolonas, ou derivados de bispirazol aza e metinas.

Além disso, os corantes de fórmula (1) poderão também ser u-

30 sados em combinação com sistemas de corantes de oxidação.

Corantes de oxidação, que, no estado inicial, não são corantes, mas precursores de corantes são classificados, de acordo com suas propri-

edades químicas para compostos reveladores e acopladores.

Corantes de oxidação adequados são descritos, por exemplo *in*

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

- "*Dermatology*", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, *Verlag Marcel Dekker Inc.*, Nova Iorque, *Basle*, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, *The Science of Hair Care*, capítulo 8, em p. 264 - 267 (corantes de oxidação);

Compostos reveladores preferidos são, por exemplo, aminas aromáticas primárias, que são substituídas na posição para ou orto com um resíduo hidróxi ou amino substituído ou não-substituído, ou derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, ou aldeídos não-saturados conforme descritos em DE 19 717 224, especialmente na p. 2, l. 50 a l. 66 e na p. 3 l. 8 a l. 12, ou compostos catiônicos reveladores conforme descritos em WO 00/43367, especialmente na p., 2 l. 27 a p. 8, l. 24, em particular na p. 9, l. 22 a p. 11, l. 6.

Além disso, compostos reveladores em sua forma de sal de adição de ácido fisiológica compatível, tal como cloridrato ou sulfato, podem ser usados. Compostos reveladores, que apresentam radicais aromáticos OH são também adequados em sua forma salina juntamente com uma base, tais como metalfenolatos alcalinos.

Compostos reveladores preferidos são descritos em DE 19959479, p. 2, l. 8 - 29.

Compostos reveladores mais preferidos são, p-fenilenodiamina, p-toluilenodiamina, p-, m- o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilenodiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol, hidroxietil-3,4-metilenodioxianila, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenzeno, 2,6-dimetóxi-3,5-diamino-piridina, cloridrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxietil-p-fenilenodiamina) sulfato hidroxietil-p-fenilenodiamina, sulfato de 4-amino-3-metilfenol, sulfato 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H- pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetra-minopirimidina, sulfato de 2-hidróxi-4,5,6-triaminopirimidina ou 4-hidróxi-2,5,6-triaminopirimidina.

Compostos acopladores preferidos são derivados de m-fenilenodiamina, naftol, resorcina e derivados de resorcina, pirazolona e derivados de m-aminofenol, e mais preferencialmente, os compostos acopladores descritos em DE 19959479, p.1, l. 33 a p. 3, l. 11.

5 Os corantes de fórmula (1) poderão também ser usados juntamente com aldeídos não saturados conforme descritos em DE 19 717 224 (p. 2, l. 50 a l. 66 e na p. 3 l. 8 a l. 12) que poderão ser usados como corantes diretos ou, alternativa e juntamente com precursores de corante de oxidação.

10 Adicionalmente preferidos para uma combinação com um corante de fórmula (1) são os seguintes precursores de corante de oxidação:

- a combinação reveladora/acopladora 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina e 2-metilresorcina para avaliação de tons vermelhos;
- p-toluenodiamina e 4-amino-2-hidroxitolueno para avaliação de tons azul-violeta;
- 15 - p-toluenodiamina e 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para avaliação de tons azuis;
- p-toluenodiamina e 2,4-diamino-fenoxietinol para avaliação de tons azuis;
- 20 - metil-4-aminofenol e 4-amino-2-hidroxitolueno para avaliação de tons laranjas;
- p-toluenodiamina e resorcina para avaliação de tons marrom-avermelhado;
- p-toluenodiamina e 1-naftol para avaliação de tons azul-violetas,
- 25 ou
- p-toluenodiamina e 2-metilresorcina para avaliação de tons castanhos-ouro.

Além disso, compostos auto-oxidáveis poderão ser usados em combinação com os corantes de fórmula (1).

30 Compostos auto-oxidáveis são compostos aromáticos com mais de dois substituintes no anel aromático, os quais apresentam um potencial redox muito baixo e, portanto, será oxidado quando exposto ao ar. Os tingi-

mentos obtidos com esses compostos são muito estáveis e resistentes a xampu.

Compostos auto-oxidáveis são, por exemplo, benzeno, indol, ou indolina, especialmente, derivados de 5,6-di-hidroxiindol ou 5,6-di-hidroxiindolina conforme descritos em WO 99/20234, especialmente na p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15, ou em WO 00/28957 em p. 2, terceiro parágrafo. third paragraph.

Derivados de benzeno auto-oxidáveis preferidos são 1,2,4-tri-hidroxibenzeno, 1-metil-2,4,5-tri-hidroxibenzeno, 2,4-diamnio-6-metilfenol, 2-amino-4-metilaminofenol, 2,5-diamino-4-metil-fenol, 2,6-diamino-4-dietilaminofenol, 2,6-diamino-1,4-di-hidroxibenzeno, e os sais desses compostos, que são acessíveis com ácido.

Derivados de indol auto-oxidáveis preferidos são 5,6-di-hidroxiindol, 2-metil-5,6-di-hidroxiindol, 3-metil-5,6-di-hidroxiindol, 1-metil-5,6-di-hidroxiindol, 2,3-dimetil-5,6-di-hidroxiindol, 5-metóxi-6-di-hidroxiindol, 5-acetóxi-6-hidroxiindol, 5,6-diacetoxiindol, ácido de 5,6-di-hidroxiindol-2-carbonácido, e os sais desses compostos, que são acessíveis com ácido.

Os corantes de fórmula (1) poderão também ser usados em combinação com os corantes que ocorrem naturalmente, tais como henna vermelha, henna neutra, henna preta, flor de camomila, sândalo, chá preto, casca de frângula *Rhamnus*, sálvia, madeira de campeche, raiz de garança, *catechu*, raiz de sedre (para produção de lenha) e alcana. Esses tingimentos são descritos, por exemplo, em EP-A-404 868, especialmente na p. 3, l. 55 a p. 4, l. 9.

Além disso, os corantes de fórmula (1) poderão também 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 componentes de acoplamento solúveis em água correspondentes (I) –(IV) conforme descritos na mesma referência em p. 3 a.

Corantes ou combinações de corantes adicionalmente preferidos que são úteis para a combinação com um corante de fórmula (1), de

acordo com a presente invenção são descritos em

(DC-01): WO 95/01772, em que misturas de pelo menos dois corantes catiônicos são descritos, especialmente, p. 2, l. 7 a p. 4, l. 1, preferencialmente, p. 4, l. 35 a p. 8, l. 21; formulações p. 11, final § - p. 28, l. 19;

- 5 (DC-02): US 6.843.256, em que corantes catiônicos são descritos, especialmente, os compostos de fórmulas (1), (2), (3) e (4) (col. 1, l. 27 – col. 3, l. 20, e, preferencialmente, os compostos como preparados nos exemplos 1 a 4 (col. 10, l. 42 a col. 13, l. 37; formulações col. 13, l. 38 a col. 15, l. 8;

- (DC-03): EP 970 685, em que corantes diretos são descritos, especialmente, 10 p. 2, l. 44 a p. 9, l. 56 e, preferencialmente, p. 9, l. 58 a p. 48, l. 12; processos para tingimento de fibras contendo queratina, especialmente, p. 50, l. 15 to 43; formulações p. 50, l. 46 a p. 51, l. 40;

(DC-04): DE-A-19 713 698, em que corantes diretos são descritos, especialmente, p. 2, l. 61 a p. 3, l. 43; formulações p. 5, l. 26 a 60;

- 15 (DC-05): US 6.368.360, em que corantes diretos (col. 4, l. 1 a col. 6, l. 31) e agentes de oxidação (col. 6, l. 37 – 39) são descritos; formulações col. 7, l. 47 a col. 9, l. 4;

- (DC-06): EP 1 166 752, em que corantes catiônicos (p. 3, l. 22 – p. 4, l. 15) e absorvedores aniônicos UV (p. 4, l. 27 – 30) são descritos; formulações p. 7, 20 l. 50 – p. 9, l. 56;

(DC-07): EP 998,908, em que tingimentos de oxidação que compreendem um corante direto catiônico e pirazol-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 – p. 4, l. 1) são descritos; formulações de tingimento p. 47, l. 25 a p. 50, l. 29;

- (DC-08): FR-2788432, em que combinações de corantes catiônicos com ari- 25 anorenos são descritos, especialmente, p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23, mais especialmente, p. 51 a 52, mais especialmente, Castanho Básico 17, Castanho Básico 16, Vermelho Básico 76 e Vermelho Básico 118, e/ou pelo menos um Amarelo Básico 57, e/ou pelo menos um Azul Básico 99; ou combinações de arianoreno e/ou corantes oxidativos, especialmente, p. 2, l. 16 a p. 3, l. 16; 30 formulações de tingimento em p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23;

(DC-09): DE-A-19 713 698, em que as combinações de corantes diretos e fixadores de ondas permanentes que compreendem um agente de oxidação,

um corante de oxidação e um corante direto são descritos; especialmente, p. 4, l. 65 a p. 5, l. 59;

(DC-10): EP 850 638, em que compostos reveladores e agentes de oxidação são descritos; especialmente, p. 2, l. 27 a p. 7, l. 46 e, preferencialmente, p. 7, l. 20 a p. 9, l. 26; formulações de tingimento p. 2, l. 3-12 e l. 30 a p. 14, e p. 28, l. 35 - p. 30, l. 20; preferencialmente, p. 30, l. 25 - p. 32, l. 30;

(DC-11): US 6.190.421 em que misturas extemporâneas de uma composição (A) contendo um ou mais precursores de corante de oxidação e, opcionalmente um ou mais acopladores, de uma composição (B), em forma de pó, contendo um ou mais corantes diretos (col. 5, l. 40 – col. 7, l. 14), opcionalmente, dispersos em um excipiente orgânico pulverulento e/ou um excipiente mineral pulverulento, e uma composição (C) contendo um ou mais agentes de oxidação são descritos; formulações col. 8, l. 60 – col. 9, l. 56;

(DC-12): US 6.228.129, em que uma composição pronta para uso que compreende pelo menos uma base de oxidação, pelo menos um corante catiônico direto e pelo menos uma enzima do tipo 2-elétron oxidoreductase na presença de pelo menos um doador para essa enzima são descritos; especialmente, col. 8, l. 17 – col. 13, l. 65; formulações de tingimento em col. 2, l. 16 a col. 25, l. 55, um dispositivo de tingimento multicompartimento é descrito em col. 26, l. 13 - 24;

(DC-13): WO 99/20235, em que composições de pelo menos um corante catiônico e pelo menos um corante benzeno nitratado com corantes catiônicos diretos e corantes de nitrobenzeno diretos são descritos; em p. 2, l. 1 a p. 7, l. 9, e p. 39, l. 1 a p. 40 l. 11, preferencialmente, p. 8, l. 12 a p. 25 l. 6, p. 26, l. 7 a p. 30, l. 15; p. 1, l. 25 a p. 8, l. 5, p. 30, l. 17 a p. 34 l. 25, p. 8, l. 12 a p. 25 l. 6, p. 35, l. 21 a 27, especialmente, em p. 36, l. 1 a p. 37;

(DC-14): WO 99/20234, em que composições que compreendem pelo menos um corante catiônico direto e pelo menos um corante auto-oxidáveis, especialmente, benzeno, indol e derivados de indol são descritos, preferencialmente, corantes diretos em p. 2, l. 19 a p. 26, l. 4, e corantes auto-oxidável conforme descritos especialmente na p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15; formulações de tingimento especialmente em p. 34, l. 5 a p. 35, li 18;

(DC-15): EP 850 636, em que composições de tingimento de oxidação que compreendem pelo menos um corante direto e pelo menos um derivado meta-aminofenol como componente acoplador e pelo menos um composto revelador e um agente de oxidação são descritos, especialmente, p. 5, l. 41 a p. 7, l. 52, formulações de tingimento p. 19, l. 50 - p. 22, l. 12;

(DC-16): EP-A-850 637, em que composições de tingimento de oxidação que compreendem pelo menos uma base de oxidação selecionada de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquilenodiaminas, e os sais de adição de ácido destes, pelo menos um acoplador selecionado de meta-difenóis, e os sais de adição de ácido destes, pelo menos um corante catiônico direto, e pelo menos um agente de oxidação são descritos, especialmente, p. 6, l. 50 a p. 8, l. 44 são descritas; formulações de tingimento p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;

(DC-17): WO 99/48856, em que composições de tingimento de oxidação que compreendem acopladores catiônicos são descritas, especialmente p. 9, l. 16 - p. 13, l. 8, e p. 11, l. 20 - p. 12, l. 13; formulações de tingimento p. 36, l. 7 - p. 39, l. 24;

(DC-18): DE 197 172 24, em que agentes de tingimento que compreendem aldeídos não saturados e compostos acopladores e compostos de grupo primários e secundários, compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, aminoácidos, oligopeptídeos, compostos hidróxi aromáticos, e/ou pelo menos um composto CH-ativo são descritos p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; formulações de tingimento p. 8, l. 25 - p. 9, l. 61.

Nas combinações de corante descritas nas referências (DC-01 - DC-18) acima, os corantes de fórmula (1), de acordo com a presente invenção, poderão ser adicionados a combinações de corante ou formulações de tingimento ou poderão ser substituídos com pelo menos um corante de fórmula (1).

A presente invenção também se refere a formulações que são usadas para o tingimento de materiais orgânicos, preferencialmente, fibras contendo queratina, e mais preferencialmente, cabelo humano, compreendendo pelo menos um corante de fórmula (1).

A presente invenção também se refere a formulações que são

usadas para o tingimento de materiais orgânicos, preferencialmente, fibras contendo queratina, e mais preferencialmente, cabelo humano, as quais compreendem pelo menos:

- (a) 0,001 a 5, preferencialmente, 0,005 a 4, mais particularmente, 0,2 a 3% em peso de pelo menos um corante de fórmula (1);
- (b) 1 a 40, preferencialmente de 5 a 30% em peso de um solvente;
- e
- (c) 0,01 a 20% em peso de um adjuvante.

As formulações poderão ser aplicadas sobre as fibras contendo queratina, preferencialmente, o cabelo humano em diferentes formas técnicas.

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

Usualmente as composições de tingimento são aplicadas às fibras contendo queratina em uma quantidade de 50 a 100 g.

O valor de pH das composições de tingimento prontas para uso é usualmente de 2 a 11, preferencialmente, de 5 a 10.

Preferencialmente, as composições de tingimento, que não são estáveis à redução, são preparadas com composições livres de agente de oxidação apenas antes do processo de tingimento.

Uma modalidade da presente invenção preferida refere-se à formulação de corantes, em que os corantes de fórmula (1) são em forma de pó.

Formulações em pós são preferencialmente usadas se problemas de estabilidade e/ou solubilidade como, por exemplo, descritos em DE 197 13 698, p. 2, l. 26 a 54 e p. 3, l. 51 a p. 4, l. 25, e p. 4, l. 41 a p. 5 l. 59.

Para uso no cabelo humano, as composições de tingimento da presente invenção podem ser usualmente incorporadas a um veículo aquoso cosmético. Veículos aquosos cosméticos adequados incluem, por exemplo emulsões W/O, O/W, O/W/O, W/O/W ou PIT e todos os tipos de microemul-

sões, cremes, *sprays*, emulsões, géis, pós e também soluções espumantes contendo tensoativos, por exemplo, xampus ou outras preparações, que são adequadas para uso em fibras contendo queratina. Tais formas de uso são descritas em detalhes *in Research Disclosure* 42448 (Agosto 1999). Se necessário, é também possível incorporar as composições de tingimento a veículos anidros, conforme descrito, por exemplo, em US-3 369 970, especialmente, col 1, l. 70 a col 3, l. 55. As composições de tingimento de acordo com a invenção são também excelentemente adequadas aos métodos de tingimento descritos em DE-A-3 829 870 usando um pente para tingimento ou um pincel para tingimento.

Os constituintes do veículo aquoso estão presentes nas composições de tingimento da presente invenção nas quantidades usuais, por exemplo, emulsificantes poderão 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.

Veículos adicionais para composições de tingimento são, por exemplo, descritos em "*Dermatology*", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, *The Science of Hair Care*, capítulo 7, p. 248-250, especialmente em p. 243, l. 1 a p. 244, l. 12.

Um xampu apresenta, por exemplo, a seguinte composição:

0,01 a 5% em peso de um corante de fórmula (1);
 8% em peso de Sulfossucinato laurilcitrato dissódico PEG-5, Lauril Sulfato de Sódio;
 20% em peso de cocoanfoacetato de sódio;
 0,5% em peso de aminopropil dimeticona metóxi PEG/PPG-7/3;
 0,3% em peso de cloreto hidroxipropil guar hidroxipropitrimônio;
 2,5% em peso de palmato de glicerila PEG-200 hidrogenado; cocoato de glicerila PEG-7;
 0,5% em peso de diestearato de PEG-150;
 2,2% em peso de ácido cítrico;
 fragrâncias, conservantes; e

água ad. 100%.

Os corantes de fórmula (1) poderão ser armazenados em uma preparação líquida tal como pasta (aquosa ou não-aquosa) ou na forma de um pó seco.

- 5 Quando os corantes e adjuvantes são armazenados juntamente em uma preparação líquida, a preparação deve ser substancialmente anidra a fim de reduzir reação dos compostos.

As composições de tingimento de acordo com a invenção poderão compreender quaisquer ingredientes ativos, aditivos ou adjuvantes conhecidos para tais preparações, tais como tensoativos, solventes, bases, 10 ácidos, perfumes, adjuvantes poliméricos, espessantes e estabilizadores contra a ação da luz.

Os seguintes adjuvantes são preferencialmente usados nas composições de tingimento para cabelo da presente invenção:

- 15 - polímeros não-iônicos, por exemplo, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinila, copolímeros de polivinilpirrolidona e vinilpirrolidona/acetato de vinila e polissiloxanos;
- polímeros catiônicos, tais como éteres de celulose quaternizados, polissiloxanos que apresentam grupos quaternários, polímeros de cloreto 20 dimetildialilamônio, copolímeros de cloreto de dimetildialilamônio e ácido acrílico, conforme comercialmente disponíveis sob o nome *Merquat*[®] 280 e o uso destes, em tingimento de cabelo conforme descrito, por exemplo, em DE-A-4 421 031, especialmente p. 2, l. 20 a 49, ou EP-A-953 334;
- copolímeros de cloreto de acrilamida/dimetildialilamônio, copolí- 25 meros de sulfato de dietila-metacrilato de dimetilaminoetila quaternizado/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloreto de imidazólio;
- álcool polivinílico quaternizado;
- polímeros zwitteriônicos e anfotéricos, tais como copolímeros de 30 cloreto de acrilamido-propiltrimetilamônio/acrilato e copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metila/metacrilato de terc-butilaminoetila/metacrilato de 2-hidroxipropila;

- polímeros aniônicos, tais como, por exemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros de acetato de vinila/ácido crotônico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinila, copolímeros de acetato de vinila/maleato de butila/acrilato de isobornila, copolímeros de éter metil venílico/anidrido maleico e terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etila/N-terc-butil acrilamida;
- espessantes, tais como ágar, goma guar, alginatos, goma xantana, goma arábica, goma caraia, farinha de alfarroba, gomas de semente de linhaça, dextranos, derivados de celulose, por exemplo, metilcelulose, hidroxialquilcelulose e carboximetilcelulose, frações e derivados de amido, tais como amilose, amilopectina e dextrinas, argilas, por exemplo, bentonita ou hidrocolóides totalmente sintéticos tais como, por exemplo, álcool polivinílico;
- agentes de estruturação, tal como glicose e ácido maleico;
- compostos condicionadores do cabelo, tais como fosfolipídios, por exemplo, lecitina de soja, lecitina de ovo, cefalinas, óleos de silicone, e compostos condicionadores, tais como aqueles descritos em DE-A-19 729 080, especialmente, p. 2, l. 20 a 49, EP-A-834 303, especialmente, p. 2, l. 18 - p. 3, l. 2, ou EP-A-312 343, especialmente p. 2, l. 59 - p. 3, l. 11;
- hidrolisados de proteína, especialmente elastina, colágeno, queratina, hidrolisados de proteína do leite, proteína de soja e proteína do trigo, produtos de condensação destes, com ácidos graxos e também hidrolisados de proteína quaternizados;
- óleos perfumados, dimetil isossorbitol e ciclodextrinas,
- solubilizadores, tais como etanol, isopropanol, etileno glicol, propileno glicol, glicerol e dietileno glicol,
- ingredientes ativos anticaspa, tais como piroctonas, olaminas e zinco omadina,
- substâncias para ajustar o valor de pH;
- pantenol, ácido pantotênico, alantoína, ácidos pirrolidonacarboxílicos e sais destes, extratos vegetais e vitaminas;
- colesterol;

- estabilizadores contra a ação da luz e absorvedores de UV conforme listados na Tabela abaixo:

Tabela 1: absorvedores de UV que poderão ser de uso nas composições de tingimento da presente invenção		
nº	Nome Químico	nº de CAS
1	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metileno]biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	36861-47-9
2	1,7,7-trimetil-3-(fenilmetileno)biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	15087-24-8
3	(2-Hidróxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona	1641-17-4
4	2,4-di-hidroxibenzofenona	131-56-6
5	2,2',4,4'-tetra-hidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-Hidróxi-4-metóxi benzofenona;	131-57-7
7	2,2'-diidróxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
8	2,2'-Diidróxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
9	1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
10	ciclo-hexil-2-hidróxi benzoato de 3,3,5-Trimetila	118-56-9
11	p-metoxicinamato de isopentila	71617-10-2
12	Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	Salicilato de mentila	89-46-3
14	2-ciano,3,3-difenilacrilato de 2-Etil-hexila	6197-30-4
15	4- (dimetilamino)benzoato de 2- etil-hexila	21245-02-3
16	4- metoxicinamato de 2- etil-hexil	5466-77-3
17	Salicilato de 2- etil-hexila	118-60-5
18	Ácido benzoico, éster 4, 4', 4''-(1, 3, 5- triazina-2, 4,6-triiltriimino)tris-tris(2-etil-hexílico); 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-etil-hexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0
19	Ácido benzoico, 4-amino-, éster etílico, polímero com oxirano	113010-52-9
20	2-Propenoamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-	147897-12-9

Tabela 1: absorvedores de UV que poderão ser de uso nas composições de tingimento da presente invenção

nº	Nome Químico	nº de CAS
	oxobiciclo[2.2.1]hept-2-ilideno)metil]fenil]metil]-, homopolímero	
21	Salicilato de trietanolamina	2174-16-5
22	2,2'-Metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
23	2,4-bis[[4-(2-etil-hexilóxi)-2-hidróxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (<i>Tinosorb S</i>)	187393-00-6
24	Ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-diil]diimino]bis-, éster bis(2-etilexílico)	154702-15-5
25	Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)óxi]dissiloxanil]propil]-	155633-54-8
26	Malonato de dimeticodietilbenzal	207574-74-1
27	Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, éster hexílico	302776-68-7
28	1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris(4-metoxifenil)-	7753-12-0
29	1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etil-hexil)óxi]fenil]-	208114-14-1
30	Ácido 2-Propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	Ácido benzoico, éster 2-hidróxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metílico	94134-93-7
32	1,2,3-Propanotriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	Ácido benzenoacético, 3,4-dimetóxi-a-oxo-	4732-70-1
34	Ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, éster etílico	5232-99-5
35	Ácido antranílico, éster p-ment-3-ílico	134-09-8
36	1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etil-hexil)- ou <i>Uvasorb K2A</i>	288254-16-0

Tabela 1: absorvedores de UV que poderão ser de uso nas composições de tingimento da presente invenção

nº	Nome Químico	nº de CAS
37	Ácido 2-hidróxi-4-metóxi benzofenona-5-sulfônico	4065-45-6
38	Ácido alfa-(2-oxoborn-3-ilideno)tolueno-4-sulfônico e seus sais	56039-58-8
39	Sulfato de N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-ilideno)metil]anilínio metila;	52793-97-2
40	Ácido 4- aminobenzoico	150-13-0
41	Ácido 2- fenil- 1H- benzimidazol- 5-sulfônico	27503-81-7
42	Ácido 3, 3'- (1, 4-fenilenodimetileno)bis[7, 7-dimetil-2-oxo- biciclo[2.2.1]heptano-1-metanossulfônico]	90457-82-2
43	Ácido 1H-Benzimidazol-4,6-dissulfônico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, sal dissódico	180898-37-7
44	Ácido benzenossulfônico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidróxi-5-(1-metilpropil)-, sal monossódico	92484-48-5
45	1-Dodecanoamínio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil]N,N-dimetil-, sal com ácido 4-metilbenzenossulfônico (1:1)	156679-41-3
46	1-Propanoamínio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)amino]-, cloreto	177190-98-6
47	Ácido 1H-Benzimidazol-4,6-dissulfônico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-	170864-82-1
48	1-Propanoamínio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, sulfato de metila (sal)	340964-15-0
49	sal monossódico de ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-benzimidazol-4,6-dissulfônico ou fenil dibenzimidazol tetrassulfonato dissódico ou <i>Neoheliopan AP</i>	349580-12-7,

O uso de absorvedores de UV pode eficazmente proteger cabelo

natural e tingido dos raios do sol prejudiciais e aumentar a fixidez à lavagem de cabelos tingidos.

Além disso, os seguintes absorvedores de UV ou combinações poderão ser usados nas composições de tingimento de acordo com a invenção:

- absorvedores de UV catiônicos benzotriazol como, por exemplo, descritos em WO 01/36396 especialmente em p. 1, l. 20 a p. 2, l. 24, e preferidos em p. 3 a 5, e em p. 26 a 37;
- absorvedores de UV catiônicos benzotriazol em combinação com antioxidantes conforme descrito em WO 01/36396, especialmente em p. 11, l. 14 a p. 18;
- absorvedores de UV em combinação com antioxidantes conforme descrito na Patente US 5 922 310, especialmente na col 2, l. 1 a 3;
- absorvedores de UV em combinação com antioxidantes conforme descritos na patente US 4 786 493, especialmente na col 1, 42 a col 2, l. 7, e preferidos na col 3, 43 a col 5, l. 20;
- combinação de absorvedores de UV conforme descrita *in* Patente US 5 830 441, especialmente na col 4, l. 53 a 56;
- combinação de absorvedores de UV conforme descrita em WO 01/36396, especialmente em p. 11, l. 9 a 13; ou
- derivados de triazina conforme descritos em WO 98/22447, especialmente em p. 1, l. 23 a p. 2, l. 4, e preferidos em p. 2, l. 11 a p. 3, l. 15 e, mais preferidos em p. 6 a 7, e 12 a 16.

Preparações cosméticas adequadas poderão usualmente conter de 0,05 a 40% em peso, preferencialmente, de 0,1 a 20% em peso, com base no peso total da composição, de um ou mais absorvedores de UV;

- reguladores de consistência, tais como ésteres de açúcar, ésteres de poliol ou éteres alquílicos de poliol;
- gorduras e ceras, tais como spermacete, cera de abelha, cera de linhito, parafinas, álcoois graxos e ésteres de ácidos graxos;
- alcanolamidas graxas;
- polietileno glicóis e polipropileno glicóis que apresentam um pe-

so molecular de 150 a 50.000, por exemplo, tais como aqueles descritos em EP-A-801 942, especialmente p. 3, l. 44 a 55,

- agentes de complexação, tais como EDTA, NTA e ácidos fosfônicos,
- 5 - substâncias de inchaço e penetração, tais como polióis e éteres de poliol, conforme listados extensivamente, por exemplo, em EP-A-962 219, especialmente p. 27, l. 18 a 38, por exemplo, glicerol, propileno glicol, éter propileno glicol monoetilico, butil glicólico, álcool benzílico, carbonatos, hidrogeno carbonatos, guanidinas, uréias e também fosfatos primários, secundários e terciários, imidazóis, taninos, pirrol;
- 10 - opacificadores, tais como látex;
- agentes de perolização, tais como etileno glicol mono e diestearato;
- propelentes, tais como misturas de propano-butano, N₂O, éter dimetilico, CO₂ e ar;
- 15 - antioxidantes; preferencialmente, os antioxidantes fenólicos e compostos nitroxila impedidos descritos em ip.com (IPCOM # 000033153D);
- polímeros contendo açúcar, conforme descritos em EP-A-970 687;
- 20 - sais de amônio quaternário, conforme descritos em WO 00/10517;
- Agentes inibidores de bactérias, tais como conservantes que apresentam uma ação específica contra bactérias gram-positivas, tais como éter 2,4,4'-triclora-2'-hidroxidifenílico, clorexidina (1,6-di(4-clorofenilbiguanido)hexano) ou TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Um grande número de substâncias aromáticas e óleos etéreos também apresenta propriedades antimicrobianas. Exemplos típicos são os ingredientes ativos eugenol, mentol e timol em óleo de cravo-da-índia, óleo de hortelã e óleo de tomilho. Um agente de desodorização natural de interesse é o álcool terpênico farnesol
- 25 (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente em óleo de flor de limeira. Monolaurato de glicerol tem também demonstrado ser um agente bacteriostático. A quantidade dos agentes inibidores bacterianos adicionais
- 30

presente é usualmente, de 0,1 a 2% em peso, com base no teor de sólidos das preparações;

As composições de tingimento de acordo com a presente invenção geralmente compreendem pelo menos um tensoativo.

5 Tensoativos adequados são zwitteriônicos ou anfotéricos, ou mais preferencialmente, tensoativos aniônicos, não-iônicos e/ou catiônicos.

Tensoativos aniônicos adequados nas composições de tingimento de acordo com a presente invenção incluem todas as substâncias de superfície ativa aniônicas que são adequadas para uso no corpo humano.

10 Essas substâncias são caracterizadas por um grupo aniônico que confere solubilidade em água, por exemplo um grupo carboxilato, sulfato, sulfonato ou fosfato, e um grupo alquila lipofílico que apresenta aproximadamente de 10 a 22 átomos de carbono. Além disso, grupos éteres glicólicos ou poliglicólicos, éster, éter e grupos amida e também grupos hidróxi poderão estar presentes na molécula. Os seguintes são exemplos de tensoativos aniônicos

15 adequados, cada um na forma de sais de sódio, potássio ou amônio ou sais mono, di ou trialcanolamônio apresentando 2 ou 3 átomos de carbono no grupo álcool:

- ácidos graxos lineares que apresentam de 10 a 22 átomos de

20 carbono (sabões),

- éter ácidos carboxílicos de fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, em que R é um grupo alquila que apresenta de 10 a 22 átomos de carbono e $x = 0$ ou de 1 a 16,

- acil sarcosidas ("sarcósides") que apresentam de 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,

25

- acil tauridas ("taurides") que apresentam de 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,

- acil isotionatos que apresentam de 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,

30 - ésteres sulfossuccínicos mono e dialquílicos que apresentam de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e ésteres sulfossuccínicos monoalquilpolioxiéticos que apresentam de 8 a 18 átomos de carbono no gru-

- po alquila e de 1 a 6 grupos oxietila,
- alceno sulfonatos lineares que apresentam de 12 a 18 átomos de carbono,
 - sulfonatos de α -olefina lineares que apresentam de 12 a 18 átomos de carbono,
 - ésteres metílicos de ácido graxo α -sulfo de ácidos graxos que apresentam de 12 a 18 átomos de carbono,
 - sulfatos de alquila e sulfatos de éter alquil poliglicólicos de fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, em que R' é um grupo alquila preferencialmente linear que apresenta de 10 a 18 átomos de carbono e $x' = 0$ ou de 1 a 12,
 - misturas de hidroxissulfonatos de superfície ativa de acordo com DE-A-3 725 030;
 - éteres hidroxialquilpolietileno e/ou hidroxialquilenopropileno glicólico sulfatados, de acordo com DE-A-3 723 354, especialmente p. 4, l. 42 a 62,
 - sulfonatos de ácidos graxos insaturados que apresentam de 12 a 24 átomos de carbono e 1 a 6 ligações duplas, de acordo com DE-A-3 926 344, especialmente p. 2, l. 36 a 54,
 - ésteres de ácido tartárico e ácido cítrico com álcoois que são produtos de adição de aproximadamente, de 2 a 15 moléculas de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com álcoois graxos que apresentam de 8 a 22 átomos de carbono, ou
 - tensoativos aniônicos, conforme descritos em WO 00/10518, especialmente p. 45, l. 11 a p. 48, l. 3.

Tensoativos aniônicos preferidos são sulfatos de alquila, sulfatos de éter alquil poliglicólicos e éter de ácidos carboxílicos que apresentam de 10 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e até 12 grupos éter glicólico na molécula, e também especialmente sais de C_8 - C_{22} ácidos carboxílicos saturados e especialmente insaturados, tais como ácido oléico, ácido esteárico, ácido isoesteárico e ácido palmítico.

Compostos de superfície ativa que transportam pelo menos um

grupo amônio quaternário e pelo menos um grupo $-\text{COO}^-$ ou $-\text{SO}_3^-$ na molécula são tensoativos zwitteriônicos terminados. Preferência é dada às chamadas betaínas, tais como os glicinatos de N-alkil N,N-dimetilamônio, por exemplo, glicinato de cocoalquildimetilamônio, glicinatos de N-
 5 acilaminopropil-N,N-dimetilamônio, por exemplo, glicinato de cocoacilaminopropildimetilamônio, e 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxietilimidazol apresentando de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alkila ou acila e também glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetila. Um tensoativo zwitteriônico preferido é o derivado de amida de ácidos graxos conhecido pelo nome de
 10 CTFA cocoamidopropil betaína.

Tensoativos anfotéricos são compostos de superfície ativa que, além de um grupo $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -alkila ou acila contêm pelo menos um grupo amino livre e pelo menos um grupo $-\text{COOH}$ ou $-\text{SO}_3\text{H}$ na molécula e são capazes de formar sais internos. Exemplos de tensoativos anfotéricos adequados
 15 incluem N-alkilglicinas, ácidos N-alkilpropionicos, ácidos N-alkilaminobutíricos, ácidos N-alkiliminodipropionicos, N-hidroxietil-N-alkilamidopropilglicinas, N-alkilaurinas, N-alkilsarcosinas, ácidos 2-alkilaminopropionicos e ácidos alkilaminoacéticos, cada um apresentando aproximadamente, de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alkila. Tensoati-
 20 vos anfotéricos para os quais preferência especial é dada são N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato e $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ acilsarcosina.

Tensoativos não-iônicos adequados são descritos em WO 00/10519, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Tensoativos não-iônicos
 25 contêm como grupo hidrofílico, por exemplo, um grupo poliol, um grupo éter polialquilenoglicol ou uma combinação de grupos éter polióis e poliglicólicos. Esses compostos são, por exemplo:

- produtos de adição de 2 a 30 moles de óxido de etileno e/ou 0 a 5 moles de óxido de propileno com álcoois graxos I. ar apresentando 8 a 22
 30 átomos de carbono, com ácidos graxos apresentando 12 a 22 átomos de carbono e com alkilfenóis apresentando 8 a 15 átomos de carbono no grupo alkila,

- mono e diésteres C_{12} - C_{22} ácidos graxos de produtos de adição de 1 a 30 moles de óxido de etileno com glicerol,
- C_8 - C_{22} alquil-mono- e oligo-glicosídeos e análogos etoxilados destes,
- 5 - produtos de adição de 5 a 60 moles de óxido de etileno com óleo de mamona e óleo de mamona hidrogenado,
- produtos de adição de óxido de etileno com ésteres de sorbitano ácidos graxos,
- produtos de adição de óxido de etileno com alcanolamidas de
- 10 ácidos graxos.

Os tensoativos que são produtos de adição de óxido de etileno e/ou propileno com álcoois graxos ou derivados desses produtos de adição poderão ser produtos que apresentam uma distribuição homóloga "normal" ou produtos que apresentam uma distribuição homóloga restrita. Distribuição

15 homóloga "normal" são misturas de homólogos obtidos na reação de álcool graxo e óxido de alquilenos usando metais alcalinos, hidróxidos de metais alcalinos ou alcoolatos de metais alcalinos como catalisadores. Distribuições homólogas restritas, por outro lado, são obtidas quando, por exemplo, hidro-

20 talcitas, sais de metais alcalinos de éter ácidos carboxílicos, óxidos de metais alcalinos, hidróxidos ou alcoolatos são usados como catalisadores.

O uso de produtos que apresentam distribuição homóloga restrita poderá ser preferido.

Exemplos de tensoativos catiônicos que podem ser usados nas composições de tingimento de acordo com a invenção são especialmente

25 compostos de amônio quaternário. Preferência é dada a haletos de amônio, tais como cloretos de alquiltrimetilamônio, cloretos de dialquildimetilamônio e cloretos de trialquilmetilamônio, por exemplo, cloreto de cetiltrimetilamônio, cloreto de esteariltrimetilamônio, cloreto de diestearildimetilamônio, cloreto de laurildimetilamônio, cloreto de laurildimetilbenzilamônio e cloreto de trice-

30 tilmetilamônio. Tensoativos catiônicos adicionais que podem ser usados de acordo com a invenção são hidrolisados de proteína quaternizados.

Também adequados são óleos de silicone catiônicos, tais como, por exemplo, os produtos comercialmente disponíveis Q2-7224 (fabricante: *Dow Corning*; uma trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsão de *Dow Corning* 929 (compreendendo um silicone modificado por hidroxilamino, que é também referido como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: *General Electric*), SLM-55067 (fabricante: *Wacker*) e também *Abil*[®]-Quat 3270 e 3272 (fabricante: *Th. Goldschmidt*; polidimetilsiloxanos diquaternários, quaternário-80), ou silicones, conforme descrito em WO 00/12057, especialmente p. 45, l. 9 a p. 55, l. 2.

10 Alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácidos graxos, tais como o estearilamidopropildimetilamina obtido sob o nome *Tego Amid*[®] 18 são alós preferidos como tensoativos nas presentes composições de tingimento. Eles se distinguem não apenas por uma boa ação de condicionamento, mas também especialmente por sua boa biodegradabilidade.

15 Compostos de éster quaternário, chamados "esterquatos", tais como os metossulfatos metil hidroxialquildialcoiloxialquilamônio comercializados sob a marca registrada *Stepantex*[®], são também muito prontamente biodegradáveis.

Um exemplo de um derivado de açúcar quaternário que pode ser usado como tensoativo catiônico é o produto comercial *Glucquat*[®]100, de acordo como nomenclatura CTFA um "cloreto de lauril metil *gluceth*-10 hidroxipropildimônio".

Os compostos contendo grupos alquila usados como tensoativos poderão ser substâncias únicas, mas o uso de matérias-primas naturais de origem vegetal ou animal é geralmente preferido na preparação dessas substâncias, com o resultado de que as misturas de substâncias obtidas apresentem diferentes comprimentos de cadeia alquila, de acordo com o material de partida particular usado.

Os corantes de fórmula (1) são adequados para o tingimento de material orgânico, preferencialmente, fibras contendo queratina.

O método compreende tratar o cabelo na presença de um agente de redução.

Agentes de redução preferidos são, por exemplo, ácido tioglicólico ou sais destes, monotioglicolato de glicerina, cisteína, homocisteína, ácido 2-mercaptopropiônico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico e os sais destes, tioglicerina, sulfito de sódio, ditionito, sulfito de amônio, bissulfito de sódio, metabissulfito de sódio, hidroquinona ou fosfitos.

Além disso, a presente invenção refere-se a um método de:

- a. tratar as fibras contendo queratina com um composto de fórmula (1),
- b. usar o cabelo colorido pelo período de tempo desejado,
- 10 c. remover a cor aplicada na etapa a), do cabelo, contatando o cabelo com uma composição de remoção de cor à base de água que contém um agente de redução capaz de romper as ligações -S-S- entre a molécula de corante e a superfície da fibra capilar para induzir a molécula de corante a tornar-se desassociada da fibra capilar.

15 Adicionalmente, a presente invenção refere-se a um processo que compreende tratar o cabelo com:

- a. um agente de redução, e
- b. pelo menos um único corante de sulfeto de fórmula (1) conforme definido acima, e opcionalmente,
- 20 c. com um agente de oxidação.

A sequência das etapas de reação é geralmente não importante, o agente de redução pode ser aplicado primeiro ou em uma etapa final.

Preferido é um processo que compreende tratar o cabelo:

- a₁) com pelo menos um único corante de fórmula (1), e
- 25 b₁) em seguida, com um agente de redução; ou um processo, que compreende contatar o cabelo:
 - a₂) com um agente de redução e
 - b₂) em seguida, com pelo menos um único corante de sulfeto de fórmula (1) conforme definido acima.

30 Na presente invenção, adicionalmente preferido é um processo que compreende contatar o cabelo:

- a) com um agente de redução,

b) em seguida, com pelo menos um corante de fórmula (1), e

c) em seguida, com um agente de oxidação.

Um processo adicional da presente invenção compreende contactar o cabelo: a) com pelo menos um único corante de fórmula (1), e

5 b) em seguida, com um agente de redução, e

c) em seguida, com um agente de oxidação.

Usualmente, o agente de oxidação é aplicado juntamente com um ácido ou uma base.

10 O ácido é, por exemplo, ácido cítrico, ácido fosfórico ou ácido tartárico.

A base é, por exemplo, hidróxido de sódio, amônia ou monoetanolamina.

Os corantes de fórmula (1) são adequados para tingimento de acabamento do cabelo, isto é, ao atingir o cabelo em uma primeira ocasião,
15 e também para retingir subsequentemente, ou tingir de cachos ou partes do cabelo.

Os corantes de fórmula (1) são aplicados ao cabelo, por exemplo, por meio de massagem com a mão, um pente, um pincel, ou um frasco, que é combinado com um pente ou um bico.

20 Nos processos para tingimento, de acordo com a invenção, se ou não o tingimento deve ser realizado na presença de um corante adicional dependerá do tom da cor a ser obtido.

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

O processo de tingimento por oxidação usualmente envolve clareamento (*lightening*), isto é, que envolve aplicar às fibras contendo queratina, sob pH básico, uma mistura de bases e solução aquosa de peróxido de
30 hidrogênio, deixando a mistura aplicada permanecer no cabelo e em seguida, enxaguar o cabelo. Isso permite, particularmente no caso de tingimento de cabelo, que a melanina seja clareada e o cabelo seja seco.

Clareação de uma melanina apresenta o efeito vantajoso de criar um tingimento unificado no caso de cabelo cinza, e, no caso de cabelo naturalmente pigmentado, de revelar a cor, isto é, de torná-la mais visível.

Em geral, a composição contendo agente de oxidação é deixada na fibra por 0 a 15 minutos, em particular por 0 a 5 minutos sob 15 a 45°C, usualmente em quantidades de 30 a 200 g.

Agentes de oxidação são, por exemplo, soluções de persulfato ou peróxido de hidrogênio diluído, emulsões de peróxido de hidrogênio ou géis de peróxido de hidrogênio, peróxidos de metais alcalino-terrosos, peróxidos orgânicos, tais como peróxidos de uréia, peróxidos de melamina, ou fixações de bromato de metais alcalinos são também aplicáveis se um pó de nuance na base de corantes semipermanentes diretos para cabelos for usado.

Agentes de oxidação adicionalmente preferidos são:

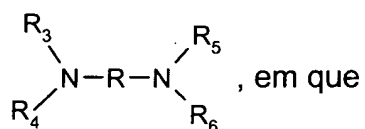
- agentes de oxidação para obter coloração clareada, conforme descrita em WO 97/20545, especialmente p. 9, l. 5 a 9,
- agentes de oxidação na forma de solução fixadora de ondas permanentes, conforme descrita in DE-A-19 713 698 , especialmente p. 4, l. 52 a 55, e l. 60 e 61 ou EP-A-1062940, especialmente p. 6, l. 41 a 47 (e no equivalente WO 99/40895).

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

Os agentes de oxidação poderão estar presentes nas composições de tingimento, de acordo com a invenção, preferencialmente, em uma quantidade de 0,01% a 6%, especialmente, de 0,01% a 1%, com base na composição de tingimento total.

Em geral, o tingimento com um agente oxidativo é realizado na presença de uma base, por exemplo, amônia, carbonatos de metais alcalinos, carbonatos de metais alcalino-terrosos (potássio ou lítio), alcanolaminas, tais como mono, di ou trietanolamina, hidróxidos de metais alcalinos

(sódio), hidróxidos de metais alcalino-terrosos ou compostos de fórmula



R é um resíduo de propileno, que pode ser substituído com OH ou C₁-C₄alquila,

R₃, R₄, R₅ e R₆ são, um independente ou dependentemente do outro, hidrogênio, C₁-C₄alquila ou hidróxi-(C₁-C₄)alquila.

O valor de pH do agente de oxidação contendo a composição é usualmente, de cerca de 2 a 7, e em particular, cerca de 2 a 5.

Um método preferido de aplicação das formulações compreendendo os corantes de fórmula (1) nas fibras contendo queratina, preferencialmente o cabelo, é utilizar um dispositivo multicompartimento de tingimento ou "*kit*" ou qualquer outro sistema de acondicionamento multicompartimento, conforme descrito, por exemplo em WO 97/20545 na p. 4, l. 19 a l. 27.

O primeiro compartimento contém, por exemplo, pelo menos um corante de fórmula (1), e opcionalmente corantes diretos adicionais e um agente de basificação, e no segundo compartimento um agente de oxidação; ou no primeiro compartimento pelo menos um corante de fórmula (1), e opcionalmente corantes diretos adicionais, no segundo compartimento um agente de basificação e no terceiro compartimento um agente de oxidação.

Geralmente, o cabelo é enxaguado após tratamento com a solução de tingimento e/ou solução de ondas permanentes.

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

- a. misturar pelo menos um corante de fórmula (1), e opcionalmente pelo menos um composto acoplador e pelo menos um composto revelador e um agente de oxidação, o qual opcionalmente contém pelo menos um corante adicional, e
- b. contatar as fibras contendo queratina com a mistura conforme preparada na etapa a.

O valor de pH da composição livre de agente de oxidação é u-

sualmente de 3 a 11, e, em particular, de 5 a 10 e, mais particularmente de cerca de 9 a 10.

Preferencialmente, uma composição pronta para uso é preparada de acordo com uma primeira modalidade preferida por um processo que compreende uma etapa preliminar que envolve separadamente armazenagem, por um lado, uma composição (A) compreendendo, em um meio que é adequado para tingimento, pelo menos um composto revelador, especialmente selecionado de para-fenilenodiaminas e bis (fenil)alquilenodiaminas, e os sais de adição de ácido destes, pelo menos um acoplador, especialmente, selecionado de meta-fenilenodiaminas e os sais de adição de ácido destes, e pelo menos um corante de fórmula (1), por outro lado, uma composição (B) contendo, em um meio que é adequado para tingimento, pelo menos um agente de oxidação e misturando (A) e (B) juntamente e de imediato antes de aplicação dessa mistura às fibras contendo queratina.

De acordo com uma segunda modalidade preferida para a preparação da composição de corante pronta para uso, o processo inclui uma etapa preliminar que envolve separadamente armazenagem, por outro lado, uma composição (A) compreendendo, em um meio que é adequado para tingimento, pelo menos um composto revelador, especialmente selecionado de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquilenodiaminas, e os sais de adição de ácido destes, pelo menos um composto acoplador, especialmente selecionado de meta-fenilenodiaminas e os sais de adição de ácido destes; por outro lado, uma composição (A') compreendendo, em um meio que é adequado para tingimento, pelo menos um corante de fórmula (1), e, finalmente, uma composição (B) contendo, em um meio que é adequado para tingimento, pelo menos um agente de oxidação conforme definido acima, e misturando-os juntamente no tempo de uso, imediatamente antes de aplicação dessa mistura às fibras contendo queratina.

A composição (A') usada de acordo com essa segunda modalidade poderá opcionalmente ser em forma de pó, o(s) corante(s) de fórmula (1) (ele(s) mesmo(s)) constituindo, nesse caso, todos da composição (A') ou opcionalmente que são dispersos em um excipiente pulverulento orgânico

e/ou inorgânico.

Quando presente na composição A', o excipiente orgânico poderá ser de origem sintética ou natural e é selecionado, em particular, de polímeros sintéticos reticulados e não reticulados, polissacarídeos tais como
5 celulosas e amidos modificados ou não-modificados, bem como produtos naturais tais como serragem e gomas vegetais (goma guar, goma alfarroba, goma xantana, etc.).

Quando presente na composição (A'), o excipiente inorgânico poderá conter óxidos de metais tais como óxidos de titânio, óxidos de alumí-
10 nio, caulim, talco, silicatos, mica e sílicas.

Um excipiente muito adequado nas composições de tingimento, de acordo com a invenção é serragem.

A composição em pó (A') pode também conter aglutinantes ou produtos de revestimento em uma quantidade que preferencialmente não
15 exceda a aproximadamente 3% em peso em relação ao peso total de composição (A'). Esses aglutinantes são, preferencialmente, selecionados de óleos e substâncias líquidas graxas de origem inorgânica, sintética, animal ou vegetal.

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo de tingimento de fibras contendo queratina dos corantes de fórmula (1) com
20 compostos auto-oxidáveis e opcionalmente, corantes adicionais.

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para tingimento de fibras contendo queratina com os corantes de fórmula (1) e compostos diazotados capeado, processo este que compreende,

25 a. tratar as fibras contendo queratina sob condições alcalinas com pelo menos um composto diazotado capeados e um composto acoplador, e opcionalmente um composto revelador e opcionalmente um agente de oxidação, e opcionalmente na presença de um corante adicional, e opcionalmente com pelo menos um corante de fórmula (1); e

30 b. ajustar o pH na faixa de 6 a 2 por meio de tratamento com um ácido, opcionalmente na presença de um corante adicional, e opcionalmente pelo menos um corante de fórmula (1),

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

O composto diazotado capeado e composto acoplador e, opcionalmente, o agente de oxidação e composto revelador pode ser aplicado em qualquer ordem desejada sucessivamente, ou simultaneamente.

Preferencialmente, o composto diazotado capeado e o composto acoplador são aplicados simultaneamente, em uma única composição.

"Condições alcalinas" denotam um pH na faixa de 8 a 10, preferencialmente de 9-10, especialmente de 9,5-10, as quais são obtidas pela adição de bases, por exemplo, carbonato de sódio, amônia ou hidróxido de sódio.

As bases poderam ser adicionadas ao cabelo, aos precursores de corante, ao composto diazotado capeado e/ou ao componente de acoplamento solúvel em água, ou às composições de tingimento que compreendem 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.

A razão da quantidade de composição alcalina de tingimento aplicada no primeiro estágio para aquela de composição ácida de tingimento aplicada no segundo estágio é preferencialmente, de cerca de 1:3 a 3:1, especialmente de cerca de 1:1.

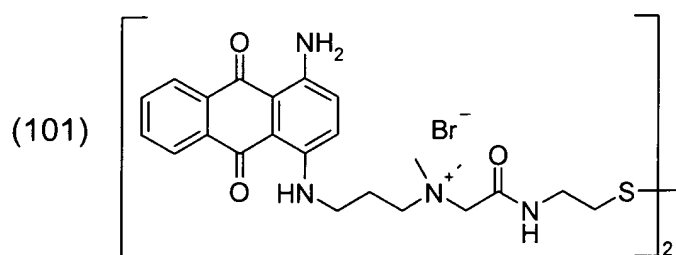
Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para tingimento de fibras contendo queratina com os corantes de fórmula (1) e pelo menos um corante ácido.

Os Exemplos seguintes servem para ilustrar os processos para coloração sem limitá-los a esse fim. A não ser que especificado de outra maneira, partes e percentagens referem-se a peso. As quantidades de corante especificadas são relativas ao material que é colorido.

Exemplos A – Processo de Preparação

Exemplo A1:

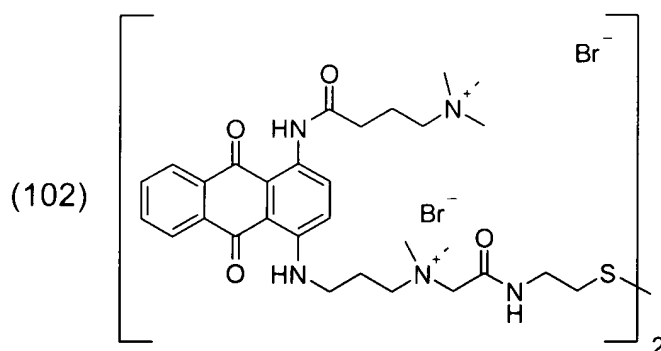
- 2,95 g de 1-(3-dimetilaminopropil)amino-4-amino-antraquinona (RN 65274-31-9) e 1,80 g de dissulfeto de bis(2-(2-bromoacetamido)etila) (RN 697755-79-6) são dissolvidos em 20 ml de DMF e agitados por 5 h a 40°C. A solução azul-escura é em seguida, gotejada lentamente em 500 ml de acetona sob agitação vigorosa. O precipitado é filtrado, lavado com 100 ml de acetona e seco em um forno a vácuo a 50°C para produzir 4,06 g do composto de fórmula



- 10 EM (ES+): m/z 440 (M^{2+}). UV/VIS [nm] (água): $\lambda_1 = 567$, $\lambda_2 = 616$.

Exemplo A2:

- 2,06 g do composto de fórmula (101) são dissolvidos em 30 ml de NMP e 530 μ l de cloreto 4-bromobutirila são adicionados sob agitação. Após 40 minutos, 10 ml de uma solução a 4,2 M de trimetilamina em etanol
- 15 são adicionados e a mistura reacional é agitada a 80°C por 17 h. Em seguida, 10 ml de acetona são adicionados e o precipitado resultante é separado por filtração, lavado com acetona e seco para produzir 1,40 g do composto de fórmula



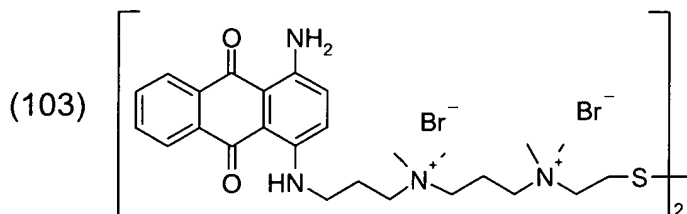
UV/VIS [nm] (água): $\lambda_{\max}$ 564.

Exemplo A3:

Etapa 1: Uma solução de 19,39 g de 1,3-dibromopropano em 10 ml de clorofórmio é agitada sob temperatura ambiente e uma solução de 0,50 g de N,N'-tetrametilcistamina (RN 1072-11-3) em 10 ml de clorofórmio é adicionada por um período de 8 h. Após agitação adicional por 2 dias, o precipitado branco resultante é filtrado, lavado com clorofórmio e seco sob vácuo.

Etapa 2: O sólido branco preparado na etapa 1 é adicionado a uma solução de 1,06 g de 1-(3-dimetilaminopropil)amino-4-amino-antraquinona (RN 65274-31-9) em 10 ml de DMF. A solução é agitada por 3 dias a 40°C. Após esse tempo, a mistura reacional é derramada em 200 ml de acetona e o precipitado resultante é coletado por meio de filtração. A seguir, o produto bruto é submetido a refluxo por 40 min em 120 ml de acetona. suspensão é filtrada fora e o sólido coletado é seco sob vácuo a 60°C.

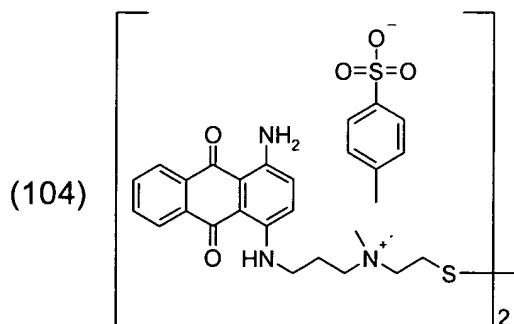
Rendimento: 1,64 g do composto de fórmula



RMN de ^{13}C (DMSO- d_6) [ppm]: δ 181,68; 181,23; 146,66; 146,58; 134,46; 134,17; 132,80; 132,70; 130,12; 126,13; 126,05; 124,12; 108,76; 108,43; 62,93; 61,93; 60,05; 60,00; 51,19; 51,00; 39,66; 30,86; 23,34; 17,36.

Exemplo A4:

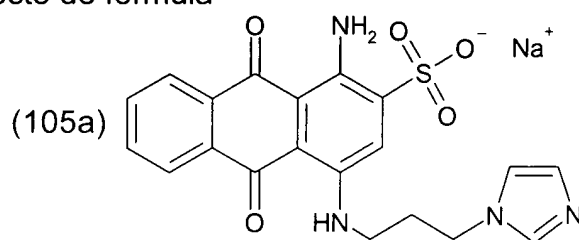
5,00 g de 1-(3-dimetilaminopropil)amino-4-amino-antraquinona (RN 65274-31-9) e 3,58 g do dissulfeto de bis(toluolsulfonato) de (2-hidroxietila) (RN 69981-39-1; preparados como descrito *in* Delacroix e outros, *Bull. Soc. Chim. França* (1978), (9-10, Pt. 2), 481-4) são dissolvidos em 15 ml de NMP e agitados a 80°C por 72 h. Em seguida, a mistura reacional é derramada em 150 ml de acetona e o precipitado é separado do líquido sobrenadante. O resíduo é submetido a refluxo por 1 h em 60 ml de acetona coletado por meio de filtração e seco sob alto vácuo para obter 3,55 g do composto de fórmula



EM (ES⁺): m/z 383 (M²⁺). UV/VIS [nm] (água): λ_1 567, λ_2 615.

Exemplo A5:

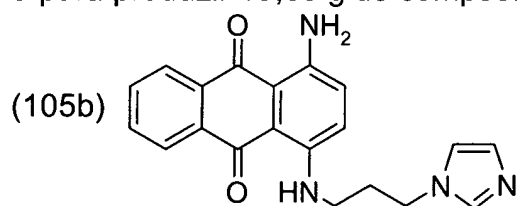
Etapa 1: Para uma solução de 61,32 g de 1-(3-aminopropil)-imidazol, 5,92 g de hidróxido de lítio e 1,48 g de Cu(I)Cl em 150 ml de água, 100 g de 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sulfonato de sódio (RN 6258-06-6) são adicionados por um período de 15 minutos. A mistura reacional é agitada por 30 minutos a 65°C e em seguida, por 1 h a 85°C. Após a solução azul resultante ter sido esfriada até temperatura ambiente 75 ml de ácido clorídrico concentrado são adicionados. O precipitado resultante é filtrado, suspenso em 200 ml de acetona e agitado por 1h. Após filtração o produto bruto é suspenso em 500 ml de água e dissolvido por adição de 19,98 g de uma solução de hidróxido de sódio a 4 molar. Em seguida, 18 g de cloreto de sódio são adicionados e o precipitado resultante é filtrado e seco para produzir 44,23 g do composto de fórmula



EM (ES⁻): m/z 425 (M⁻). UV/VIS [nm] (água): λ_1 = 591, λ_2 = 633.

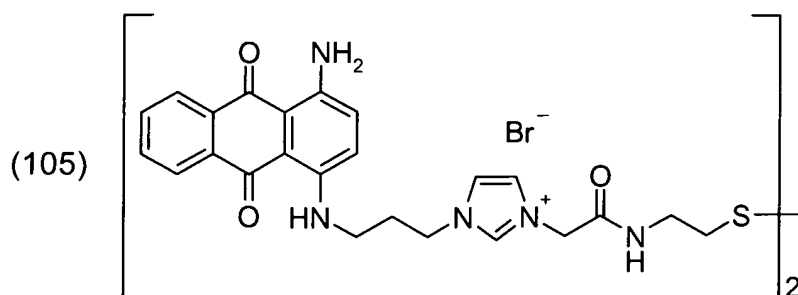
Etapa 2: Para uma suspensão de 30,78 g do composto de fórmula (105a) em 300 ml de água 34 ml de solução de hidróxido de sódio (30 %) são adicionados. A mistura é aquecida a 80°C e uma solução de 16,31 g de glicose em 90 ml de água é adicionada gota a gota por um período de 40 minutos. Após 30 min a suspensão é resfriada até temperatura ambiente e filtrada. A torta de prensa é agitada em 450 ml de uma solução de hidróxido de sódio a 4 molar, filtrada fora e lavada com água. O resíduo é seco em um

forno a vácuo a 50°C para produzir 19,69 g do composto de fórmula



EM (ES+): m/z 347 (M+1). UV/VIS [nm] (água/acetonitrila 1:1): λ_1 569, λ_2 612.

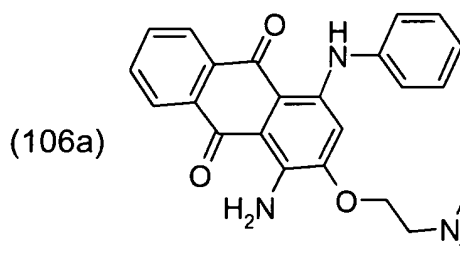
- 5 *Etapa 3:* 1,28 g do composto de fórmula (105b) e 0,73 g de dissulfeto de bis(2-(2-bromoacetamido)etila) (RN 697755-79-6) são dissolvidos em 20 ml de DMF e agitados por 3 dias a 40°C. A solução azul-escura é então gotejada lentamente em 500 ml de acetona sob agitação vigorosa. O precipitado é filtrado, lavado com 100 ml de acetona e seco em um forno a vácuo a 50°C para produzir 0,935 g do composto de fórmula



- 10 EM (ES+): m/z 463 (M^{2+}). UV/VIS [nm] (água/acetonitrila 1:1): λ_1 571, λ_2 609.

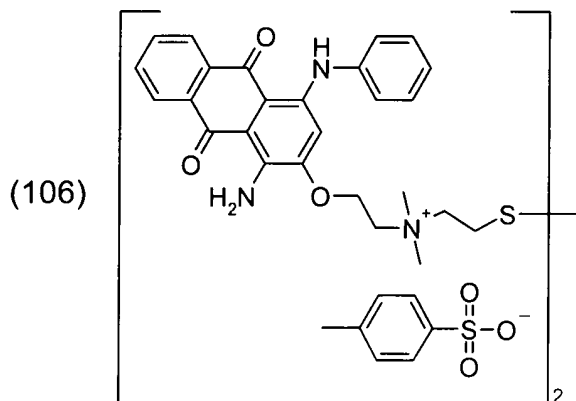
Exemplo A6:

- 15 *Etapa 1:* Uma mistura de 5,00 g de Azul Ácido 25 I.C. (RN 6408-78-2), 7,93 g de hidróxido de potássio e 20 ml de N,N-dimetil-etanolamina é agitada sob temperatura ambiente por 2 h. Em seguida, a mistura reacional é derramada em 200 ml de água e o precipitado resultante é coletado por meio de filtração. O sólido é agitado em 200 ml de água por 30 min, em seguida, filtrado e seco sob vácuo a 60°C para obter 1,69 g do composto de fórmula



EM (ES+): m/z 402 (M+1). UV/VIS [nm] (água/acetonitrila 1:1): $\lambda_1 = 554$, $\lambda_2 = 591$.

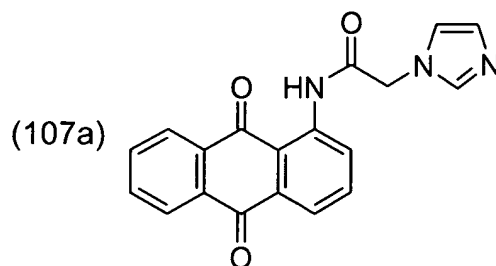
Etapa 2: 0,50 g do composto de fórmula (106a) e 0,29 g do disulfeto de bis(toluolsulfonato) de (2-hidroxietila) (RN 69981-39-1) são dissolvidos em 3 ml de NMP e agitados a 40°C por 72 h. Em seguida, a mistura é agitada por 72 h adicionais a 50°C. A seguir a mistura reacional é gotejada em 200 ml de éter terc-butil-metílico. O precipitado é separado por meio de filtração, dissolvido novamente em 3 ml de NMP e precipitado por meio de gotejamento da solução em 50 ml de éter terc-butil-metílico. Após filtração, o produto é seco sob vácuo para obter 0,32 g do composto de fórmula



EM (ES+): m/z 461 (M^{2+}). UV/VIS [nm] (água/acetonitrila 1:1): $\lambda_1 556$, $\lambda_2 593$.

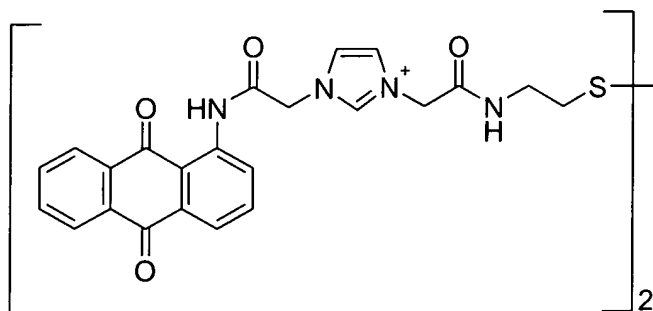
Exemplo A7:

Etapa 1: 1,43 g de 1-(2-cloroacetamido)-antraquinona (RN 20149-91-1) e 6,46 g de imidazol são misturados em 10 ml de o-diclorobenzeno e agitados a 110°C por 1h. A mistura reacional é resfriada até a temperatura ambiente e derramada em 1L de água sob agitação. O precipitado é filtrado, lavado com água e seco sob vácuo a 60°C para produzir 1,30 g do composto de fórmula



EM (ES+): m/z 332 (M+1). UV/VIS [nm] (água/acetonitrila 1:1): $\lambda_{\max}$ 394.

Etapa 2: 1,28 g do composto de fórmula (107a) e 0,726 g de dissulfeto de bis(2-(2-bromoacetamido)etila) (RN 697755-79-6) são misturados em 5 ml de dimetilformamida e agitados a 60°C por 24 h. A mistura reacional é deramada em 150 ml de acetona sob agitação. O precipitado é filtrado e lavado duas vezes com 100 ml de acetona. A torta de filtro é seca sob vácuo a 50°C para produzir 1,72 g do composto de fórmula(107)



EM (ES+): m/z 448 (M^{2+}). UV/VIS [nm] (água): $\lambda_{\max}$ = 395.

Exemplo B/ Exemplos de Aplicação:

- A fixidez à lavagem do cabelo tingido é analisada pela Escala de Cinza, de acordo com pigmentos orgânicos industriais por *Herbst & Hunger*, 2ª. ed. ingl. S. 61) Nr 10: DIN 54 001-8-1982, „*Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe*“, ISO 105-A02-1993.

Nos seguintes exemplos de aplicação são usadas composições dentro das definições dadas abaixo:

10 Solução 1 (loção permanente, pH 8,2):

- Água, Tioglicolato de Amônio, Bicarbonato de amônio, Etoxidiglicol, Hexileno Glicol, Ácido Tioglicólico; Ácido Tioláctico, Óleo de Rícino Hidrogenado PEG-60, Glicina, Ácido Etidrônico, *Isoceteth-20*, Polissilicone-9, Copolímero de Estireno/PVP, *Trideceth-12*, Amodimeticona, Cloreto de Cetrimônio, Hidróxido de Amônio, Poliquatérnio-6, Álcool Isopropílico, Álcool desna-

turado, Simeticona, Perfume.

Solução 2 (fixação permanente, pH 3,9):

Basedo em:

- 5 Água, Peróxido de Hidrogênio, Propileno Glicol, Laurildimônio
Hidroxipropil Proteína de Trigo Hidrolisada, de hidroxipropil laurildimônio
PEG-5 Cocamida, Cocoanfoacetato de Sódio, Poliquatérnio-35, Coco-
Betaina, Acetaminofen, Ácido Fosfórico, Cloreto de Sódio, Perfume

Solução 3 (Solução de tingimento):

- 10 0,1 % do corante é dissolvido em uma solução a 10% de um
tensoativo não-iônico (*Plantacare 200UP, Henkel*) ajustado em pH 9,5 usan-
do ácido cítrico ou monoetanolamina.

Exemplo de Aplicação B1:

- 15 0,1%, em peso de solução de material colorante consistindo no
composto de fórmula (102) em água é aplicado no cabelo seco (fios de ca-
belo dois louros, dois louros médios, dois castanhos e dois danificados) à
temperatura ambiente e deixada permanecer por 20 minutos sob temperatura
ambiente. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Tem-
peratura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.) e secos 12 ho-
ras.
- 20 Fixidez à lavagem: 10 x lavados com xampu.

Resultados:

Fio	Resultado da cor	Fixidez à lavagem
louro	Violeta/médio	1
louro médio	Violeta/médio	1
castanho	Violeta/ruim	5
danificado	Violeta/bom	2-3

Exemplo de Aplicação B2:

- 25 Uma solução 1 (loção permanente) é aplicada no cabelo lavado
com xampu (fios de cabelo dois louros, dois louros médios, dois castanhos e
dois danificados) à temperatura ambiente e deixada permanecer por 10 mi-
nutos. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Tempera-

- tura de água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.), e os fios secos com toalha são tratados com 0,1% em peso, de solução de material colorante de exemplo B1, deixados permanecer por 20 minutos, e em seguida, enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.). Em seguida, os fios secos com toalha são tratados com a solução 2 (fixação permanente) à temperatura ambiente e deixados permanecer por 10 min. Em seguida, os fios são enxaguados sob água da torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.) e secos 12 horas à temperatura ambiente.
- 10 Fixidez à lavagem: 10 x lavados com xampu.

Resultados:

Fio	Cor	Fixidez à lavagem
Louro	Violeta/muito bom	5
Louro médio	Violeta/muito bom	5
castanho	Violeta/muito bom	5
danificado	Violeta/muito bom	5

Exemplo de Aplicação B3:

- 40 mg de composto da fórmula (104) são dissolvidos em 8 g de etanol e em seguida, 32 g de solução de "*plantaren*" (10% em água com pH = 9,5) são adicionados: Essa solução de tingimento azul é aplicada no cabelo seco (fios de cabelo dois louros, dois louros médios, e dois danificados) à temperatura ambiente e deixada permanecer por 20 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.) e secos 12 horas.
- 20

Fixidez à lavagem: 10 x lavados com xampu.

Resultados:

Fio	Resultado da cor	Fixidez à lavagem
Louro	Azul/bom	2-3
louro médio	Azul/bom	2-3
danificado	Azul/bom	3

Exemplo de Aplicação B4:

- Uma solução 1 (loção permanente) é aplicada no cabelo lavado com xampu (fios de cabelo, dois louros, dois louros médios, e dois danificados) à temperatura ambiente e deixada permanecer por 10 min. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.), e os fios secos com toalha são tratados com 0,1%, em peso de solução de material colorante de exemplo B3, deixados permanecer por 20 minutos e então enxaguados. Em seguida, os fios secos com toalha são tratados com a solução 2 (fixação permanente) sob temperatura ambiente e deixada permanecer por 10 minutos. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.) e secos 12 horas sob temperatura ambiente. Fixidez à lavagem: 10 x lavados com xampu.

Resultados:

Fio	Cor	Fixidez à lavagem
louro	Azul/bom	5
louro médio	Azul/bom	5
danificado	Azul/bom	5

15 Exemplo de Aplicação B5:

- 0,1%, em peso de solução de material colorante consistindo em composto de fórmula (105) em água é aplicado no cabelo seco (fios de cabelo dois louros, dois louros médios, e dois danificados) à temperatura ambiente e deixada permanecer por 20 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C; vazão de água: 5-6 l/min.) e secos 12 horas. Fixidez à lavagem: 10 x lavados com xampu.

Resultados:

Fio	Resultado da cor	Fixidez à lavagem
louro	Azul/bom	1-2
louro médio	Azul/bom	2
danificado	Azul/bom	3

Exemplo de Aplicação B6:

- Uma solução de tioglicolato de amônio a 2% (pH ajustado com Amônia e Ácido cítrico em 8) é aplicada no cabelo lavado com xampu (fios de cabelo dois louros, dois louros médios, e dois danificados) à temperatura ambiente e deixada permanecer por 10 min. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.), e os fios secos com toalha são tratados com 0,1%, em peso de solução de material colorante de exemplo B5, deixados permanecer por 20 min e então enxaguados. Em seguida, os fios secos com toalha são tratados com a solução 2 (fixação permanente) à temperatura ambiente, e deixados permanecer por 10 min. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.) e secos 12 horas à temperatura ambiente.

Fixidez à lavagem: 10 x lavados com xampu.

15 Resultados:

Fio	Cor	Fixidez à lavagem
louro	Azul/bom	3-4
louro médio	Azul/bom	3
danificado	Azul/bom	4

Exemplo de Aplicação B7:

- 50 mg do composto de fórmula (101) e 1 g de acetato de potássio são dissolvidos em 50 g de água: Essa solução de tingimento azul é aplicada no cabelo seco (fios de cabelo dois louros, dois louros médios, e dois danificados) à temperatura ambiente, e deixada permanecer por 20 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C; vazão de água: 5-6 l/min.) e secos por 12 horas.

Fixidez à lavagem: 10 x lavados com xampu.

25 Resultados:

Fio	Resultado da cor	Fixidez à lavagem
louro	Azul/bom	2
Louro médio	Azul/bom	2
danificado	Azul/bom	3

Exemplo de Aplicação B8:

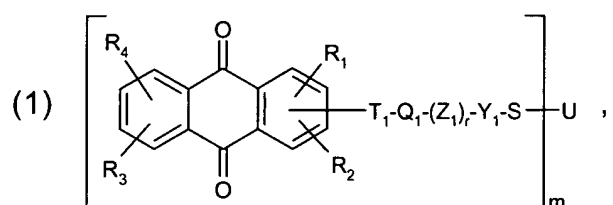
- Uma solução 1 (loção permanente) é aplicada no cabelo lavado com xampu (fios de cabelo dois louros, dois louros médios, e dois danificados) à temperatura ambiente e deixada permanecer por 10 minutos. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão de água: 5-6 l/min.), e os fios secos com toalha são tratados com 0,1%, em peso de solução de material colorante de exemplo B7 deixados permanecer por 20 minutos e então enxaguados. Em seguida, os fios secos com toalha são tratados com a solução 2 (fixação permanente) sob temperatura ambiente e deixada permanecer por 10 minutos. Em seguida, os fios são enxaguados sob água de torneira (Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; Vazão de água: 5-6 l/min.) e secos 12 horas à temperatura ambiente.
- Fixidez à lavagem: 10 x lavados com xampu.

Resultados:

Fio	Cor	Fixidez à lavagem
louro	Azul/bom	5
louro médio	Azul/bom	5
danificado	Azul/bom	5

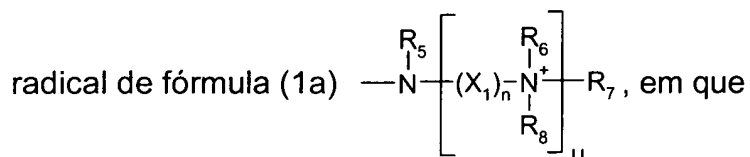
REIVINDICAÇÕES

1. Método de tingimento de fibras contendo queratina, o qual compreende tratar a fibra com pelo menos um corante de sulfeto de fórmula



seus sais, isômeros, hidratos e outros solvatos, em que

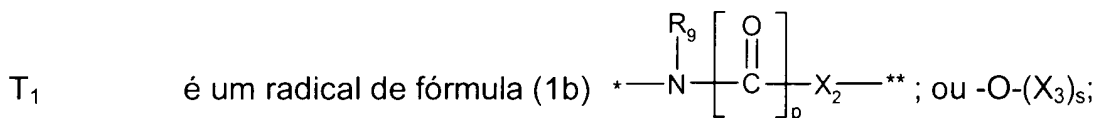
R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , um independentemente do outro, são, hidrogênio; C_1 - C_{20} alquila; C_1 - C_{20} alcóxi; C_3 - C_6 cicloalquila; halogênio; NO_2 ; OH ; SH ; ou um



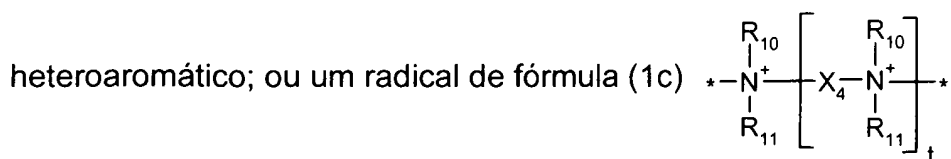
5 R_5 é hidrogênio; ou C_1 - C_{20} alquila;

R_6 , R_7 e R_8 , um independentemente do outro, são hidrogênio, C_1 - C_{20} alquila, C_4 - C_{12} cicloalquila, C_6 - C_{13} aralquila; fenil- C_1 - C_5 alquila; ou R_6 e R_7 juntamente com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel heterocíclico de C_4 - C_{12} -membros que poderá ser interrompido por um ou mais de um grupo $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$;

Y_1 é C_1 - C_{10} alquileno; C_5 - C_{10} cicloalquileno; C_5 - C_{10} arileno; ou C_5 - C_{10} arileno- $(\text{C}_1$ - C_{10} alquileno);



Q_1 é um birradical catiônico de um grupo saturado, aromático ou



Z_1 é $-\text{C}(\text{O})-$; $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_{1-5}-$; $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; $-\text{OCO}-$; $\text{CON}(\text{R}_9)-$; $-\text{X}_4-\text{CON}(\text{R}_9)-$; $-(\text{R}_9)\text{NC}(\text{O})-$; $-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{S}(\text{O})-$; ou $-\text{S}(\text{O})_2-$;

R_9 , R_{10} e R_{11} cada um, independentemente do outro, são hidrogênio; C_1 - C_{14} alquila; C_2 - C_{14} alquenila; C_6 - C_{10} arila; C_6 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquila; ou C_1 - C_{10} alquil(C_5 - C_{10} arila);

X_1 , X_2 , X_3 e X_4 um, independentemente do outro, são C_1 - C_{18} alquileno; $-(CO)-$
 5 C_1 - C_{18} alquileno C_1 - C_{18} arileno; C_6 - C_{18} arileno- C_1 - C_{12} alquileno; ou $-(OCH_2CH_2)_n-O-$;

n é um número de 1 a 5;

p , r , s , t e u , um, independentemente do outro, são um 0 ou 1;

m é 1; ou 2;

10 U é hidrogênio, se m for 1; e

U é a ligação direta, se m for 2.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual

Y_1 é C_1 - C_{10} alquileno; ou C_5 - C_{10} cicloalquileno.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, no qual

15 Y_1 é C_1 - C_5 alquileno.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

3, no qual

T_1 é um radical bivalente de fórmula (1b) $*-N\begin{matrix} R_{12} \\ | \\ \left[\begin{matrix} O \\ || \\ C \end{matrix} \right]_p \\ | \end{matrix} X_3-^{**}$,

em que

R_{12} é hidrogênio; ou C_1 - C_5 alquila;

X_3 é C_1 - C_{12} alquileno;

20 p e s são 0; ou 1; e

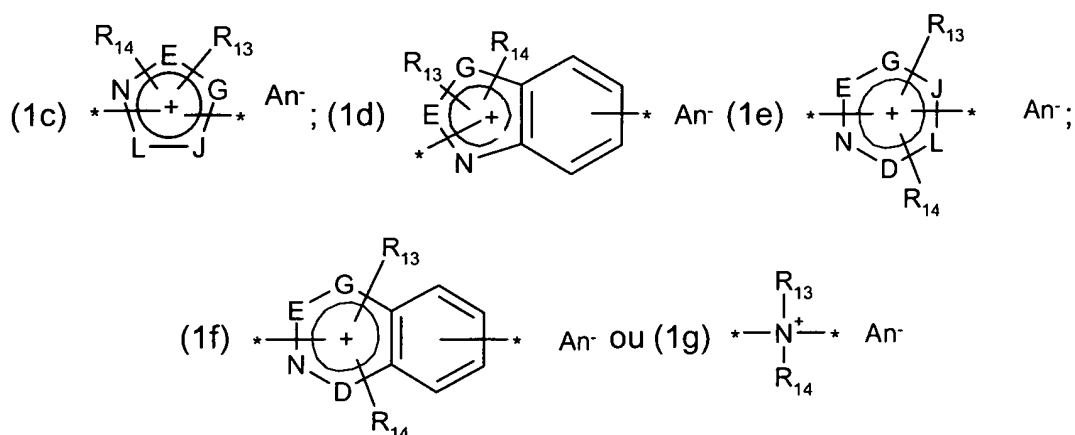
o asterisco * indica a ligação ao resíduo antraquinona; e

o asterisco ** indica a ligação a Q_1 .

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

4, no qual

25 Q_1 é um radical bivalente de fórmulas



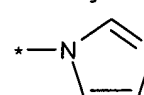
em que

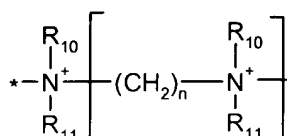
D, E, G, J e L, que são idênticos ou diferentes, são selecionados de átomos de carbono, oxigênio, enxofre ou nitrogênio; e

- R₁₃ e R₁₄, um independentemente do outro, são hidrogênio; halogênio; C₁-C₁₄alquila; fenila, que é não-substituída ou substituída por C₁-C₅alquila ou C₁-C₅alcóxi; um radical ácido carboxílico; um radical ácido sulfônico; hidróxi; nitrila; C₁-C₁₄alcóxi; ou (poli)-hidróxi-C₂-C₄-alcóxi;

An é um ânion; e

o asterisco * indica a ligação a T₁ e Z₁.

- 10 6. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 4, no qual
- Q₁ é um radical bivalente de fórmula ; ou um radical

de fórmula  , em que

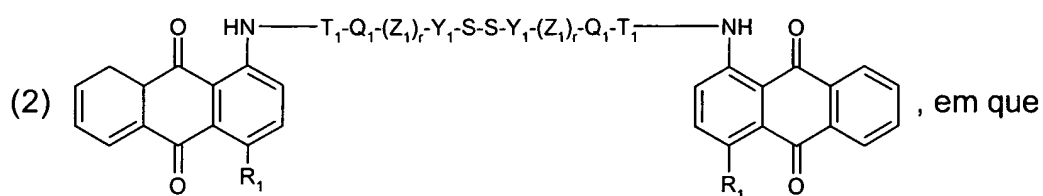
R₁₀ e R₁₁, um independentemente do outro, são hidrogênio; ou C₁-C₅alquila; e

- 15 n é um número de 1 a 3.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que

m é 2.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, o qual compreende tratar a fibra com pelo menos um corante de sulfeto de fórmula

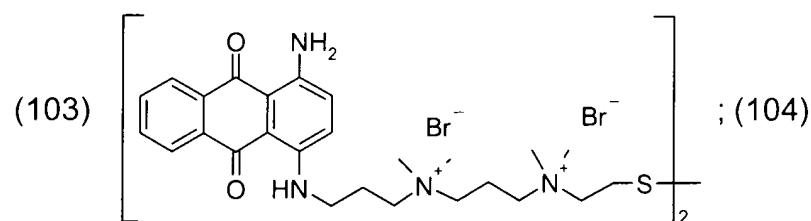
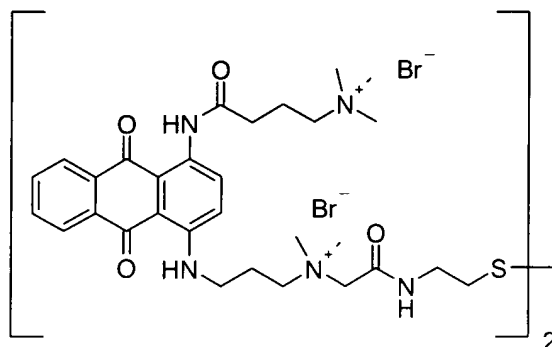
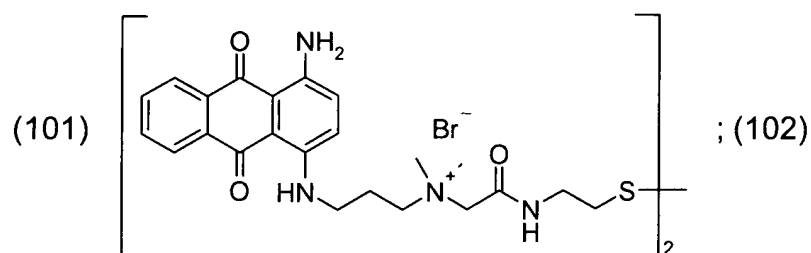


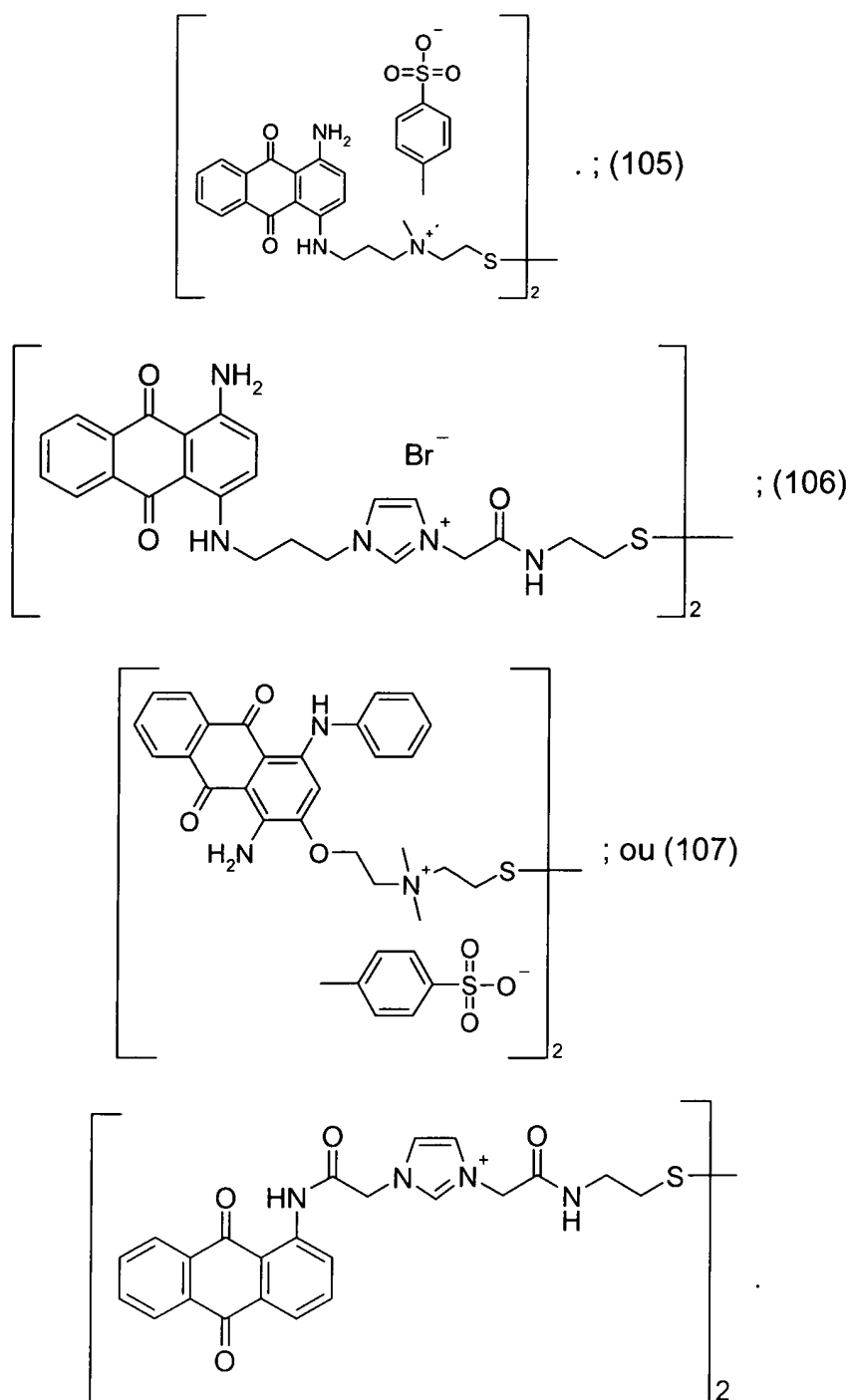
T_1 é um radical de fórmula $*-N\left[\begin{array}{c} R_{12} \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}\right]_p X_2 - **$; ou $-O-(X_2)_s$;

R_1 é hidrogênio; C_1 - C_{20} alquila; NH_2 ; ou hidróxi; e

R_{12} , Q_1 , Z_1 , Y_1 , X_2 , p e r são definidos como na reivindicação 1.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, o qual compreende tratar a fibra com pelo menos um corante de sulfeto de fórmula





10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, no qual o tingimento é realizado na presença de um agente de redução.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, no qual o agente de redução é selecionado de ácido tioglicólico ou sais destes, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiônico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sódio, ditionita, sulfito de amônio, bis-sulfito de sódio, metabissulfito de sódio e hidroquinona.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, o qual compreende tratar a fibra contendo queratina:

- a) opcionalmente com um agente de redução, e
- b) pelo menos um único corante de sulfeto de fórmula (1), conforme definido na reivindicação 1, e
- c) opcionalmente com um agente de oxidação.

13. Composição de tingimento para cabelo que compreende:

(a) 0,001 a 5 de pelo menos um corante de fórmula (1), como definido na reivindicação 1;

10 (b) 1 a 40% em peso de um solvente; e

(c) 0,01 a 20% em peso de um adjuvante.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 13, na forma de um xampu, condicionador, gel ou emulsão.

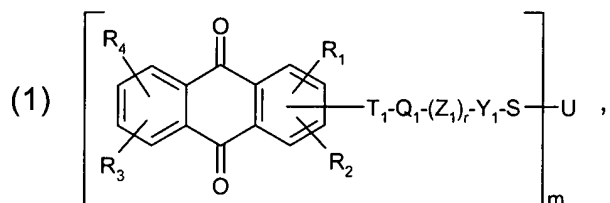
15 15. Composição, de acordo com a reivindicação 13 ou 14, a qual compreende pelo menos um único corante de fórmula (1), como definido na reivindicação 1, e um corante direto e/ou um corante reativo.



RESUMO

Patente de Invenção: **"CORANTES DE SULFETO"**.

A presente invenção refere-se a compostos de fórmula,
 método de tingimento de fibras contendo queratina que compreende tratar a
 5 fibra com pelo menos um corante de sulfeto de fórmula



seus sais, isômeros, hidratos e outros solvatos, em que

R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , um independentemente do outro, são hidrogênio; C_1 - C_{20} alquila; C_1 - C_{20} alcóxi; C_3 - C_6 cicloalquila; halogênio; NO_2 ; OH ; SH ; ou um

radical de fórmula (1a) $\text{---} N \begin{array}{c} R_5 \\ | \\ (X_1)_n \text{---} N^+ \begin{array}{c} R_6 \\ | \\ R_8 \end{array} \end{array} R_7$, em que

R_5 é hidrogênio; ou C_1 - C_{20} alquila;

R_6 , R_7 e R_8 , um independentemente do outro, são hidrogênio, C_1 - C_{20} alquila, C_4 - C_{12} cicloalquila, C_6 - C_{13} aralquila; fenil- C_1 - C_5 alquila; ou R_6 e R_7 juntamente
 10 com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel heterocíclico de C_4 - C_{12} -membros que poderá ser interrompido por um ou mais de um grupo $-O$ - ou $-NH$ -;

Y_1 é C_1 - C_{10} alquilenos; C_5 - C_{10} cicloalquilenos; C_5 - C_{10} arilenos; ou C_5 - C_{10} arileno- $(C_1$ - C_{10} alquilenos);

T_1 é um radical de fórmula (1b) $\text{---} N \begin{array}{c} R_9 \\ | \\ \left[\text{C} \begin{array}{c} O \\ || \end{array} \right]_p \text{---} X_2 \text{---}^{**}$; ou $-O-(X_3)_s$;

Q_1 é um birradical catiônico de um grupo saturado, aromático ou

heteroaromático; ou um radical de fórmula (1c) $\text{---} N^+ \begin{array}{c} R_{10} \\ | \\ \left[X_4 \text{---} N^+ \begin{array}{c} R_{10} \\ | \\ R_{11} \end{array} \right]_t \end{array}$

Z_1 é $-C(O)-$; $-(CH_2CH_2-O)_{1-5}-$; $-C(O)O-$; $-OCO-$; $CON(R_9)-$; $-X_4-$
 $CON(R_9)-$; $-(R_9)NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; ou $-S(O)_2-$;

R_9 , R_{10} e R_{11} , cada um, independentemente do outro, são hidrogênio; C_1-
 C_{14} alquila; C_2-C_{14} alquenila; C_6-C_{10} arila; C_6-C_{10} aril- C_1-C_{10} alquila; ou C_1-

5 C_{10} alquil(C_5-C_{10} arila);

X_1 , X_2 , X_3 e X_4 um, independentemente do outro, são C_1-C_{18} alquilenos; $-(CO)-$
 C_1-C_{18} alquilenos; C_1-C_{18} arilenos; C_6-C_{18} arileno- C_1-C_{12} alquilenos; ou $-(OCH_2CH_2)_n-O-$;

n é um número de 1 a 5;

10 p , r , s , t e u , um independentemente do outro, são um 0 ou 1;

m é 1; ou 2;

U é hidrogênio, se m for 1; e

U é a ligação direta, se m for 2.

Os compostos são úteis para o tingimento de materiais orgânicos, tais como fibras de queratina, preferencialmente, cabelo humano.

15

Os corantes se distinguem por tingimento que apresenta boas propriedades de fixidez com relação à lavagem, luz, lavagem com xampu e fricção.