

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

(21) **PI0616803-5 A2**

(22) Data de Depósito: 25/09/2006
(43) Data da Publicação: 28/06/2011
(RPI 2112)



(51) *Int.Cl.*:
C09B 11/24 2006.01
A61K 8/00 2006.01
A61Q 5/10 2006.01
C09B 49/12 2006.01

(54) Título: **CORANTES DE XANTENO**

(30) Prioridade Unionista: 03/10/2005 EP 05 109142.9

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

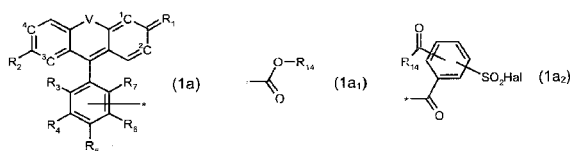
(72) Inventor(es): BEATE FRÖHLING, DOMINIQUE
KAUFFMANN, VICTOR PAUL ELIU

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006066673 de 25/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/039502 de 12/04/2007

(57) **Resumo:** CORANTES DE XANTENO. A presente invenção refere-se aos compostos da fórmula R_1 é $N^+ R_8 R_9$; R_8 e/ou R_9 independentemente um do outro são hidrogênio C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; ou R_8 e/ou R_9 são um radical C_3 - C_6 alquilenos bivalente que está ligado aos átomos de carbono C^1 - C^2 respectivamente e, junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel carbocíclico de 6 a 16 membros; R_2 é $NR_{10}R_{11}$; ou OR_{10} ; R_{10} e R_{11} , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; ou R_{10} e/ou R_{11} , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; ou R_{10} e/ou R_{11} são um radical C_3 - C_6 alquilenos bivalente que está ligados átomos de carbono C^3 ou C^4 respectivamente e, junto com o átomo de nitrogênio ou oxigênio de ligação formam um anel carbocíclico de 6 a 16 membros; ou R_{10} e R_{11} junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel carbocíclico de 4 a 8 membros; R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; halogênio; $NR_{12}R_{13}$; ou um radical da fórmula (1a₁); R_{12} e R_{13} independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; fenil- C_1 - C_4 alquila; ou um radical da fórmula (1a₂); V é -O-; ou - NR_{15} ; R_{14} , R_{15} , R_{16} e R_{17} independentemente um do outro são hidrogênio; ou C_1 - C_5 alquila; e Hal é um átomo de halogênio; e em que pelo menos um dentre R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 é hidrogênio. Os compostos são úteis para o tingimento de fibras contendo queratina com ou sem agentes redutores.



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

A presente invenção refere-se aos novos corantes de tiol, às composições dos mesmos, aos processos para sua preparação e seu uso para a tintura de material orgânico, tais como fibras de queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, especialmente fibras contendo queratina, algodão ou náilon, e preferivelmente cabelo, mais preferivelmente cabelo humano.

Sabe-se, por exemplo, a partir do WO 95/01772, que os corantes catiônicos podem ser usados para a tintura de material orgânico, por exemplo queratina, seda, celulose ou derivados de celulose, e também fibras sintéticas, por exemplo poliamidas. Os corantes catiônicos exibem tons muito brilhantes. Uma desvantagem é sua firmeza não ser satisfatória na lavagem.

O problema técnico é prover corantes que sejam distinguidos por uma tintura profunda que têm boas propriedades de firmeza com respeito à lavagem, leveza, aplicação de xampu e esfregação.

Dessa maneira, a presente invenção refere-se aos compostos de fórmula

(1) $Y_1-Z_1-X_1-S-S-X_2-Z_2-Y$, em que

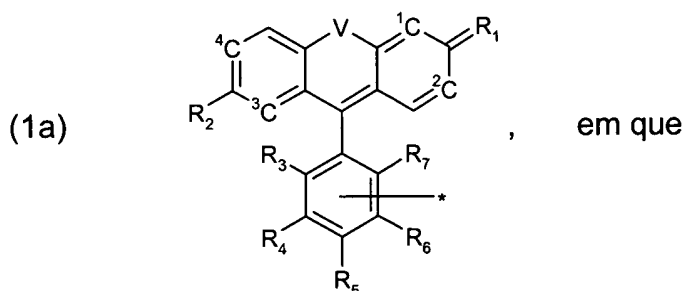
X_1 e X_2 independentemente um do outro são C_1-C_{30} alquilenos, que pode ser interrompido por $-NH$, $-O-$ ou $-S-$; C_2-C_{30} alquenileno; C_5-C_{30} cicloalquilenos; C_5-C_{30} arileno; ou C_5-C_{40} arileno- C_1-C_{30} alquilenos; ou combinações dos mesmos;

Z_1 e Z_2 independentemente um do outro são $-C(O)-$; $-C(O)O-$;

$-OCO-$; $-NR_{16}-$; $(R_{16})NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; $*-\overset{\overset{R_{16}}{|}}{\underset{\underset{R_{17}}{|}}{N}^+}-*$; $C(O)-N-R_{16}$; ou

$-S(O)_2-$;

Y_1 e Y_2 , independentemente um do outros são o resíduo de um corante orgânico que corresponde à fórmula



R_1 é $N^+R_8R_9$;

R_8 e/ou R_9 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; ou

R_8 e/ou R_9 são um radical de C_3 - C_6 alquilenos bivalentes que é ligado aos átomos de carbono C^1 ou C^2 respectivamente e, junto com o átomo de nitrogênio de ligação, formam um anel carbocíclico de 6 a 16 elementos;

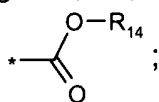
R_2 é $NR_{10}R_{11}$; ou OR_{10} ;

R_{10} e R_{11} , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; ou

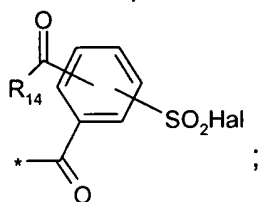
R_{10} e/ou R_{11} são um radical de C_3 - C_6 alquilenos bivalentes que é ligado aos átomos de carbono C^3 ou C^4 respectivamente e, junto com o átomo de nitrogênio ou átomo de oxigênio formam um anel carbocíclico de 6 a 16 elementos; ou

R_{10} e R_{11} junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel carbocíclico de 4 a 8 elementos;

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; halogênio; $NR_{12}R_{13}$; ou um radical de fórmula (1a₁)



R_{12} e R_{13} independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; fenil- C_1 - C_4 alquila; ou um radical de fórmula (1a₂)



V é $-O-$; ou $-NR_{15}$;

R_{14} , R_{15} , R_{16} e R_{17} independentemente um do outro são hidrogênio; ou C_1 - C_5 alquila; e

Hal é um átomo de halogênio; e em que pelo menos um de R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 é hidrogênio.

5 C_1 - C_{30} alquila é por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2'-dimetilpropila, ciclopentila, ciclo-hexila, n-hexila, n-octila, 1,1',3,3'-tetrametilbutila ou 2-etil-hexila, nonila, decila, dodecila, undecila ou eicosila.

10 C_1 - C_{30} alquileno é por exemplo metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, terc-butileno, n-pentileno, 2-pentileno, 3-pentileno ou 2,2'-dimetilpropileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilbutileno, 2-etil-hexileno, nonileno, decileno, undecileno, dodecileno ou eicosileno.

15 Alquileno pode ser um cadeia linear, ramificada ou, a partir de C_5 alquila para cima, monocíclica ou policíclica, e pode ser interrompida por heteroátomos, tais como O, S, $-CO-$, NR_aR_b , $-OCO-$, $-CO(OR_a)-$, $-CONR_a-$, $-(R_a)NC(O)-$; por exemplo C_1 - C_{10} alquileno pode ser um resíduo tal como:
 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2-$,
 $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2CH_2-CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2CH_2-CH(N(CH_3)_2)-CH_2-$
20 CH_2- , $CH_2-NH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-NCH_3-CH_2CH_2-$,
 $-CO-CH_2-$, $-CH_2CO-$, $-CH_2CH_2-NHCO-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-CONH-CH_3-$
 CH_2CH_2- , $-CH_2CH_2-NCH_3CO-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-CONCH_3-CH_3-CH_2CH_2-$,
 $-CH_2-NHCO-CH_2CH_2-$, ou $-CH_2CH_2-NHCO-CH_2-$, $-CH_2CH_2-CONH-CH_2-$ ou
25 $-CH_2-CONH-CH_2CH_2-$, em que R_a e R_b , independentemente um do outro são hidrogênio; ou C_1 - C_5 alquila.

C_5 - C_{10} cicloalquileno é por exemplo ciclopentileno, ciclo-hexileno, ciclo-heptileno, ciclo-octileno, ciclononileno ou ciclodecileno.

C_5 - C_{10} arileno é por exemplo fenileno ou naftileno.

Aril-alquileno é por exemplo C_5 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquileno.

30 Alquil-arileno é por exemplo C_1 - C_{10} alquil- C_5 - C_{10} arileno.

Preferivelmente, na fórmula (1)

Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são um radical de fór-

mula (1a), em que

R_1 é $N^+R_8R_9$;

R_8 e/ou R_9 independentemente um do outro são hidrogênio;

C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; e

5 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e V são definidos como na fórmula (1).

Compostos adicionais preferidos de fórmula (1) são aqueles, em que

Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são um radical de fórmula (1a), em que

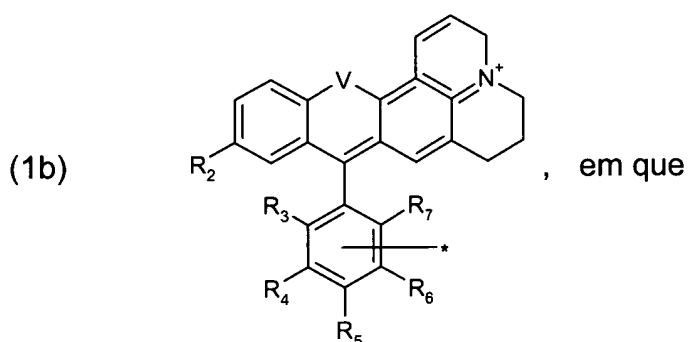
10 R_2 é $NR_{10}R_{11}$; ou OR_{10} ;

R_{10} e R_{11} , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; e

R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e V são definidos como na fórmula (1).

Compostos mais preferidos de fórmula (1) são aqueles, em que

15 Y_1 e Y_2 correspondem à fórmula



R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e V são definidos como na fórmula (1); e mais preferivelmente aqueles compostos de fórmula (1), em que

R_2 é $NR_{10}R_{11}$; ou OR_{10} ;

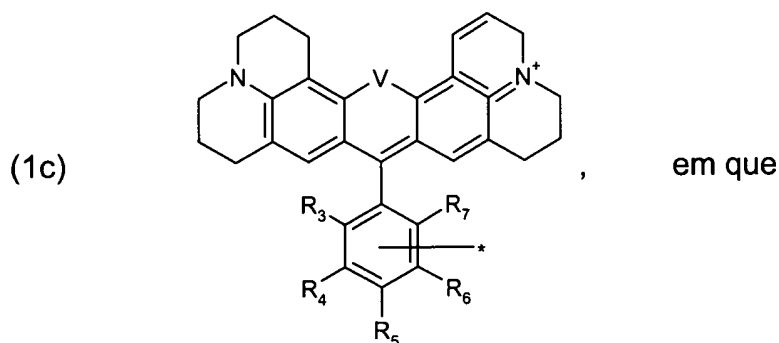
R_{10} e R_{11} , independentemente um do outro são hidrogênio;

20 C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; e

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e V são definidos como na fórmula (1).

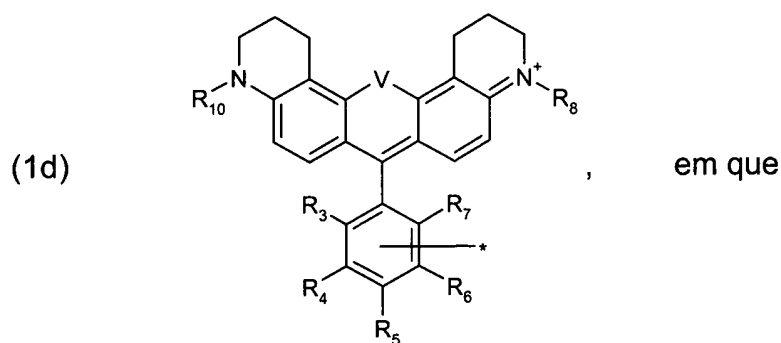
Além disso, compostos de fórmula (1) são preferidos, em que

Y_1 e Y_2 correspondem à fórmula



R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e V são definidos como na fórmula (1); ou compostos de fórmula (1), em que

Y_1 corresponde à fórmula



R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} e V são definidos como na fórmula (1).

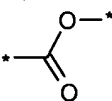
5

Além do mais, compostos de fórmula (1) preferidos, são os que

X_1 e X_2 independentemente um do outro são C_1 - C_5 alquilenos.

Preferidos são também os compostos de fórmula (1), em que

Z_1 e Z_2 independentemente um do outro são um radical bivalente

de fórmula  , em que

10

o asterisco (*) é ligado a Y e o asterisco (**) é ligado a X_1 ou X_2 respectivamente.

Mais preferidos são compostos de fórmula (1), em que

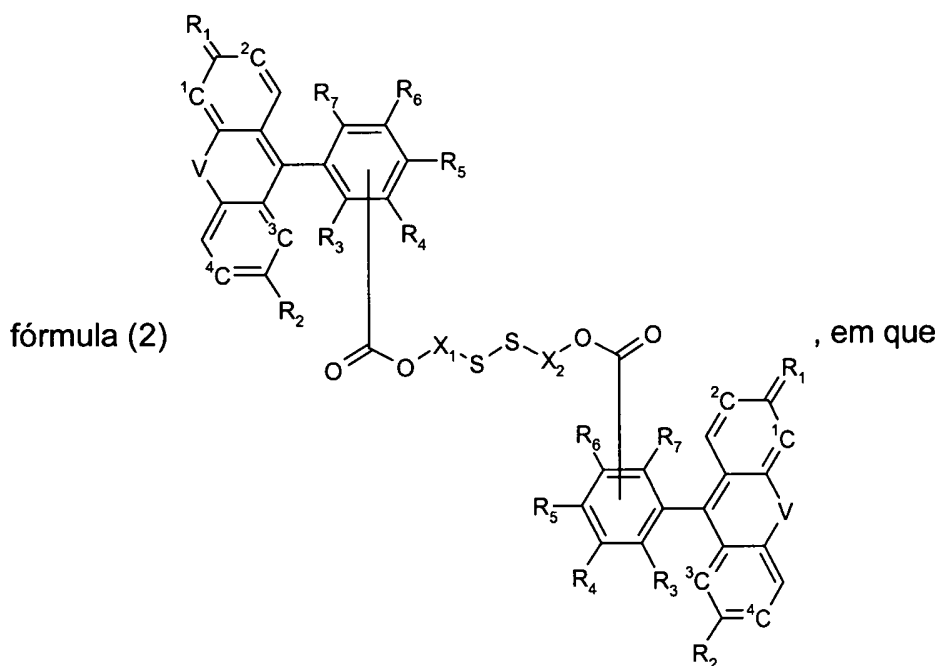
X_1 tem o mesmo significado que X_2 ;

Y_1 tem o mesmo significado que Y_2 , e

15

Z_1 tem o mesmo significado que Z_2 .

Compostos muito mais preferidos da presente invenção correspondem à



R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , X_1 , X_2 e V são definidos como na fórmula (1).

Os corantes de fórmula um podem também existir como hidratos ou solventes.

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

Em geral, o processo compreende a esterificação dos ácidos de molécula de xanteno pré-formados com o grupo tio contendo álcool.

A reação é geralmente iniciada pelo contato, por exemplo misturando junto os compostos de partida ou por adição em gotas de um composto de partida no outro.

Habitualmente, a temperatura está na faixa de 250 a 400 K, preferivelmente na faixa de 270 a 300K durante a mistura dos compostos de partida.

15 O tempo de reação geralmente depende da reatividade dos compostos de partida, da temperatura de reação selecionada e da conversão desejada. O tempo de reação é usualmente na faixa de 3 horas a 3 dias.

A pressão da reação selecionada é geralmente na faixa de 50 kPa a 3 MPa, especialmente de 100 kPa a 1 MPa, e mais especialmente pressão atmosférica.

Preferivelmente a reação é realizada na presença de um catalisador.

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

Preferidos são os catalisadores de ácido, ácidos HA e Lewis como Ag^+ ou catalisadores de base como bases de nitrogênio terciário.

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

Os solventes preferidos são alcoóis como metanol, etanol, propanol, 2-propanol ou butanol; nitrilas como acetonitrila ou propionitrila; amidas como dimetilformamida, dimetilacetamida ou N-metilpirrolidona; hidrocarbonetos halogenados como clorofórmio, cloreto de metileno, tricloroetileno ou clorobenzeno; ou outros solventes como dimetilsulfóxido ou água ou misturas dos solventes mencionados.

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

Habitualmente, a elaboração começa por diminuir a temperatura da mistura de reação na faixa de 350 a 273 K, especialmente na faixa de 320 a 273 K.

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

Em geral, o produto da reação é filtrado e subsequentemente seco.

A filtração é normalmente realizada em equipamento de filtração padrão, por exemplo funis de Büchner, prensas de filtro, filtros de sucção pressurizada, preferivelmente *in vacuo*.

A temperatura para a secagem depende da pressão aplicada. A secagem é geralmente realizada *in vacuo* a 5000-20000 Pa (50-200 mbar).

A secagem é usualmente realizada a uma temperatura na faixa

de 313 a 363 K, especialmente de 323 a 353 K, e mais especialmente na faixa de 328 a 348 K.

Vantajosamente o produto é purificado por recristalização após isolamento.

5 Os corantes de fórmula (1) de acordo com a invenção são apropriados para tingir materiais orgânicos, tais como fibras contendo queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, algodão ou náilon, e preferivelmente cabelo humano. As tinturas obtidas são distinguidas por sua intensidade de tom e suas boas propriedades de firmeza por exemplo para lavagem, firmeza na luz, aplicação de xampu e esfregação. As estabilidades, em particular a estabilidade de armazenamento dos corantes e os corantes em formulações de acordo com a invenção são excelentes.

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

- 15
- agentes corantes temporários
 - agentes corantes semipermanentes, e
 - agentes corantes permanentes.

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

20 Dessa forma, os corantes de fórmula (1) da presente invenção podem ser combinados com corantes da mesma ou de outras classes de corantes, especialmente com corantes diretos, corantes de oxidação; combinações de precursores de corantes de um composto de acoplamento como também um composto diazotizado, ou um composto diazotizado capeado; 25 e/ou corantes reativos catiônicos.

Os corantes diretos são de origem natural ou podem ser preparados sinteticamente. Eles são não-carregados, catiônicos ou aniônicos, tais como os corantes de ácido.

30 Os corantes de fórmula (1) podem ser usados em combinação com pelo menos um corante direto único diferente a partir de corantes de fórmula (1).

Corantes diretos não exigem qualquer adição de um agente oxi-

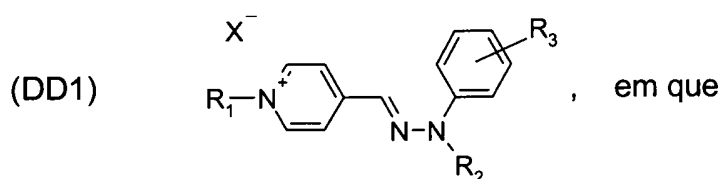
dante para desenvolver seu efeito corante. Dessa forma, os resultados da tintura são menos permanentes do que aqueles obtidos com composições de corantes permanentes. Corantes diretos são portanto preferivelmente usados para tinturas de cabelo semipermanentes.

- 5 Exemplos de corantes diretos estão descritos em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, e em "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por The European Commission, podendo ser obtido 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 único corante de fórmula (1), especialmente para tintura semi permanente, são: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 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-3il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanilina, 3-metilamino-4-nitrofenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilenoamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetra-hidroquinoxalina, hidrocloreto 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 de hidroxiantrilaminopropilmetil morfolino, 4-nitrofenil-aminoetiluréia, 6-nitro-p-toluidina, Ácido Azul 62, Ácido Azul 9, Ácido Vermelho 35, Ácido Vermelho 87 (Eosin), Ácido Violeta 43, Ácido Amarelo 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 Firme FCF, HC Azul 2, HC Azul 7, HC Azul 8, HC Azul 12, HC Laranja 1, HC Laranja 2, HC Vermelho 1, HC Vermelho 10-11, HC Vermelho 13, HC Red 16, HC Vermelho 3, HC Vermelho BN, HC

Vermelho 7, HC Violeta 1, HC Violeta 2, HC Amarelo 2, HC Amarelo 5, HC Amarelo 5, HC Amarelo 6, HC Amarelo 7, HC Amarelo 9, HC Amarelo 12, HC Vermelho 8, hidroxietil-2-nitro-p-toluidina, N,N-Bis-(2-Hidroxietil)-2-nitro-p-fenilenodiamina, HC Violeta BS, Ácido Picrâmico, Solvente Verde 7.

- 5 Além disso, os corantes de fórmula (1) podem ser combinados com pelo menos um corante azo catiônico, por exemplo os compostos descritos em GB-A-2 319 776 como também os corantes de oxazina descritos em DE-A-299 12 327 e misturas dos mesmos com os outros corantes diretos mencionados a esse respeito, e ainda mais preferido com corantes catiônicos tais como Amarelo Básico 87, Laranja Básico 31 ou Vermelho Básico 51, ou com corantes catiônicos como descrito em WO 01/66646, especialmente o exemplo 4, ou com corantes catiônicos como descrito em WO 02/31056, especialmente o exemplo 6 (composto de fórmula 106); ou o corante catiônico de fórmula (3) como descrito em EP-A-714,954, ou com um corante catiônico amarelo de fórmula



R₁ e R₂ são cada um independentemente do outro uma C₁-C₈ alquila; ou uma benzila não-substituída ou substituída;

R₃ é hidrogênio; C₁-C₈alquila; C₁-C₈alcóxi; cianida; ou halida; preferivelmente hidrogênio; e

- 20 X⁻ é um ânion; e preferivelmente 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 25 em que

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

Além disso, corantes nitroanilina e antraquinona catiônicos são úteis para uma combinação com um corante de fórmula (1), por exemplo os

corantes como descrito nas especificações de patente a seguir: US-5 298 029, especialmente na col 2, l. 33 até col 5, l. 38; US-5 360 930, especialmente na col 2, l. 38 até col 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente na col 2, l. 30 até col 5, l. 38; US-5 256 823, especialmente na col 4, l. 23 até col 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente na col 4, l. 24 até col 5, l. 16; EP-A-818 193, especialmente na p. 2, l. 40 até p. 3, l. 26; US-5 486 629, especialmente na col 2, l. 34 até col 5, l. 29; e EP-A-758 547, especialmente na p. 7, l. 48 até p. 8, l. 19.

Os corantes de fórmula (1) podem também ser combinados com ácidos corantes, por exemplo os corantes que são conhecidos a partir dos nomes internacionais (índice de Cores), ou marcas registradas.

Corantes de ácido 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 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 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 Laranja Nº 205.

Esses corantes de ácido podem ser usados ou como um componente único ou em qualquer combinação do mesmo.

As composições de corante para cabelo que compreendem um corante de ácido são conhecidas. Elas são descritas por exemplo em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc.,

New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente nas páginas 253 e 254.

Composições de corantes para cabelo que compreendem um corante de ácido têm um pH de 2-6, preferivelmente 2-5, mais preferivelmente 2,5-4,0.

Os corantes de fórmula (1) de acordo com a presente invenção podem também prontamente ser usados em combinação com os corantes de ácido e/ou adjuvantes, por exemplo

- corantes de ácido e um carbonato de alquilenos, como descrito na patente U.S. 6.248.314, especialmente nos exemplos 1 e 2;

- composições de corantes de ácido para cabelo compreendendo vários tipos de solventes orgânicos representados por álcool benzila como um solvente penetrante têm boa penetrabilidade no cabelo, como descrito nos Pedidos de Patentes Japoneses Abertos à Inspeção Pública Nºs 210023/1986 e 101841/1995;

- composições de corantes de ácido para cabelo com um polímero solúvel na água ou os similares para evitar o enfraquecimento da cor do corante do cabelo, como descrito por exemplo nos Pedidos de Patentes Japoneses Abertos à Inspeção Pública Nºs 87450/1998, 255540/1997 e 245348/1996;

- composições de corantes de ácido para cabelo com um polímero solúvel na água de álcoois aromáticos, carbonatos de alquilenos inferior, ou os similares como descrito Pedido de Patente Japonês Aberto à Inspeção Pública Nº 53970/1998 e Invenção de Patente Japonesa Nº 23911/1973.

Os corantes de fórmula (1) podem também ser combinados com corantes não-carregados, por exemplo selecionada a partir do grupo das nitroanilinas, nitrofenilenediaminas, nitroaminofenóis, antraquinonas, indofenóis, fenazinas, fenotiazinas, bispirazolonas, derivados de aza bispirazol e metinas.

Além disso, os corantes de fórmula (1) podem também ser usados na combinação com sistemas de corante de oxidação.

Corantes de oxidação, que, no estado inicial, não são corantes

mas precursores de corantes são classificados de acordo com suas propriedades químicas em compostos desenvolvedores e acopladores.

Corantes de oxidação apropriados são descritos por exemplo em

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

- 5 - "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, nas páginas 264 - 267 (corantes de oxidação);

- Compostos desenvolvedores preferidos são por exemplo aminas aromáticas primárias, que são substituídas na posição para- ou orto- por um
10 resíduo de hidróxi- ou amino com substituído ou não-substituído, ou derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-amino-pirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraminopirimidina, ou aldeídos não-saturados como descrito em DE 19 717 224, especialmente nas páginas 2, l. 50 até l. 66 e nas páginas 3 l. 8 até l. 12, ou compostos desenvolvedores catiônicos
15 descritos em WO 00/43367, especialmente em p., 2 l. 27 até p. 8, l. 24, em particular em p. 9, l. 22 até p. 11, l. 6.

- Além do mais, compostos desenvolvedores em sua forma de sal de adição de ácido fisiológico compatível, tais como cloridrato ou sulfato podem ser usados. Compostos desenvolvedores, que têm radicais de OH aromático são também apropriados em sua forma de sal junto com uma base,
20 tal como metalfenolatos de álcali.

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

- Compostos desenvolvedores mais preferidos são p-fenilenodiamina, p-toluilendiamina, p-, m- o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilenodiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol, hidroxietil-3,4-metilenodioxianilina, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenzeno, 2,6-dimetóxi-3,5-diamino-piridina, cloridrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxietil-p-fenilenodiamina), sulfato de hidroxietil-p-fenilenodiamina, 4-amino-3-metilfenol,
25 sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1 h-pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-clorocresol, 2,4,5,6-tetraminopirimidina, 2-hidróxi-4,5,6-triaminopirimidina ou sul-
- 30

fato de 4-hidróxi-2,5,6-triaminopirimidina.

Compostos acopladores preferidos são os derivados de m-fenilenodiamina, naftol, resorcina e derivados de resorcina, derivados de pirazolo-na e derivados de m-aminofenol, e mais preferivelmente os compostos de
5 acoplamento descritos em DE 19959479, p.1, l. 33 até p. 3, l. 11.

Os corantes de fórmula (1) podem também ser usados junto com aldeídos não-saturados como descrito em DE 19 717 224 (p. 2, l. 50 até l. 66 e em p. 3 l. 8 até l. 12) que podem ser usados como corantes diretos ou, alternativamente junto com precursores de corantes de oxidação.

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

- A combinação de desenvolvedor/-ligador 2,4,5,6-tetraminopirimidina e 2-metilresorcina para a avaliação de tons vermelhos;
- p-toluenodiamina e 4-amino-2-hidroxitolueno para a avaliação
15 de tons azul-violeta;
- p-toluenodiamina e 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para a avaliação de tons azuis;
- p-toluenodiamina e 2,4-diamino-fenoxietinol para a avaliação de tons azuis;
- 20 - metil-4-aminofenol e 4-amino-2-hidroxitolueno para a avaliação de tons laranja;
- p-toluenodiamina e resorcina para a avaliação de tons verde-marrom;
- p-toluenodiamina e 1-naftol para a avaliação de tons azul-
25 violeta, ou
- p-toluenodiamina e 2-metilresorcina para a avaliação de tons marrom-ouro.

Além do mais, compostos auto-oxidáveis podem 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, que têm um potencial de redução muito baixo serão portanto oxidados quando expostos ao ar. As tinturas ob-

tidas com esses compostos são muito estáveis e resistentes ao xampu.

Compostos auto-oxidáveis são por exemplo benzeno, indol, ou indolina, especialmente 5,6-di-hidróxi-indol ou derivados de 5,6-di-hidróxi-indolina como descrito em WO 99/20234, especialmente em p. 26, l. 10 até
5 p. 28, l. 15, ou em WO 00/28957 na p. 2, terceiro parágrafo.

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

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

Os corantes de fórmula (1) podem também ser usados em combinação com corantes de ocorrência natural, tais como hena vermelha, hena neutra, hena preta, floração de camomila, sândalo, chá preto, casca de Rhamnus frangula, salva, campeche silvestre, garança silvestre, cato, *sedre*
20 e raiz de alcana. Tais tinturas são descritas, por exemplo, em EP-A-404 868, especialmente nas páginas 3, l. 55 até 4, l. 9.

Além disso, os corantes de fórmula (1) podem também ser usados em combinação com compostos diazotizados cobertos.

Compostos diazotizados apropriados são por exemplo os compostos de fórmulas (1) - (4) em WO 2004/019897 (páginas ligadas 1 e 2) e os componentes acopladores solúveis em água correspondentes (I) - (IV) como descrito na mesma referência.
25

Corantes adicionalmente preferidos ou combinação de corantes que são úteis para a combinação com um corante de fórmula (1) de acordo com a presente invenção são descritos em
30

(DC-01): WO 95/01772, em que misturas de pelo menos dois corantes catiônicos são descritas, especialmente na página 2, l. 7 até 4, l. 1,

preferivelmente p. 4, l. 35 até p. 8, l. 21; formulações p. 11, último parágrafo - p. 28, l. 19;

(DC-02): US 6,843,256, em que os corantes catiônicos são descritos, especialmente os compostos de fórmulas (1), (2), (3) e (4) (col. 1, l. 27 - col. 3, l. 20, e preferivelmente os compostos como preparados nos exemplos 1 a 4 (col. 10, l. 42 a col. 13, l. 37; formulações col. 13, l. 38 até col. 15, l. 8;

(DC-03): EP 970 685, em que os corantes diretos são descritos, especialmente nas p. 2, l. 44 até p. 9, l. 56 e preferivelmente nas páginas 9, l. 58 até 48, l. 12; processos para tintura feita de fibras contendo queratina especialmente nas páginas 50, l. 15 até 43; formulações nas páginas 50, l. 46 até 51, l. 40;

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

(DC-05): US 6,368,360, em que corantes diretos (col. 4, l. 1 a col. 6, l. 31) e agentes oxidantes (col. 6, l. 37 -39) são descritos; formulações col. 7, l. 47 até col. 9, l. 4;

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

(DC-07): EP 998,908, em que as tinturas de oxidação compreendendo um corante catiônico direto e pirazol-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 - p. 4, l. 1) são descritas; formulações de corantes p. 47, l. 25 a p. 50, l. 29;

(DC-08): FR-2788432, em que combinações de corantes catiônicos com Arianors são descritas, especialmente nas páginas 53, l. 1 a 63, l. 23, mais especialmente p. 51 a 52, mais especialmente Marrom Básico 17, Marrom 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; formulações de tinturas nas páginas 53, l. 1 até 63, l. 23;

(DC-09): DE-A-19 713 698, em que as combinações de corantes

diretos e fixadores de ondas permanentes compreendem um agente de oxidação, um corante de oxidação e um corante direto são descritos; especialmente nas páginas 4, l. 65 até 5, l. 59;

(DC-10): EP 850 638, em que compostos de desenvolvimento e agentes oxidantes são descritos; especialmente nas páginas 2, l. 27 a 7, l. 46 e preferivelmente p. 7, l. 20 a p. 9, l. 26; formulações de tinturas nas p. 2, l. 3-12 e l. 30 a p. 14, e p. 28, l. 35 - p. 30, l. 20; preferivelmente 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 coberto de pó orgânico e/ou um excipiente coberto de pó mineral, e uma composição (C) contendo um ou mais agentes oxidantes são descritos; formulações col. 8, l. 60 - col. 9, l. 56;

(DC-12): US 6,228,129, em que uma composição pronta para uso compreendendo pelo menos uma base de oxidação, pelo menos um corante direto catiônico e pelo menos uma enzima do tipo de oxidoreductase de 2-eléctrons na presença de pelo menos um doador para a dita enzima são descritos; especialmente col. 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulações de tintura nas col. 2, l. 16 até col. 25, l. 55, um aparelho de tintura de compartimentos é descrito nas colunas 26, l. 13 - 24;

(DC-13): WO 99/20235, em que composições de pelo menos um corante catiônico e pelo menos um corante de benzeno nitrado com corantes catiônicos diretos e corantes diretos de nitro benzeno são descritos; nas p. 2, l. 1 a p. 7, l. 9, e p. 39, l. 1 e p. 40 l. 11, preferivelmente p. 8, l. 12 e p. 25 l. 6, p. 26, l. 7 e 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 nas p. 36, l. 1 a p. 37;

(DC-14): WO 99/20234, em que composições compreendendo pelo menos um corante catiônico direto e pelo menos corante auto-oxidável, especialmente benzeno, indol e derivados de indolina são descritos, preferivelmente corantes diretos nas p. 2, l. 19 a p. 26, l. 4, e corantes auto-

oxidáveis como descrito especialmente nas p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15; formulações de tinturas especialmente nas p. 34, l. 5 a p. 35, li 18;

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

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

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

(DC-18): DE 197 172 24, em que agentes de tintura compreendendo aldeídos e compostos acopladores não-saturados e compostos dos grupos amino primário e secundário, compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, aminoácidos, oligopeptídeos, compostos de hidróxi aromático, e/ou pelo menos um composto de CH-ativo e são descritos p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; formulações de tinturas p. 8, l. 25 - p. 9, l. 61.

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

A presente invenção também refere-se às formulações que são usadas para a tintura de materiais orgânicos, preferivelmente fibras contem-

do queratina, e mais preferivelmente cabelo humano, compreendendo pelo menos um corante de fórmula (1).

Preferivelmente os corantes de fórmula (1) são incorporados na composição para tratar o material orgânico, preferivelmente para tinturas nas
5 quantidades de 0,001 - 5% em peso (aqui a seguir indicadas meramente por "%"), particularmente 0,005 - 4%, mais particularmente 0,2 - 3%, com base no peso total da composição.

As formulações podem ser aplicadas sobre fibra contendo queratina, preferivelmente no cabelo humano em formas de técnicas diferentes.

10 As formas técnicas de formulações são por exemplo uma solução, especialmente uma solução alcoólica aquosa ou aquosa submetida a espessamento, um creme, espuma, xampu, pó, gel, ou emulsão.

De um modo geral, as composições de tinturas são aplicadas para a fibra que contém queratina em uma quantidade de 50 a 100 g.

15 Formas preferidas de formulações são as composições prontas para uso ou dispositivos de tintura multicompartimentados ou kits ou qualquer um dos sistemas de embalagem multicompartimentada com compartimentos como descrito por exemplo em US 6.190.421, colunas 2, l. 16 a 31.

O valor do pH das composições de tinturas prontas para uso é
20 usualmente de 2 a 11, preferivelmente de 5 a 10.

Preferivelmente as composições de tinturas, que não são estáveis para redução, são preparadas com composições livres de agente de oxidação logo antes do processo de tintura.

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

Formulações de pó são preferivelmente usadas no caso de problemas de estabilidade e/ou solubilidade como por exemplo descrito 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.
30 59.

Formulações de cosméticos para os cuidados com o cabelo são preparações para tratamento do cabelo, por exemplo preparações para la-

vagem do cabelo na forma de xampús e condicionadores, preparações para cuidados com o cabelo, por exemplo preparações de pré-tratamento ou produtos para deixar tais como sprays, cremes, géis, loções, musses e óleos, tônicos para o cabelo, cremes para penteados, géis para pentedos, pomadas, enxágue de cabelo, pacotes de tratamento, tratamentos intensivos do cabelo, preparações para estruturação do cabelo, por exemplo preparações para ondulação do cabelo preparações para ondas permanentes (onda quente, onda suave, onda fria), preparações para alisamento do cabelo, preparações líquidas para fixação do cabelo, espumas para cabelo, sprays para cabelo, preparações para descolorir, por exemplo soluções de peróxido de hidrogênio, xampús para dar brilho, cremes para descolorir, pós para descolorir, pastas ou óleos para descolorir, tinturas de cabelo temporárias, semi-permanentes ou permanentes, preparações contendo corantes auto-oxidantes, ou tinturas de cabelo naturais, tais como hena ou camomila.

Para uso em cabelo humano, as composições de tinturas da presente invenção podem usualmente ser incorporadas em um veículo de cosmético aquoso. Veículos de cosmético aquosos apropriados incluem, por exemplo W/O, O/W, O/W/O, W/O/W ou emulsões de PIT e todos os tipos de microemulsões, cremes, sprays, emulsões, géis, pós e também soluções de para fazer espuma contendo tensoativos, por exemplo xampús ou outras preparações, que são apropriadas para uso em fibras contendo queratina. Tais formas de uso são descritas com detalhes em Research Disclosure 42448 (agosto de 1999). Se necessário, é também possível incorporar as composições de tinturas em veículos de anidro, como descrito, por exemplo, em US-3 369 970, especialmente nas colunas 1, l. 70 a 3, l. 55. As composições de tinturas acordo com a invenção são também excelentemente apropriadas para o método de tintura descrito em DE-A-3 829 870 usando um pente para tintura ou uma escova para tintura.

Os constituintes do veículo aquoso estão presentes nas composições de tintura da presente invenção nas quantidades costumeiras, por exemplo emulsificadores podem estar presentes nas composições de tintura em concentrações a partir de 0,5 até 30% em peso e agentes espessantes

em concentrações a partir de 0,1 até 25% em peso da composição de tintura total.

Veículos adicionais para composições de tinturas são por exemplo descritos em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, páginas 248-250, especialmente na página 243, l. 1 até a página 244, l. 12.

Um xampu tem, por exemplo, a composição a seguir:

- 0,01 a 5% em peso de um a corante de fórmula (1);
- 10 8% em peso de laurilcitrato sulfossuccinato de PEG-5 de dissódio, Laureth sulfato de sódio;
- 20% em peso de cocoanfoacetato de sódio;
- 0,5% em peso de metóxi aminopropil de dimeticona de PEG/PPG-7/3;
- 15 0,3% em peso de cloreto de hidroxipropil guar hidroxipropitrimônio;
- 2,5% em peso de palmato de glicerila de PEG-200 hidrogenado; cocoato de glicerila PEG-7;
- 0,5% em peso de distearato de PEG-150;
- 20 2,2 % em peso de ácido cítrico;
- perfume, conservantes; e
- água ad 100%.

Os corantes de fórmula (1) podem ser armazenados em um líquido para preparação do tipo pasta (aquoso ou não-aquoso) ou na forma de um pó seco.

Quando os corantes e adjuvantes são armazenados juntos em uma preparação líquida, a preparação deverá ser substancialmente anidra a fim de reduzir a reação dos compostos.

As composições de tinturas de acordo com a invenção podem compreender quaisquer ingredientes ativos, aditivos ou adjuvantes conhecidos para tais preparações, como tensoativos, solventes, bases, ácidos, perfumes, adjuvantes poliméricos, agentes de espessamento e estabilizantes

leves.

Os adjuvantes a seguir são preferivelmente usados nas composições de tinturas para cabelo da presente invenção:

- polímeros não-iônicos, por exemplo copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinila, copolímeros de polivinilpirrolidona e/acetato de vinila e polissiloxanos;
- polímeros catiônicos, tais como éteres de celulose quaternizada, polissiloxanos tendo grupos quaternários, polímeros de cloreto de dimetildialilamônio, copolímeros de cloreto de dimetildialilamônio e ácido acrílico, como comercialmente disponível sob o nome Merquat® 280 e o uso dos mesmos na tintura de cabelo como 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, copolímeros de dietil-sulfato-quaternizado de metacrilato de dimetilaminoetila/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloreto de imidazolinio;
- polivinil álcool quaternizado;
- polímeros zwitteriônico e anfotéricos, tais como compolímeros de 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 metil vinil éter/anidrido maleico e terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etila/N-terc-butil acrilamida;
- agentes de espessamento tais como ágar, goma guar, alginatos, goma de xantano, goma arábica, goma karaia, farinha de alfarroba, gomas de linhaça, dextranos, derivados de celulose, por exemplo metil celulose, celulose de hidroxialquila e celulose de carboximetila, frações e derivados de amido, tais como amilose, amilopectina e dextrinas, argila, por exemplo bentonita ou hidrocoloides totalmente sintéticos tais como, por exemplo,

álcool de polivinila;

- agentes de estruturação, tais como glicose e ácido maleico;
- compostos condicionadores de cabelo, tais como fosfolipídeos, 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;
- hidrolisatos de proteína, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína do leite, proteína de soja, hidrolisatos de proteína de trigo, produtos de condensação dos mesmos com ácidos graxos e também hidrolisatos de proteína quaternizados;
- óleos com perfume, dimetil isosorbitol e ciclodextrinas,
- solubilizadores, tais como etanol, isopropanol, etileno glicol, propileno glicol, glicerol e dietileno glicol,
- ingredientes ativos anticaspa, tais como piroctonas, olaminas e Omadina de zinco,
- substâncias para ajustar o valor do pH;
- pantenol, ácido pantotênico, alantoin, ácidos pirrolidonacarboxílicos e sais dos mesmos, extratos de plantas e vitaminas;
- colesterol;
- estabilizadores leves e absoventes UV como listados na Tabela abaixo:

<u>Tabela 1: Absorventes de UV que podem ser usados em composições de tinturas da presente invenção</u>		
<u>Nº</u>	<u>Nome Químico</u>	<u>CAS Nº</u>
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'-di-hidróxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4

Tabela 1: Absorventes de UV que podem ser usados em composições de tinturas da presente invenção

Nº	Nome Químico	CAS Nº
8	2,2'-Di-hidróxi-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-hexila	5466-77-3
17	Salicilato de 2- etil-hexila	118-60-5
18	Ácido benzoico, 4,4',4''-(1, 3,5- triazina-2,4,6-tri-iltri-imino)tris-tris(2-etil-hexil)éster; 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-etil-hexil-1'-óxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0
19	Ácido benzoico, 4-amino-, etil éster, polímero com oxirano	113010-52-9
20	2-Propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobipentil[2.2.1]hept-2-ilideno)metil]fenil]metil]-, homopolímero	147897-12-9
21	Salicilato de trietanolamina	2174-16-5
22	2,2'-Metileno-bis-[6-(2 h-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 (Tinosorb S)	187393-00-6
24	Ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[(1,1-dimetiletil)amino] carbonil]fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-di-il]di-imino]bis-, bis(2-etil-hexil)éster	154702-15-5
25	Fenol, 2-(2 h-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)óxi]dissiloxanil]propil]-	155633-54-8
26	Dimeticodietilbezalmalonato	207574-74-1
27	Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, hexil éster	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-(1 h-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	Ácido benzoico, 2-hidróxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metil éster	94134-93-7

Tabela 1: Absorventes de UV que podem ser usados em composições de tinturas da presente invenção

Nº	Nome Químico	CAS Nº
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-, etil éster	5232-99-5
35	Ácido antralínico, p-ment-3-il éster	134-09-8
36	1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetil-propil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etil-hexil)- ou Uvasorb K2A	288254-16-0
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 metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobipentil[2,2,1]hept-2-ilideno)metil]anilínio;	52793-97-2
40	Ácido 4- aminobenzoico	150-13-0
41	Ácido 2- fenil- 1 h- 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 1 h-Benzimidazol-4,6-dissulfônico, sal 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, dissódio	180898-37-7
44	Ácido benzenossulfônico, sal de 3-(2 h-benzotriazol-2-il)-4-hidróxi-5-(1-metilpropil)-, monossódio	92484-48-5
45	1-Dodecanaminio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil]N,N-dimetil-, sal com ácido 4-metilbenzenossulfônico (1:1)	156679-41-3
46	1-Propanaminio, cloreto de N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)amino]-,	177190-98-6
47	Ácido 1 h-Benzimidazol-4,6-dissulfônico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-	170864-82-1
48	1-Propanamínio, 3-[[3-[3-(2 h-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	Monossódio de sal de ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1 h-benzimidazol-4,6-dissulfônico ou dibenzimidazol tetrasulfonato de finila de dissódio ou Neoliopan AP	349580-12-7

O uso de absorventes podem proteger de forma eficaz o cabelo

natural e tingido dos raios perigosos do sol e aumentar a firmeza durante a lavagem do cabelo tingido.

Além disso, os absorventes de UV ou combinações a seguir podem ser usados nas composições de tinturas de acordo com a invenção:

- 5 - absorventes de UV de benzotriazol catiônico como por exemplo descrito em WO 01/36396 especialmente nas páginas 1, l. 20 até 2, l. 24, e preferidos nas páginas 3 a 5, e nas páginas 26 e 37;
 - benzotriazol catiônico de UV em combinação com antioxidantes como descrito em WO 01/36396, especialmente nas páginas 11, l. 14 a 18;
- 10 - absorventes de UV em combinação com antioxidantes como descrito na Patente US 5 922 310, especialmente nas colunas 2, l. 1 a 3;
 - absorventes de UV em combinação com antioxidantes como descrito na Patente US 4 786 493, especialmente nas colunas 1, 42 a 2, l. 7, e preferidos nas colunas 3, 43 a 5, l. 20;
- 15 - combinação de absorventes de UV como descrito na Patente US 5 830 441, especialmente nas colunas 4, l. 53 a 56;
 - combinação de absorventes de UV como descrito em WO 01/36396, especialmente nas páginas 11, l. 9 a 13; ou
 - derivados de triazina como descrito em WO 98/22447, especialmente nas páginas 1, l. 23 a 2, l. 4, e preferidos nas páginas 2, l. 11 a 3, l. 15 e mais preferidos nas páginas 6 a 7, e 12 a 16.
- 20 Preparações de cosméticos apropriados podem usualmente conter 0,05 a 40% em peso, preferivelmente de 0,1 a 20% em peso, com base no peso total da composição, de um ou mais absorventes de UV;
 - 25 - reguladores de consistência, tais como ésteres de açúcar, ésteres de poliol ou éteres de poliol alquila;
 - gorduras e ceras, tais como espermaceti, cera de abelha, cera montan, parafinas, álcoois graxos e ésteres de ácido graxo;
 - alcanolamidas graxas;
 - 30 - polietileno glicóis e polipropilenos glicóis tendo um peso molecular de 150 a 50 000, por exemplo tais como aqueles descritos em EP-A-801 942, especialmente nas páginas 3, l. 44 a 55,

- agentes de complexação, tais como EDTA, NTA e ácidos fosfônicos,
- substâncias de entumescimento e penetração, tais como polióis e éteres de poliol, como listado extensamente, por exemplo, em EP-A-962 219, especialmente nas páginas 27, l. 18 e 38, por exemplo glicerol, propileno glicol, propileno glicol monoetil éter, butil glicol, álcool benzílico, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidinas, uréias e também fosfatos primários, secundários e terciários, imidazóis, taninos, pirrol;
- opacificadores, tais como látex;
- agentes de perolização, tais como mono- e di-estearato de etileno glicol;
- propelentes, tais como misturas de propano-butano, N₂O, dimetil éter, CO₂ e ar;
- antioxidantes; preferivelmente os antioxidantes fenólicos e compostos de nitroxila impedidos descritos em ip.com (IPCOM N° 000033153D);
- polímeros contendo açúcar, como descrito em EP-A-970 687;
- sais de amônio quaternário, como descrito em WO 00/10517;
- agentes inibidores de bactéria, como preservativos que têm uma ação específica contra bactéria gram-positiva, tais como éter de 2,4,4'-triclouro-2'-hidroxidifenila, clorexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) ou TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Um grande número de substâncias aromáticas e óleos etereais também têm propriedades antimicrobianas. Exemplos típicos são os ingredientes ativos eugenol, mentol e timol em óleo de trevo, óleo de menta e óleo de tomilho. Um agente desodorizante natural de interesse é o terpeno álcool farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente em óleo de floração de limão. Monolaurato de glicerol tem também comprovado ser um agente bacteriostático. A quantidade de agentes inibidores de bactérias adicionais presentes é usualmente de 0,1 a 2% em peso, com base no conteúdo de sólidos das preparações;

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

Tensoativos apropriados são zwitteriônicos ou anfóteros, ou mais preferivelmente tensoativos aniônicos, não-iônicos e/ou catiônicos.

Tensoativos aniônicos apropriados na composição de tinturas de acordo com a presente invenção incluem todas as substâncias ativas de superfície aniônica que são apropriadas para uso no corpo humano. Tais substâncias são caracterizadas por um grupo aniônico que confere solubilidade na água, por exemplo um grupo carboxilato, sulfato, sulfonato ou fosfato, e um grupo alquila lipofílica tendo aproximadamente 10 a 22 átomos de carbono. Em adição, grupos glicol ou poliglicol éter, éster, grupos éter e amida e também grupos hidróxi podem estar presentes na molécula. A seguir encontram-se exemplos de tensoativos aniônicos apropriados, cada um na forma de sais de sódio, potássio ou amônio ou de sais mono-, di- ou tri- alcanolamônio tendo 2 ou 3 átomos de carbono no grupo álcool:

- ácidos graxos lineares tendo 10 a 22 átomos de carbono (sabões),

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

- sarcosídeos de acila tendo 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,

- taurídeos de acila tendo 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,

- isotionatos de acila tendo 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,

- ésteres mono- e dialquílicos sulfossuccínicos tendo 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e ésteres de monoalquilpolioxietílicos sulfossuccínicos tendo 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e de 1 a 6 grupos oxietila,

- sulfonatos de alcano linear tendo 12 a 18 átomos de carbono,

- sulfonatos de α -olefina linear tendo 12 a 18 átomos de carbono,

- metil ésteres de ácido α -sulfo graxo tendo 12 a 18 átomos de carbono,

- sulfatos de alquila e sulfatos de éter de poliglicol alquila de fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_{x'}-SO_3H$, em que R' é preferivelmente um grupo alquila linear tendo 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;

- hidroxialquilpolietileno sulfatado e/ou hidroxialquilenopropileno glicol éteres de acordo com DE-A-3 723 354, especialmente p. 4, l. 42 a 62,

- sulfonatos de ácidos graxos não-saturados tendo 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 alcoóis que são produtos de adição de aproximadamente 2 a 15 moléculas de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com alcoóis graxos tendo de 8 a 22 átomos de carbono, ou

- tensoativos aniônicos, como descrito em WO 00/10518, especialmente p. 45, l. 11 a p. 48, l. 3.

Tensoativos aniônicos preferidos são sulfatos de alquila, sulfatos de poliglicol éter e éter de ácidos carboxílicos tendo 10 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e até 12 grupos de glicol éter na molécula, e também especialmente sais de ácidos C_8 - C_{22} carboxílicos saturados e especialmente não-saturados, tais como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isosteárico e ácido palmítico.

Compostos de superfície ativa que carregam pelo menos um grupo amônio quaternário e pelo menos um grupo $-COO^-$ ou $-SO_3^-$ na molécula são tensoativos zwitteriônicos terminados. É dada preferência as assim chamadas betaínas, tais como os glicinatos de N-alquilN,N-dimetilamônio, por exemplo glicinato de cocoalquildimetilamônio, glicinatos de N-acilamino-propil-N,N-dimetilamônio, por exemplo glicinato de cocoacilaaminopropildimetilamônio, e 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxietilimidazolina tendo de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila ou acila e também glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetila. Um tensoativo zwitteriônico preferido é o derivado de ácido amida graxo conhecido pelo nome de CTFA cocoamido-

propil betaína.

Tensoativos anfólicos são compostos de superfície ativa que, em adição a um C₈-C₁₈-alquila ou grupo acila e contendo pelo menos um grupo amino livre e pelo menos um grupo -COOH ou -SO₃ h na molécula e

5 são capazes de formar sais internos. Os exemplos de tensoativos anfólicos apropriados incluem N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos e ácidos alquilaminoacéticos, cada um tendo aproximadamente

10 de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila. Tensoativos anfólicos aos quais é dada preferência são N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato e C₁₂-C₁₈acilsarcosina.

Tensoativos não-iônicos apropriados estão descritos em WO 00/10519, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Tensoativos não-iônicos

15 contêm como grupo hidrofílico, por exemplo, um grupo poliol, um grupo glicol éter polialquilenos ou uma combinação de grupos poliol e poliglicol éter. Tais compostos são, por exemplo:

- produtos de adição de 2 a 30 mols de óxido de etileno e/ou 0 a 5 mols de óxido de propileno com alcóis graxos lineares tendo 8 a 22 átomos

20 de carbono, com ácidos graxos tendo 12 a 22 átomos de carbono e com alquilfenóis tendo 8 a 15 átomos de carbono no grupo alquila,

- mono- e diésteres de ácido C₁₂-C₂₂ graxo de produtos de adição de 1 a 30 mols de óxido de etileno com glicerol,

- C₈-C₂₂alquil-mono- e -oligo-glicosídeos e análogos etoxilados

25 dos mesmos,

- produtos de adição de 5 a 60 mols de óxido de etileno com óleo de rícino e óleo de rícino hidrogenado,

- produtos de adição de óxido de etileno com ésteres de ácido graxo sorbitano,

30 - produtos de adição de óxido de etileno com alcanolamidas de ácido graxo.

Os tensoativos que são produtos de adição de óxido de etileno

e/ou propileno com alcoóis graxos ou derivados de tais produtos de adição podem tanto ser produtos que têm uma distribuição homóloga "normal" ou produtos que têm uma distribuição homóloga restrita. Distribuição homóloga "normal" são misturas de homólogos obtidos na reação de álcool graxo e óxido de alquilenos usando metais de álcali, hidróxidos de metal de álcali ou alcoolatos de metal de álcali como catalisadores. Distribuições homólogas restritas, por outro lado, são obtidas quando, por exemplo, hidrotalcitos, sais de metal de álcali de ácidos carboxílicos de éter, óxidos de metal de álcali, hidroxidos ou alcoolatos são usados como catalisadores.

O uso de produtos que têm distribuição homóloga restrita pode ser preferido.

Exemplos de tensoativos que podem ser usados nas composições de tinturas, de acordo com a invenção, são especialmente compostos de amônio quaternário. É dada preferência para os 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 distearildimetilamônio, cloreto de laurildimetilamônio, cloreto de laurildimetilbenzilamônio e cloreto de tricetilmetilamônio. Tensoativos catiônicos adicionais que podem ser usados de acordo com a invenção são hidrolisados de proteína quaternizada.

Também apropriados são os óleos de silicone catiônico, tal como, por exemplo, os produtos comercialmente disponíveis Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; uma trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning 929 emulsão (compreendendo um silicone de hidroxilamino modificado, 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, quatérnio-80), ou silicones, como descrito em WO 00/12057, especialmente p. 45, l. 9 a p. 55, l. 2.

Alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido graxo, tais como a estearilamidopropildimetilamina obtível sob o nome Tego Amid® 18 são alos preferidos como tensoativos nas presentes composições

para tintura. Elas são distinguidas não apenas por uma boa ação de condicionamento, mas também especialmente por sua boa biodegradabilidade.

Os compostos de éster quaternários, assim chamados "éster-quats", tais como os metossulfatos de metil hidroxialquildialquiloalquilamônio comercializados sob a marca comercial 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 com a nomenclatura de CTFA um "cloreto de lauril metil gluceth-10 hidroxipropil dimônio".

Os compostos que contêm grupo alquila usados como tensoativos podem ser substâncias únicas, mas o uso de materiais brutos naturais de origem vegetal ou animal é geralmente preferido na preparação de tais substâncias, com o resultado de que as misturas de substância obtidas têm comprimentos de cadeia alquila diferentes de acordo com o material de partida particular usado.

Os corantes de fórmula (1) são adequados para a tintura de material orgânico, preferivelmente fibras contendo queratina.

Uma modalidade preferida adicional da presente invenção refere-se a um método de tratamento de fibras que contêm queratina com um corante de tiol de fórmula (1).

O processo compreende:

- a) contatar a fibra de queratina com pelo menos um composto de fórmula (1),
- b) deixar as fibras descansarem, e
- c) a seguir enxaguar a fibra.

O processo de tintura é, por exemplo, descrito em WO 01/66646 na página 15, linha 32 até a página 116, linha 2.

Um método preferido adicional compreende o tratamento do cabelo na presença de um agente de redução.

Os agentes de redução preferidos são, por exemplo, ácido tioglicol ou sais dos mesmos, sais de monotioglicolato de glicerina, cisteína,

ácido 2-mercaptopropiônico, 2-mercaptoetilamina, ácido tiolático, tioglicerina, sulfito de sódio, ditionita, sulfito de amônio, bissulfito de sódio, metabisulfito de sódio, hidroquinona, fosfinas, boroidreto, cianoboroidreto, triacetóxi boroidreto, trimetóxi boroidreto (sais quaternários de sódio, lítio, potássio, cálcio).

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo, compreendendo o tratamento do cabelo com:

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

A etapa a) pode ser de curta duração a partir de 0,1 segundo a 30 minutos, por exemplo a partir de 0,1 segundo a 10 minutos com um agente de redução mencionado acima.

A aplicação da mistura corante no cabelo pode ser realizada em temperaturas que variam a partir de 15° a 100°C. Geralmente, a aplicação é realizada em temperatura ambiente.

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

Geralmente, o agente de oxidação é aplicado junto com um ácido ou uma base.

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

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

Os corantes de fórmula (1) são adequados para a tintura de todo o cabelo, isto quer dizer quando tingindo o cabelo em uma primeira ocasião, e também para tingir de novo subsequentemente, ou tingir blocos ou partes do cabelo.

Os corantes de fórmula (1) são aplicados no cabelo, por exemplo, por massagem com a mão, uma escova, um pente, ou escova de limpar garrafa, que é combinada com uma escova ou um bico.

Ainda preferido é um processo para a tintura de fibras que con-

têm queratina o qual compreende o tratamento da fibra que contém queratina com pelo menos um corante da fórmula (1), uma base e um agente de oxidação.

5 O processo de tintura por oxidação geralmente envolve o clareamento, isto quer dizer que envolve a aplicação às fibras que contêm queratina, em um pH básico, de uma mistura de bases e solução de peróxido de hidrogênio aquosa, deixando a mistura aplicada repousar no cabelo e a seguir enxaguar o cabelo. Isso permite, particularmente, no caso da tintura do cabelo, que a melanina seja clareada e o cabelo seja tingido.

10 O clareamento da melanina tem o efeito vantajoso de criar uma tintura unificada no caso de cabelo cinza, e, no caso de cabelo naturalmente pigmentado, de ressaltar a cor, que quer dizer torná-la mais visível.

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

Os 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 metal alcalino-terroso, peróxidos orgânicos, tais como peróxidos de ureia, peróxidos de melanina, ou 20 fixações de alcalimetálbromato ou enzimas são aplicáveis se um pó de sombreamento à base de corantes para cabelo direto, semipermanente for usado.

Os agentes de oxidação adicionais preferidos são:

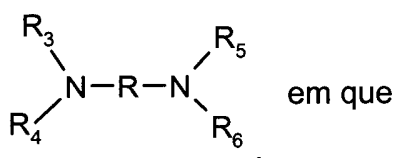
- Os agentes de oxidação para alcançar a coloração clareadora, 25 como descrito em WO 97/20545, especialmente na p. 9, l. 5 a 9,
- Os agentes de oxidação na forma de uma solução de fixação da onda permanente, como descrito em DE-A-19 713 698, especialmente na p. 4, l. 52 a 55, e l. 60 e 61 ou EP-A-1062940, especialmente na p. 6, l. 41 a 47 (e no equivalente WO 99/40895).

30 O agente de oxidação mais preferido é o peróxido de hidrogênio, preferivelmente usado em uma concentração a partir de cerca de 2 a 30%, mais preferivelmente de cerca de 3 a 20% em peso, e mais preferivelmente

a partir de 6 a 12% em peso da composição correspondente.

Os agentes de oxidação podem estar presentes nas composições de tintura de acordo com a invenção preferivelmente em uma quantidade a partir de 0,01% a 6%, especialmente a partir de 0,01% a 1%, com base na composição de tintura total.

Em geral, a tintura com um agente de oxidação é realizada na presença de uma base, por exemplo, amônia, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino-terroso (potássio ou lítio), alcanol aminas, tais como mono-, di- ou trietanolamina, hidróxidos de metal alcalino (sódio), hidróxidos de metal alcalino-terroso, ou compostos da fórmula



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

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

O valor do PH da composição contendo o agente de oxidação é geralmente cerca de 2 a 7, e em particular cerca de 2 a 5.

Um método preferido de aplicar as formulações compreendendo os corantes da fórmula (1) sobre a fibra que contém a queratina, preferivelmente o cabelo é pelo uso de um dispositivo de tintura de múltiplos compartimentos ou kit ou qualquer outro sistema de acondicionamento de múltiplos compartimentos, como 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 da fórmula (1) e opcionalmente ainda corantes diretos e um agente de basificação, e no segundo compartimento um agente de oxidação; ou no primeiro compartimento, pelo menos um corante da fórmula (1) e opcionalmente ainda corantes diretos, no segundo compartimento um agente de basificação e no terceiro compartimento um agente de oxidação.

Uma modalidade preferida adicional da presente invenção refe-

re-se a um método de tingir o cabelo com corantes oxidativos, o qual compreende:

(a) misturar pelo menos um corante da fórmula (1) e opcionalmente pelo menos um composto acoplador e pelo menos um composto desenvolvedor, e um agente de oxidação, o qual contém opcionalmente pelo menos um corante adicional, e

(b) contatar as fibras que contêm queratina com a mistura como preparada na etapa (a).

O valor do pH da composição livre de agente de oxidação é geralmente a partir de 3 a 11, e em particular a partir de 5 a 10, e mais particular cerca de 9 a 10.

Preferivelmente, uma composição pronta para o uso é preparada de acordo com um processo que compreende uma etapa preliminar que envolve o armazenamento de forma separada, por um lado, de uma composição (A) compreendendo, em um meio que é adequado para a tintura, pelo menos um composto desenvolvedor, especialmente selecionado a partir de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquilenodiaminas, e os sais de adição de ácido dos mesmos, pelo menos um acoplador, especialmente selecionado a partir de meta-fenilenodiaminas e os sais de adição de ácido dos mesmos, e pelo menos um corante da fórmula (1), por outro lado, uma composição (B) que contém, em um meio que é adequado para a tintura, pelo menos um agente de oxidação e que mistura (A) e (B) juntos imediatamente antes de aplicar esta mistura às fibras que contêm queratina.

De acordo com uma segunda modalidade preferida para a preparação da composição corante pronta para o uso, o processo inclui uma etapa preliminar que envolve o armazenamento de forma separada, por um lado, de uma composição (A) compreendendo, em um meio que é adequado para a tintura, pelo menos um composto desenvolvedor, especialmente selecionado a partir de para-fenilenodiaminas e bis (fenil) alquilenodiaminas, e os sais de adição de ácido das mesmas, pelo menos um acoplador, especialmente selecionado a partir de meta-fenilenodiaminas e os sais de adição de ácido das mesmas, por outro lado, uma composição (A') compreendendo,

em um meio que é adequado para a tintura, pelo menos um corante da fórmula (1), e, finalmente, uma composição (B) que contém, em um meio que é adequado para a tintura, pelo menos um agente de oxidação como definido acima, e que mistura as mistura juntas no momento do uso imediatamente antes da aplicação desta mistura às fibras que contêm queratina.

A composição (A') usada de acordo com esta segunda modalidade pode opcionalmente estar na forma de pó, o(s) corante(s) da fórmula (1) (eles mesmos) constituindo, neste caso, toda a composição (A') ou opcionalmente sendo disperso em um excipiente pulverulento orgânico e/ou inorgânico.

Quando presente na composição A', o excipiente orgânico pode ser de origem natural ou sintética e, ser selecionado, em particular, a partir de polímeros sintéticos reticulados ou não-reticulados, polissacarídeos tais como celulosas e amidos modificados ou não-modificados, assim como produtos naturais tais como pó de serragem e gomas vegetais (goma guar, goma de alfarroba, goma de xantano, etc.).

Quando presente na composição (A'), o excipiente inorgânico pode conter óxidos de metal tais como óxidos de titânio, óxidos de alumínio, caulim, talco, silicatos, mica e sílicas.

Um excipiente muito adequado nas composições de tintura de acordo com a invenção é o pó de serragem.

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

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

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo de tintura de fibras que contêm queratina dos corantes da fórmula (1) e compostos

diazotizados capeados que compreende:

(a) tratar as fibras que contêm queratina sob condições alcalinas com pelo menos um composto diazotizado capeado e um composto acoplador, e opcionalmente um composto desenvolvedor e opcionalmente um agente de oxidação, e opcionalmente na presença de um corante adicional, e
5 opcionalmente com pelo menos um corante da fórmula (1); e

(b) ajustar o pH em uma faixa de 6 a 2 pelo tratamento com um ácido, opcionalmente na presença de um corante adicional, e opcionalmente pelo menos um corante da fórmula (1),

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

O composto diazotizado capeado e o composto acoplador e opcionalmente o agente de oxidação e o composto desenvolvedor podem ser aplicados em qualquer ordem desejada sucessivamente, ou simultanea-
15 mente.

Preferivelmente, o composto diazotizado capeado e o composto acoplador são aplicados simultaneamente, em uma composição única.

"Condições alcalinas" denota um pH em uma faixa de a partir de 8 a 10, preferivelmente 9 a 10, especialmente 9,5 a 10, as quais são alcan-
20 çadas pela adição de bases, por exemplo, carbonato de sódio, amônia ou hidróxido de sódio.

As bases podem ser adicionadas ao cabelo, aos precursores de corante, ao composto diazotizado capeado e/ou ao componente de acoplamento solúvel em água, ou às composições de tintura compreendendo os
25 precursores de corante.

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

A proporção da quantidade de composição de tintura alcalina aplicada no primeiro estágio em relação àquela da composição de tintura ácida aplicada no segundo estágio é preferivelmente cerca de a partir de 1:3 a
30 3:1, especialmente cerca de 1:1.

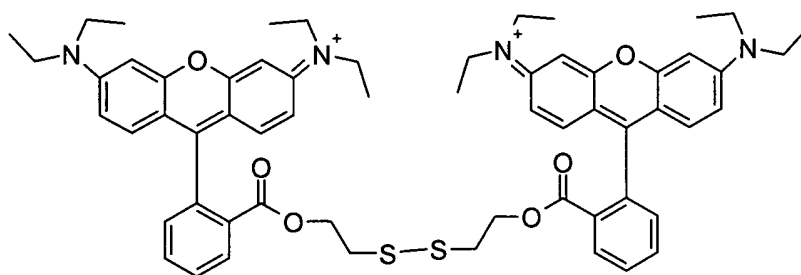
Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para a tintura das fibras que contêm queratina com os corantes da fórmula (1) e pelo menos um corante ácido.

Os exemplos a seguir servem para ilustrar os processos para a tintura sem limitar os processos aos mesmos. A menos que especificado de outra forma, partes e percentagens referem-se ao peso. As quantidades de corante especificadas são relativas ao material que está sendo colorido.

t, s, d, q e J, em que t é um tripleto, s é singlete, d é duplete, q é um quarteto, e J é uma constante de acoplamento, definem os valores dos espectros de RMN.

A. Exemplos de Preparação

Exemplo A1: Preparação do composto da fórmula (101)



(a₁) Condensação

300 ml de clorofórmio são adicionados ao vaso de reação.
10,5 g de rodamina B são introduzidos com agitação.

A quantidade equivalente (1,54 g) de 2,2-ditiodietanol, 12,0 g de díciclo-hexilcarbodi-imida e uma quantidade catalítica (7,6 g) de pirrolidinopiridina são adicionados.

A mistura de reação é agitada por 24 h a 293°C.
O produto de reação é separado por lavagem com 100 ml de uma solução de ácido clorídrico a 3% em seguida com 100 ml de água com sal a 3%.

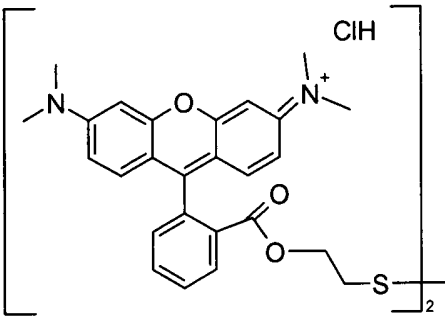
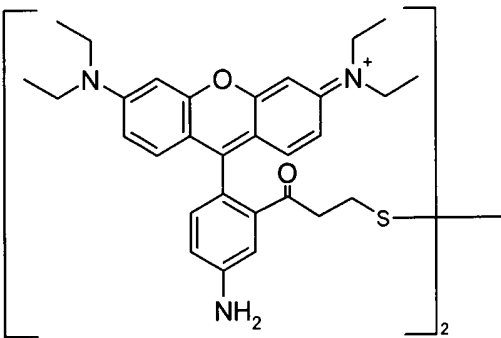
A solução é evaporada até a secura em vácuo para obter 12 g de um produto sólido azul-avermelhado.

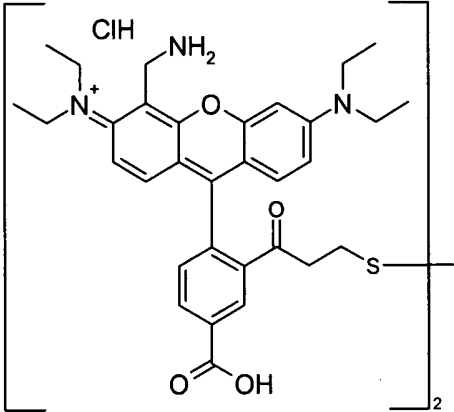
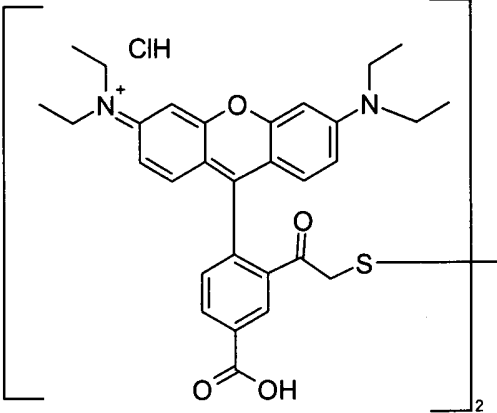
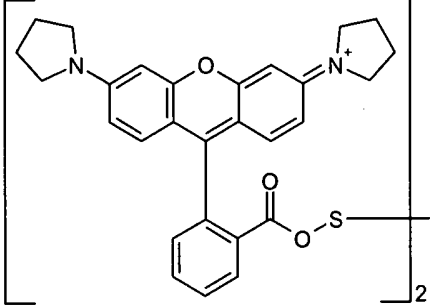
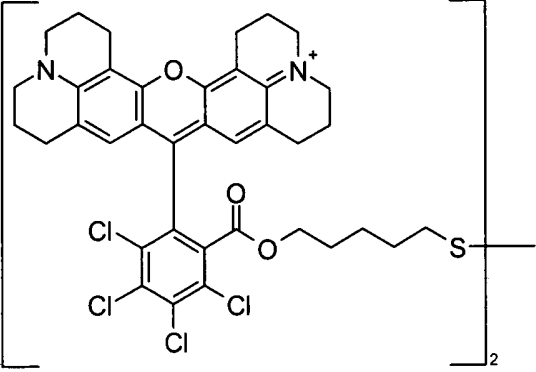
O produto é caracterizado por dados de ¹H-RMN em metanol deuterado (128 varreduras)/360 MHz:

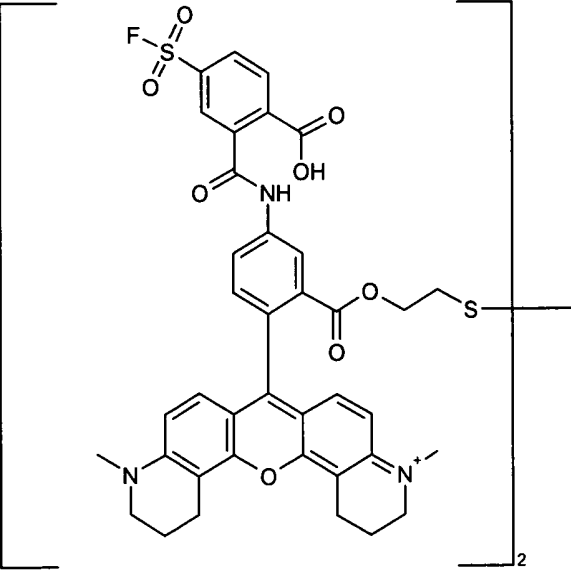
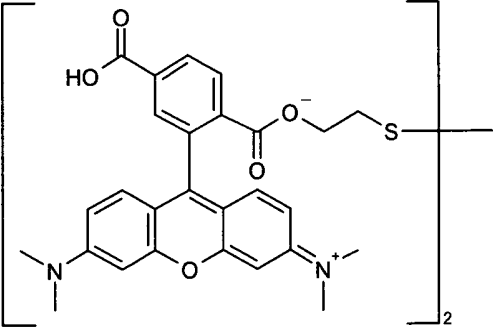
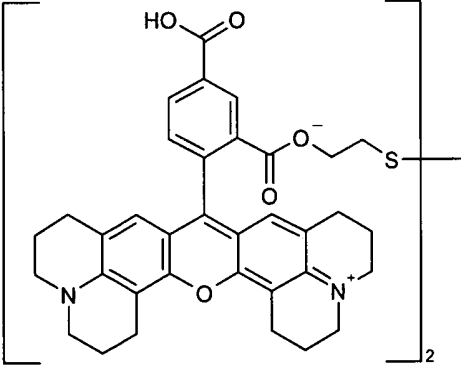
	8,350	d	6,7	1,98	phe
	7,831	d superposto	6,7	2,02	Phe
	7,831	d superposto	6,6	2,03	phe
	7,425	d	6,1	2,04	phe
5	7,153	d	8,8	4,02	Xanteno
	7,102	d	9,1	4,05	Xanteno
	6,984	s		4,0	Xanteno
	4,21	t	6	4,00	Etileno
	3,70	t	7	16,10	Etila
10	2,57	t	6	4,08	Etileno
	1,319	t	7	24,3	Etila

Exemplos A2 - A10:

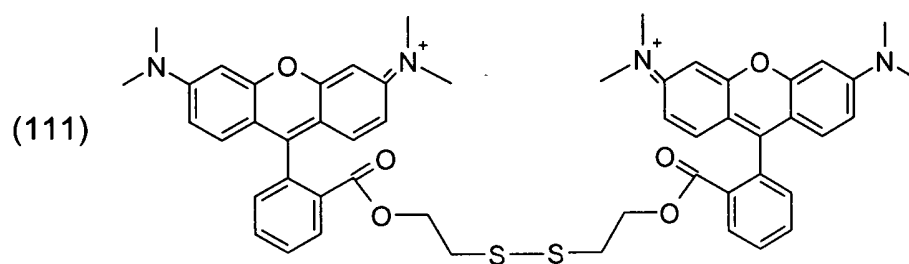
Os compostos a seguir (102 - 110) podem ser preparados de acordo com o método descrito no Exemplo 1:

(102)	
(103)	

(104)	
(105)	
(106)	
(107)	

(108)	
(109)	
(110)	

Exemplo A11: Preparação do composto da fórmula



(a) Condensação

300 ml de clorofórmio são adicionados ao vaso de reação.

10,5 g de matéria-prima são introduzidos com misturação, a quantidade equivalente (1,54 g) de 2,2-ditiodietanol, 12,0 g de dicitclo-
 5 hexilcarbodi-imida e uma quantidade catalítica (7,6 g) de pirrolidinopiridina são adicionados.

A mistura de reação é agitada por 24 h a 293°C.

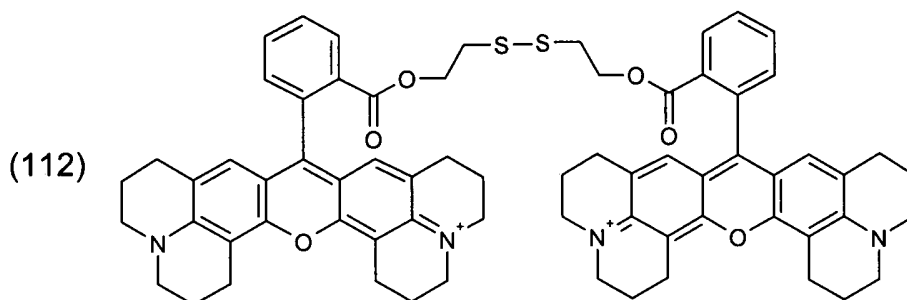
O produto de reação é separado por lavagem com 100 ml de uma solução de ácido clorídrico a 3%, em seguida com 100 ml de água com
 10 sal a 3%.

A solução é evaporada até a secura em vácuo para obter 12 g de um produto sólido azul-avermelhado.

O produto é caracterizado por dados de ^1H -RMN em metanol deuterado (128 varreduras)/360 MHz

15	7,970	d	9,7	1,98	phe
	7,571	d superposto	9,5	2,02	Phe
	7,571	d superposto	9,6	2,03	phe
	7,436	d	2,6	2,04	Xanteno
	7,215	d	6,8	4,02	Xanteno
20	7,102	d	6,5	2,025	Phe
	6,528	s		4,05	Xanteno
	4,19	t	7	4,00	Etileno
	3,29	t	7	16,10	Metila
	2,57	t	7	4,08	Etileno

25 Exemplo A12: Preparação do composto da fórmula



300 ml de clorofórmio são adicionados ao vaso de reação.

10,5 g de rodamina G são introduzidos com misturação, a quantidade equivalente (1,54 g) de 2,2-ditiodietanol, 12,0 g de diciclohexilcarbodi-imida e uma quantidade catalítica (7,6 g) de pirrolidinopiridina são adicionados e a mistura de reação é agitada por 24 h a 293°C.

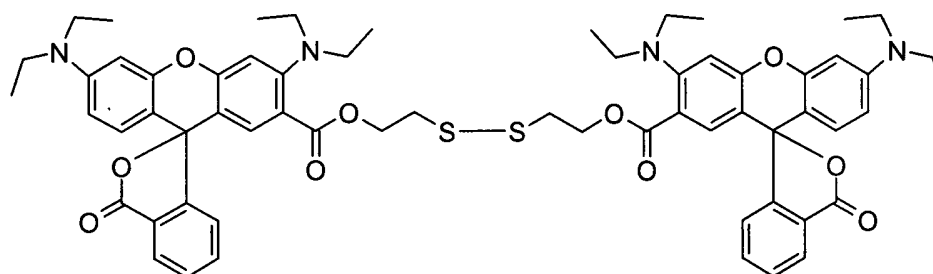
- 5 O produto de reação é separado por lavagem com 100 ml de uma solução de ácido clorídrico a 3%, em seguida com 100 ml de água com sal a 3%.

A solução é evaporada até a secura em vácuo para obter 12 g de um produto sólido azul-avermelhado.

- 10 O produto é caracterizado por dados de ^1H -RMN em clorofórmio deuterado (128 varreduras)/360 MHz

	8,350	d	6,7	1,98	phe
	7,831	d superposto	6,7	2,02	Phe
	7,831	d superposto	6,6	2,03	phe
15	7,425	d	6,1	2,04	phe
	7,153	d	8,8	4,02	xanteno
	7,102	d	9,5	4,025	Xanteno
	6,984	s		4,05	Xanteno
	4,21	t	6	4,00	Etileno
20	3,70	t	7	16,10	Etileno
	2,57	t	6	4,08	Etileno
	2,319	t	7	16,3	Etileno

Exemplo A13: Preparação do composto da fórmula (113)



(113)

(a) Agente de Alquilação

- 25 Uma mistura de 15,4 g de 2,2-ditiodietanol em 100 ml de clorofórmio e 241 g de piridina são resfriados com agitação até 0°C.

22,0 g de cloreto de mesila são adicionados em pequenas quantidades, mantendo a temperatura por resfriamento externo.

Após a conclusão da adição, a mistura é deixada durante a noite no refrigerador para finalizar a reação.

- 5 A mistura de reação é misturada com uma pasta fluida de água/ácido clorídrico e gelo, as fases são separadas, lavadas com água e secas.

A solução de metanossulfonato diéster usada para a etapa de reação (b).

10 (b) Alquilação

A mistura de reação de 250 g de água e 103 g do precursor xanteno obtido na etapa de reação (a) é ajustada até o pH 9,2 com carbonato de sódio.

- 15 80 ml de tolueno e a quantidade equivalente (32,0 g) de diéster e uma quantidade catalítica (0,6 g) de brometo de tetrabutil-amônio são adicionados e a mistura de reação é agitada por 6 horas a 300 K.

O produto de reação é aquecido até 350 K, a fase de água inferior é separada, a fase de tolueno superior lavada, em seguida 160 ml de água são adicionados e o tolueno destilado.

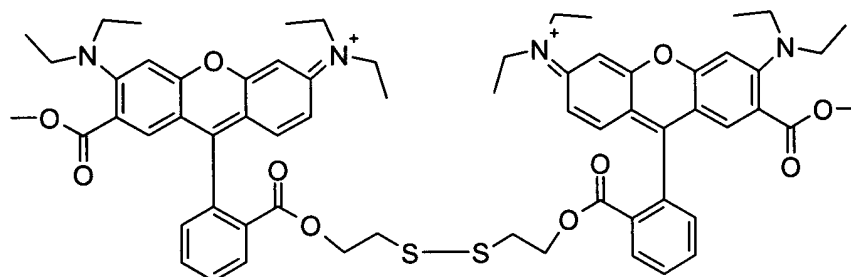
- 20 O precipitado é separado por filtração e seco em vácuo para obter 90 g de um produto sólido laranja.

O produto é caracterizado por dados de ^1H -RMN em clorofórmio deuterado (128 varreduras)/360 MHz

	7,970	d	6,7	1,98	phe
25	7,571	d superposto	6,5	2,02	Phe
	7,571	d superposto	6,6	2,03	phe
	7,436	d	2,6	2,04	xanteno
	7,215	d	8,8	4,02	Xanteno
	7,102	d	9,5	2,025	Phe
30	6,528	s		4,05	Xanteno
	4,19	t	7	4,00	Etileno
	3,29	t	7	16,10	Etila

2,57	t	7	4,08	Etileno
1,319	t	7	24,3	Etila

Exemplo A14: Preparação do composto da fórmula (114)



(a) Condensation

- 5 300 ml de clorofórmio são adicionados ao vaso de reação.
 10,5 g de Pergascript Orange são introduzidos com misturação,
 a quantidade equivalente (1,54 g) de 2,2-ditiodietanol e 12,0 g de diciclo-
 hexilcarbodi-imida e uma quantidade catalítica (7,6 g) de pirrolidinopiridina
 são adicionados e a mistura de reação é agitada por 24 h a 293°C.
- 10 O produto de reação é separado por lavagem com 100 ml de
 uma solução de ácido clorídrico a 3%, em seguida com 100 ml de água com
 sal a 3%.
- A solução é evaporada até a secura em vácuo para obter 12 g
 de um produto sólido azul-avermelhado.
- 15 O produto é caracterizado por dados de ¹H-RMN em clorofórmio
 deuterado (128 varreduras)/360 MHz
- | | | | | |
|----------|--------------|-----|-------|---------|
| 7,970 | d | 9,7 | 1,98 | phe |
| 7,571 | d superposto | 9,5 | 2,02 | phe |
| 7,571 | d superposto | 9,6 | 2,03 | phe |
| 20 7,436 | d | 2,6 | 2,04 | Xanteno |
| 7,215 | d | 6,8 | 4,02 | xanteno |
| 7,102 | d | 6,5 | 2,025 | phe |
| 6,528 | s | | 4,05 | Xanteno |
| 4,19 | t | 7 | 4,00 | Etileno |
| 25 3,29 | t | 7 | 16,10 | Etila |
| 2,57 | t | 7 | 4,08 | Etileno |

1,319 t 7 24,3 Etila

B. Exemplos de Aplicação

A firmeza do cabelo tingido durante a lavagem é analisada pela escala Grey de acordo com os pigmentos orgânicos industriais por Herbst&Hunger, 2ª ed. engl. S. 61) N° 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

Nos exemplos de aplicação a seguir, as composições dentro das definições dadas abaixo são usadas:

Solução 1 (loção permanente, pH 8,2):

10 Aqua, Tioglicolato de Amônio, Bicarbonato de amônio, Etoxidiglicol, Hexileno Glicol, Ácido Tioglicólico; Ácido Tioláctico, Óleo de Rícino Hidrogenado PEG-60, Glicina, Ácido Etidrônico, Isocetet-20, Polissilicone-9, Copolímero de Estireno/PVP, Tridecet-12, Amodimeticona, Cloreto de Cetrimônio, Hidróxido de Amônio, Poliquatérnio-6, Álcool Isopropílico, Álcool denat., Simeticona, essência.

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

Com base em:

20 Aqua, Peróxido de Hidrogênio, Propileno Glicol, Proteína de Trigo Hidroxipropil Laurildimônio Hidrolisada, Cocamida PEG-5, Cocoamfoacetato de Sódio, Poliquatérnio-35, Coco-Betaína, Acetaminofeno, Ácido Fosfórico, Cloreto de Sódio, essência.

Solução 3 (solução de tintura):

25 0,1% do corante é dissolvido em uma solução a 10% de um tensoativo não-iônico (Plantacare 200UP, Henkel) ajustado a pH 9,5 usando ácido cítrico ou monoetanolamina.

Exemplo B1:

30 50 mg do composto da fórmula (114), de acordo com o exemplo A14, são dissolvidos em 10 g de metanol e em seguida 40 g da solução plantaren (10% em água com pH = 9,5) são adicionados: Esta solução de tintura vermelha é aplicada sobre o cabelo seco (dois filamentos de cabelo loiros, dois loiros médios, dois marrons, e dois danificados) e deixada permanecer por 20 min. à temperatura ambiente. A seguir, os filamentos são

enxaguados usando água da torneira à temperatura ambiente, e secos por 12 h.

Firmeza durante a lavagem: 10x lavada com xampu.

<u>Resultados:</u>		
<u>Filamento</u>	<u>Resultado da cor</u>	<u>Firmeza durante a lavagem</u>
Loiro	Laranja/bom	2-3
Loiro médio	Laranja/bom	3-4
Marrom	Laranja/bom	4-5
Danificado	Laranja/bom	3

Exemplo de Aplicação B2:

- 5 Uma solução de tioglicolato de amônio a 0,1% (pH ajustado com amônia e ácido cítrico até 8) é aplicada sobre o cabelo com xampu (dois filamentos de cabelo loiros, dois loiros médios, dois marrons, e dois danificados) e deixada permanecer por 10 min. A seguir, os filamentos são enxaguados sob água da torneira e os filamentos secos na toalha são trata-
- 10 dos com 0,1% em peso de solução de material para coloração do exemplo B1 deixada descansar por 20min e a seguir enxaguada. A seguir, os filamentos secos na toalha são tratados com a solução 2 (fixação permanente) e deixada descansar por 10min. A seguir, os filamentos são enxaguados sob
- 15 água da torneira à temperatura ambiente e secos por 12 h à temperatura ambiente.

Firmeza durante a lavagem: 10 x lavada com xampu.

<u>Resultados:</u>		
<u>Filamento</u>	<u>Cor</u>	<u>Firmeza durante a lavagem</u>
Loiro	Laranja/bom	3-4
Loiro médio	Laranja/bom	3-4
Marrom	Laranja/bom	4-5
Danificado	Laranja/bom	3

Exemplo de Aplicação B3:

- 20 Uma solução 1 (loção permanente) é aplicada sobre o cabelo com xampu (dois filamentos de cabelo loiros, dois loiros médios, dois marrons, e dois danificados) e deixada permanecer por 10 min. A seguir, os fi-

- lamentos são enxaguados sob água da torneira à temperatura ambiente e os filamentos secos na toalha são tratados com 0,1% em peso da solução de material para coloração do exemplo B1 deixada descansar por 20min e a seguir enxaguada. A seguir, os filamentos secos na toalha são tratados com
- 5 a solução 2 (fixação permanente) e deixada descansar por 10 min. A seguir, os filamentos são enxaguados sob água da torneira à temperatura ambiente e secos por 12 h à temperatura ambiente.

Firmeza durante a lavagem: 10 x lavada com xampu.

<u>Resultados:</u>		
Filamento	<u>Cor</u>	Firmeza durante a lavagem
Loiro	Laranja/muito bom	5
Loiro médio	Laranja/muito bom	5
Marrom	Laranja/muito bom	5
Danificado	Laranja/muito bom	5

Exemplo de Aplicação B4:

- 10 50 mg do composto da fórmula (101), de acordo com o exemplo A1, são dissolvidos em 10 g de metanol e a seguir 40 g de água são adicionados. Esta solução de tintura amarela é aplicada sobre o cabelo seco (dois filamentos de cabelo loiros, dois loiros médios, e dois danificados) e deixada permanecer por 20 min à temperatura ambiente. A seguir, os filamentos são
- 15 enxaguados sob água da torneira e secos por 12 h.

Firmeza durante a lavagem: 10 x lavada com xampu.

<u>Resultados:</u>		
<u>Filamento</u>	<u>Resultado da cor</u>	Firmeza durante a lavagem
Loiro	Rosa/bom	2
Loiro médio	Rosa/médio	4
Danificado	Rosa/bom	2-3

Exemplo de Aplicação B5:

- Uma solução 1 (loção permanente) é aplicada sobre o cabelo com xampu (dois filamentos de cabelo loiros, dois loiros médios, e dois danificados) e deixada permanecer por 10 min. A seguir, os filamentos são en-
- 20 xaguados sob água da torneira à temperatura ambiente e os filamentos se-

- cos na toalha são tratados com 0,1% em peso da solução de material para coloração do exemplo B4, deixada descansar por 20min e a seguir enxaguada à temperatura ambiente. A seguir, os filamentos secos na toalha são tratados com a solução 2 (fixação permanente) e deixada descansar por 10 min. A seguir, os filamentos são enxaguados sob água da torneira e secos por 12 h à temperatura ambiente.

Firmeza durante a lavagem: 10 x lavada com xampu.

Resultados:		
<u>Filamento</u>	<u>Cor</u>	Firmeza durante a lavagem
Loiro	Rosa/bom	4
Médio/loiro	Rosa/bom	4
Danificado	Rosa/bom	3

REIVINDICAÇÕES

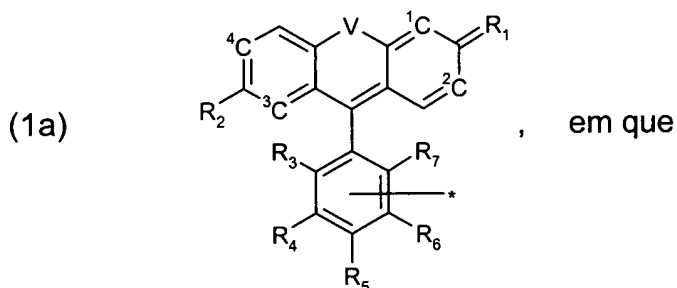
1. Compostos da fórmula

(1) $I_1-Z_1-X_1-S-S-X_2-Z_2-Y_2$, em que

5 X_1 e X_2 independentemente um do outro são C_1-C_{30} alquilenos, o qual pode ser interrompido por $-NH$, $-O-$ ou $-S-$; C_2-C_{30} alquenileno; C_5-C_{30} cicloalquilenos; C_5-C_{30} arileno; ou C_5-C_{40} arileno- C_1-C_{30} alquilenos; ou combinações dos mesmos;

Z_1 e Z_2 independentemente um do outro são $-C(O)-$; $-C(O)O-$; $-OCO-$; $-NR_{16}-$; $(R_{16})NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; $*-\overset{R_{16}}{\underset{R_{17}}{N}}^+-*$; $C(O)-N-R_{16}$; ou $-S(O)_2-$;

10 Y_1 e Y_2 , independentemente um do outro são o resíduo de um corante orgânico que corresponde à fórmula



R_1 é $N^+R_8R_9$;

R_8 e/ou R_9 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1-C_{12} alquila; ou fenil- C_1-C_4 alquila; ou

15 R_8 e/ou R_9 são um radical C_3-C_6 alquilenos bivalente que está ligado aos átomos de carbono C^1 ou C^2 respectivamente e, junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel carbocíclico de 6 a 16 membros;

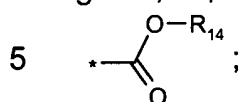
R_2 é $NR_{10}R_{11}$; ou OR_{10} ;

20 R_{10} e R_{11} , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1-C_{12} alquila; ou fenil- C_1-C_4 alquila; ou

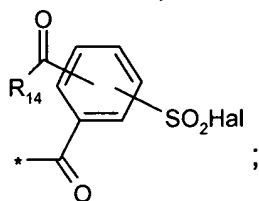
R_{10} e/ou R_{11} são um radical C_3-C_6 alquilenos bivalente que está ligado aos átomos de carbono C^3 ou C^4 respectivamente e, junto com o átomo de nitrogênio ou oxigênio de ligação formam um anel carbocíclico de 6 a 16 membros; ou

R_{10} e R_{11} junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel carbocíclico de 4 a 8 membros;

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; halogênio; $NR_{12}R_{13}$; ou um radical da fórmula (1a₁)



R_{12} e R_{13} independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; fenil- C_1 - C_4 alquila; ou um radical da fórmula (1a₂)



V é -O-; ou - NR_{15} ;

10 R_{14} , R_{15} , R_{16} e R_{17} independentemente um do outro são hidrogênio; ou C_1 - C_5 alquila; e

Hal é um átomo de halogênio; e em que pelo menos um dentre R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 é hidrogênio.

2. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que

15 Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são um radical da fórmula (1a), em que

R_1 é $N^+R_8R_9$;

R_8 e/ou R_9 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; e

20 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e V são como definidos na reivindicação 1.

3. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que

Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são um radical da fórmula (1a), em que

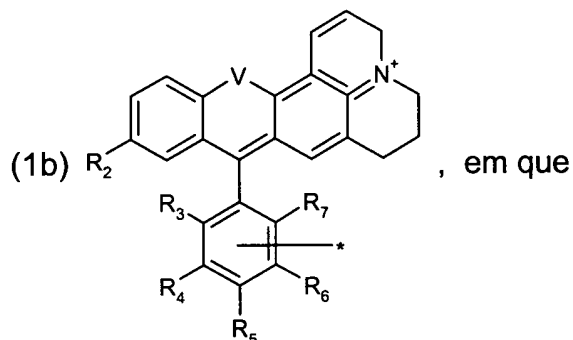
R_2 é $NR_{10}R_{11}$; ou OR_{10} ;

25 R_{10} e R_{11} , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; e

R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e V são como definidos na reivindicação 1.

4. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que

Y e Y₂ correspondem à fórmula



R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ e V são como definidos na reivindicação 1.

5. Compostos de acordo com a reivindicação 4, em que

R₂ é NR₁₀R₁₁; ou OR₁₀;

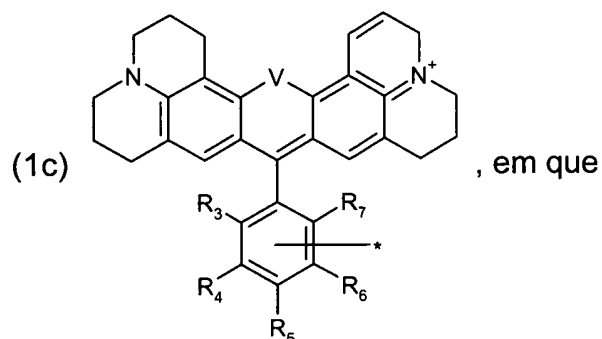
5 R₁₀ e R₁₁, independentemente um do outro são hidrogênio;

C₁-C₁₂ alquila; ou fenil-C₁-C₄ alquila; e

R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ e V são como definidos na reivindicação 1.

6. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que

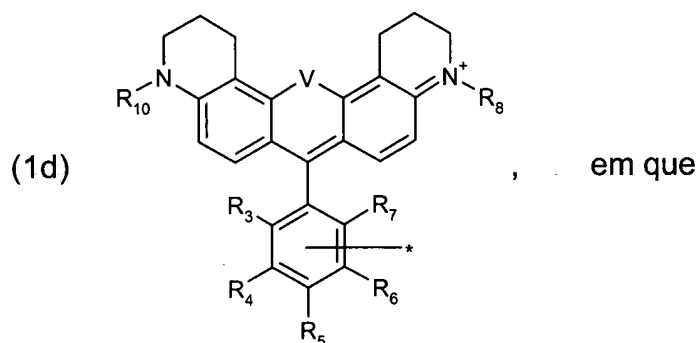
Y₁ e Y₂ correspondem à fórmula



10 R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ e V são como definidos na reivindicação 1.

7. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que

Y₁ e Y₂ correspondem à fórmula



$R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{10}$ e V são como definidos na reivindicação 1.

8. Compostos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que

5 X_1 e X_2 independentemente um do outro são C_1 - C_5 alquilenos.

9. Compostos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, em que

Z_1 e Z_2 independentemente um do outro são um radical bivalente da fórmula $\begin{array}{c} \text{O}-** \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, em que

10 o asterisco (*) é ligado a Y_1 e Y_2 e o asterisco (**) é ligado a X_1 ou X_2 respectivamente.

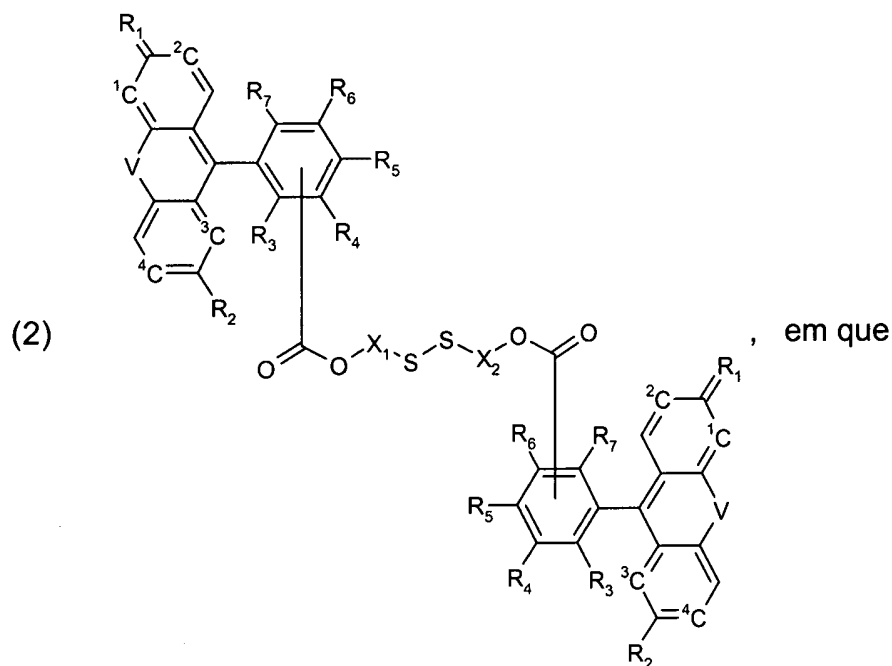
10. Compostos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, em que

X_1 tem o mesmo significado que X_2 ;

15 X_1 tem o mesmo significado que Y_2 , e

Z_1 tem o mesmo significado que Z_2 .

11. Compostos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, que correspondem à fórmula



$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, X_1, X_2$ e V são como definidos na rei-

vindicação 1.

12. Processo para a preparação dos compostos da fórmula (1), que compreende a esterificação dos ácidos da molécula de xanteno pré-formada com um álcool contendo um grupo tiol.

5 13. Método de tingir as fibras que contêm queratina, compreendendo o tratamento da fibra com pelo menos um composto da fórmula (1).

14. Método de acordo com a reivindicação 13, em que o tingimento é realizado na ausência de um agente de redução.

10 15. Método de acordo com a reivindicação 13, em que o tingimento é realizado na presença de um agente de redução.

16. Método de acordo com a reivindicação 15, em que o agente de redução é selecionado a partir de ácido de tioglicol ou sais do mesmo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiônico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sódio, ditionita, sul-
15 fito de amônio, bissulfito de amônio, metabissulfito de sódio e hidroquinona.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 16, compreendendo o tratamento da fibra que contém queratina

(a) opcionalmente com um agente de redução, e

20 (b) pelo menos um corante único da fórmula (1) como definido na reivindicação 1, e

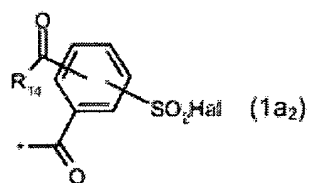
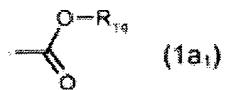
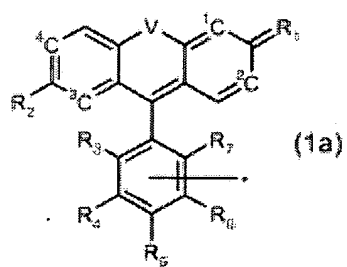
(c) opcionalmente com um agente de oxidação.

18. Composição compreendendo pelo menos um composto da fórmula (1) como definido na reivindicação 1.

25 19. Composição de acordo com a reivindicação 18, na forma de um xampu, condicionador, gel ou emulsão.

20. Composição de acordo com a reivindicação 18 ou 19, compreendendo pelo menos um composto único da fórmula (1) como definido na reivindicação 1, e um corante direto e/ou um corante reativo.

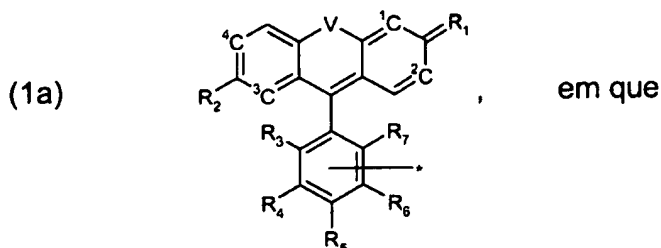
PI 0616803-5



RESUMO

Patente de Invenção: "CORANTES DE XANTENO".

A presente invenção refere-se aos compostos da fórmula



R_1 é $N^+R_8R_9$;

5 R_8 e/ou R_9 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; ou

R_8 e/ou R_9 são um radical C_3 - C_6 alqueno bivalente que está ligado aos átomos de carbono C^1 ou C^2 respectivamente e, junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel carbocíclico de 6 a 16 membros;

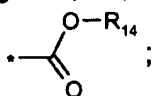
10 R_2 é $NR_{10}R_{11}$; ou OR_{10} ;

R_{10} e R_{11} , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; ou fenil- C_1 - C_4 alquila; ou

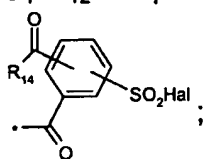
R_{10} e/ou R_{11} são um radical C_3 - C_6 alqueno bivalente que está ligado aos átomos de carbono C^3 ou C^4 respectivamente e, junto com o átomo de nitrogênio ou oxigênio de ligação formam um anel carbocíclico de 6 a 16 membros; ou

R_{10} e R_{11} junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um anel carbocíclico de 4 a 8 membros;

20 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; halogênio; $NR_{12}R_{13}$; ou um radical da fórmula (1a₁)



R_{12} e R_{13} independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila; fenil- C_1 - C_4 alquila; ou um radical da fórmula (1a₂)



V é -O-; ou -NR₁₅;

R₁₄, R₁₅, R₁₆ e R₁₇ independentemente um do outro são hidrogênio; ou C₁-C₅ alquila; e

Hal é um átomo de halogênio; e em que pelo menos um dentre

5 R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇ é hidrogênio.

Os compostos são úteis para o tingimento de fibras contendo queratina com ou sem agentes redutores.