



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

(11) PI 0615644-4 B1

(22) Data do Depósito: 21/08/2006

(45) Data de Concessão: 06/06/2017



(54) Título: COMPOSTOS CORANTES CONTENDO UM GRUPO TIOL, MÉTODO DE TINGIMENTO DE FIBRAS CONTENDO QUERATINA, BEM COMO COMPOSIÇÃO

(51) Int.Cl.: C09B 69/00; C09B 44/16; C09B 26/04; C09B 23/14

(30) Prioridade Unionista: 30/08/2005 EP 05 107926.7

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

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

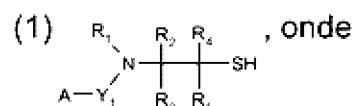
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSTOS CORANTES CONTENDO UM GRUPO TIOL, MÉTODO DE TINGIMENTO DE FIBRAS CONTENDO QUERATINA, BEM COMO COMPOSIÇÃO**".

5 A presente invenção refere-se a novos corantes de tiol, suas composições, a processos para sua preparação e a seu uso para a tintura de materiais orgânicos, tais como fibras de queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, especialmente fibras contendo queratina, algodão ou náilon, e de preferência cabelos, mais preferentemente cabelo humano.

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

15 O problema técnico é o de fornecer corantes que são marcantes por seu tingimento profundo contendo boas propriedades de inalterabilidade de cor por lavagem, luz, lavagem com xampu e fricção.

Concordantemente, a presente invenção refere-se a compostos da fórmula (1)



20 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 independentemente um do outro são: hidrogênio; C_1 - C_4 -alquila; C_2 - C_{14} alquila; C_2 - C_{14} alquenila; C_6 - C_{10} arila; C_6 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquila; ou C_5 - C_{10} alquil(C_5 - C_{10} arila) não-substituídas ou substituídas, monocíclicas ou policíclicas, de cadeia reta ou ramificada, interrompidas ou não interrompidas;

25 A é um resíduo de um corante orgânico; e

Y_1 é a ligação direta; C_1 - C_{10} alquilenos; C_5 - C_{10} cicloalquilenos; C_5 - C_{12} arilenos; ou C_5 - C_{12} arileno-(C_1 - C_{10} -alquilenos).

C_1 - C_{14} alquila é, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2'-dimetilpropila, 30 ciclopentila, ciclohexila, n-hexila, n-octila, 1,1'-3,3'-tetrametilbutila ou 2-etilhe-

xila, nonila, decila, undecila, dodecila, tridecila ou tetradecila.

C_1 - C_{10} -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-etilhexileno, nonileno ou decileno.

Alquileno pode ser de cadeia reta, ramificada, ou de C_5 alquila para cima, monocíclico ou policíclico, e pode ser interrompido por heteroátomos, tais como O, S, -CO-, N, NH, $NR_{5,4}$, -OCO-, -CO(OR₄)-, -CONR₄-, -(R₅)NC(O)-; por exemplo, C_1 - C_{10} -alquileno pode ser um resíduo tal como:

10 $CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2-O-CH_2$ -, CH_2-O-CH_2 -, $-CH_2CH_2$ $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2-CH(N(CH_3)_2)-CH_2-CH_2$ -, $CH_2NH_2-CH_2-CH_2$ -, $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2-NCH_3-CH_2CH_2$ -, $-CO-CH_2$ -, $-CH_2CO$ -, $-CH_2-CH_2-NHCO-CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2-CONH-CH_3-CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2-NCH_3CO-CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2-CONH_3-CH_3-CH_2CH_2$ -, $-CH_2-NHCO-CH_2CH_2$ -, ou

15 $CH_2CH_2-NHCO-CH_2$ -, $-CH_2CH_2-CONH-CH_2$ - ou $-CH_2-CONH-CH_2CH_2$ -.

C_5 - C_{10} cicloalquileno é, por exemplo, ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno, ciclonoileno ou ciclodecileno.

C_6 - C_{10} arileno é, por exemplo, fenileno ou naftileno.

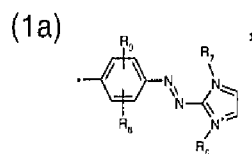
Aril-alquileno é, por exemplo, C_5 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquileno.

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

O resíduo A do corante orgânico é de preferência selecionado do grupo dos corantes antraquinona, acridina, azo, azometina, hidrazometina benzodifuranona, cumarina, dicetopirrolpirrol, dioxaxina, difenilmetano, formazana, indifoide, indofenol, naftalimida, naftaquinona, nitroarila, merocianina, metina, oxazina, perinona, perileno, pirenoquinona, ftalocianina, fenazina, quinoneimina, quinacridona, quinoftalona, estirila, trifenilmetano, xanteno, tiазina e tioxanteno; De preferência A é selecionado dos corantes antraquinona, azo, azometina estirila e trifenilmetano.

30 Mais preferentemente A é selecionado do grupo de corantes catiônicos.

Mais preferentemente A é selecionado do grupo de fórmula



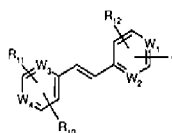
na qual,

R₆ e R₇, independentemente um do outro são: hidrogênio; ou C₁-C₅ alquila; e

5 R₈ e R₉ independentemente um do outro são: hidrogênio; C₁-C₅alquila; ou C₁-C₅alcóxi; ou onde

A é selecionado do grupo de fórmula

(1b),



R₁₀, R₁₁ e R₁₂, independentemente um do outro são: hidrogênio; C₁-C₂₀alquila ou C₁-C₂₀alcóxi, que pode ser substituído por um ou mais C₁-C₅alcóxi, halogênio, -NH₂, mono-C₁-C₅alquil-amino, di-C₁-C₅-alquilamino, -NO₂ ou hidróxi; C₃-C₆-cicloalquila; -C(O)H; -C(O)-C₁-C₅alquila; halogênio; NO₂; OH; fenila, que pode ser substituída por um ou mais C₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxi, halogênio, -NH₂, mono-C₁-C₅alquilamino, di-C₁-C₅alquilamino, -NO₂ ou hidróxi; ou um radical de fórmula -NR₁₃R₁₄, onde

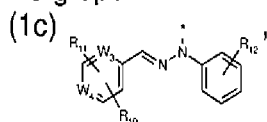
R₁₃ e R₁₄ independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₁₂alquila, que pode ser substituído por um ou mais C₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxi, hidróxi ou -(CO)-H; -(CO)-C₁-C₅alquila; fenila ou fenil-C₁-C₄alquila, onde a porção fenila pode ser substituída por um ou mais C₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxi, halogênio, -NH₂, mono-C₁-C₅alquilamino, di-C₁-C₅alquilamino, -NO₂, carbóxi ou hidróxi; e

W₁, W₂, W₃ e W₄ independentemente um do outro são -CH- ou -N⁺; onde somente um de W₁, W₂, W₃, W₄ é -N⁺.

Na fórmula (1b) R₁₀, R₁₁ e R₁₂ é de preferência hidrogênio.

25 Mais preferentemente

A é selecionado do grupo de fórmula



na qual

R_{10} , R_{11} , R_{12} e W_3 e W_4 são definidos como na fórmula (1b).

São preferidos os compostos de fórmula (1), onde

Y_1 é uma ligação direta; ou etileno.

5 De preferência nos compostos de fórmula (1)

R_1 , R_2 e R_3 independentemente um do outro são hidrogênio; ou metila; e mais preferentemente

R_1 e R_5 são metila; e

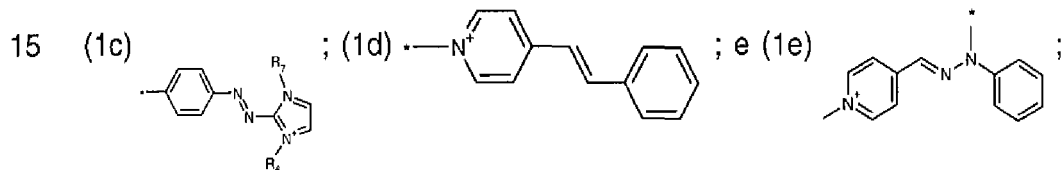
R_2 , R_3 e R_4 são hidrogênio.

10 São mais preferidos os compostos de fórmula (1), onde

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 independentemente um do outro são: hidrogênio; ou metila;

Y_1 é a ligação direta; ou etileno; e

A é selecionado de um resíduo corante de fórmula

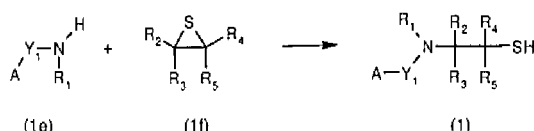


nas quais

R_6 e R_7 são hidrogênio; ou metila.

Um outro modo de execução da presente invenção refere-se a processos para a preparação dos corantes de fórmula (1).

20 Geralmente, o processo compreende a alquilação de um composto de tiirano de fórmula (1f) com o composto amino da fórmula (1e) originando o composto de fórmula (1) de acordo com o seguinte esquema de reação:



25 R_1 , R_2 , R_3 , A e Y_1 são conforme definidos na fórmula (1).

Esta reação é geralmente iniciada por contactação, por exemplo, por misturação, dos compostos de partida (1e) e (1f) ou por adição gota a gota de um composto de partida ao outro.

Usualmente, a temperatura está na faixa de 250 até 400 K, de

preferência na faixa de 270 até 300 K durante a mistura dos compostos de partida.

O tempo de reação é geralmente dependente da reatividade dos compostos de partida, da temperatura de reação selecionada e da conversão desejada. O tempo de reação está comumente na faixa de 1 até 3 dias.

A pressão de reação selecionada está geralmente na faixa de 50 kPa até 3 MPa, especialmente de 100 kPa até 1 MPa, e mais especialmente à pressão atmosférica.

A reação é de preferência executada na presença de um catalisador.

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

São preferidos catalisadores ácidos, HA e ácidos de Lewis como Ag^+ .

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

Solventes preferidos são álcoois como metanol, etanol, propanol, 2-propanol ou butanol; nitrilas como acetonitrila ou propionitrila; amidas como dimetilformamidas, dimetilacetamidas, ou N-metilpirrolidonas; hidrocarbonetos halogenados como clorofórmio, cloreto de metileno, tricloroetileno, ou clorobenzenos; ou outros solventes como sulfóxido de dimetila ou água ou misturas dos solventes mencionados.

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

Usualmente, o trabalho inicia diminuindo a temperatura da mistura de reação na faixa de 350 até 273 K, especialmente na faixa de 320 até 273 K.

Pode ser vantajoso diminuir a temperatura lentamente por um período de muitas horas.

Em geral, o produto de reação é filtrado e depois lavado com água ou uma solução salina e subseqüentemente secado.

A fração é normalmente realizada em um equipamento de filtração padrão, por exemplo funis Büchner, prensas de filtração, filtros de sucção pressurizados, de preferência *in vacuo*.

A temperatura para a secagem depende da pressão aplicada. A secagem é usualmente executada *in vacuo* a 50-200 mbar.

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

Vantajosamente, o produto é purificado por recristalização após isolamento.

Os corantes da fórmula (1) de acordo com a invenção são apropriados para tingimento de materiais orgânicos, tais como fibras contendo queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, algodão ou náilon, e de preferência cabelo humano. As secagens obtidas se destacam por sua profundidade de tonalidades e boas propriedades de inalterabilidade de cor mediante lavagem, tais como, por exemplo, inalterabilidade da cor mediante luz, lavagem com xampu e fricção. A estabilidade, em particular a estabilidade a armazenamento dos corantes de acordo com a invenção, é excelente.

Geralmente, agentes de tingimento capilar em uma base sintética podem ser classificados em três grupos:

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

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

Portanto, os corantes da fórmula (1) da presente invenção podem ser combinados com os corantes das mesmas classes ou outras classes de corantes, especialmente com corantes diretos, corantes de oxidação; combinações de precursores de corantes de um composto de ligação bem como um composto diazotizado, ou um composto diazotizado capeado; e/ou

corantes reativos catiônicos.

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

5 Os corantes de fórmula (1) podem ser usados em combinação com pelo menos um corante direto único diferente dos corantes da fórmula (1).

Corantes diretos não requerem qualquer adição de um agente oxidante para desenvolver seu efeito de tingimento. Concordantemente, os resultados do tingimento são menos permanentes do que aqueles obtidos com composições de tingimento permanente. Corantes diretos são, portanto,
10 de preferência empregados para tinturas capilares semipermanentes.

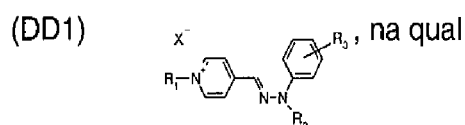
Exemplos de corantes diretos são descritos em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, editora Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, Basle, 1986, vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Cabelo Care, capítulo 7,
15 pp. 248-250, e em "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado pela The European Commission, obtível na forma de disquete da Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim.

Corantes diretos mais preferidos que são úteis para a combinação com pelo menos um corante único da fórmula (1), especialmente para tingimento semipermanente, são: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidroxiethylamino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxiethyleno-p-fenilenodiamina, ácido 2-hidroxiethyl-picrâmico, 2,6-diamino-3-((piridina-3-ii)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilnilina, 3-metilamino-4-nitrofenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilenoamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalina, cloridrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxiethylamino-2-nitrobenzeno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxiethyl)-aminobenzeno, 3-nitro-p-hidroxiethyl-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxiopropilamina-3-nitrofenol, metosulfato de hidroxiantrilaminopropilmetil morfolino, 4-nitrofenil-aminoetiluréia, 6-nitro-p-toluidina, Acid Blue 62, Acid Blue 9, Acid Red 35, Acid Red 87 (Eosina), Acid Violet 43, Acid Yellow 1, Basic Blue 3, Basic Blue 6, Basic Blue 7, Basic Blue 9, Basic Blue 12, Basic Blue 26, Basic Blue 99, Ba-

20
25
30

sic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Red 2, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Yellow 9, Disperse Blue 3, Disperse Orange 3, Disperse Red 17, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Fast Green FCF, HC Blue 2, HC Blue 7, HC Blue 8, HC Blue 12, HC Orange 1, HC Orange 2, HC Red 1, HC Red 10-11, HC Red 13, HC Red 16, HC Red 3, HC Red BN, HC Red 7, HC Violet 1, HC Violet 2, HC yellow 2, HC Yellow 5, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 7, HC Yellow 9, HC Yellow 12, HC Red 8, hidroxietil-2-nitro-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-2-nitro-p-fenilenodiamina, HC Violet BS, ácido Picrâmico, Solvent Green 7.

Além disso, os corantes de fórmula (1) podem ser combinados com pelo menos um corante azo catiônico, por exemplo, os compostos divulgados na GB-A-2 319 776 bem como os corantes de oxazina descritos em DE-A- 299 12 327 e suas misturas com os outros corantes diretos mencionados aqui, e ainda mais preferido com corantes catiônicos tais como Basic Yellow 87, Basic Orange 31 ou Basic Red 51, ou com corantes catiônicos conforme descrito no WO 01/66646, especialmente o exemplo 4, ou com corantes catiônicos conforme descrito no WO 02/31056, especialmente exemplo 6 (composto de fórmula 106); ou o corante catiônico de fórmula (3) conforme descrito na EP-A-714 954, ou com corante catiônico amarelo de fórmula



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

R₃ é hidrogênio; C₁-C₈alquila; C₁-C₈alcóxi; cianeto; ou haleto; de preferência hidrogênio; e

X⁻ é um ânion; e de preferência um composto de fórmula (DD1), na qual

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

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

R_1 é benzila; R_2 é metila; R_3 é hidrogênio; e X^- é um ânion.

Além disso, corantes de nitroanilina catiônica e antraquinona são úteis para uma combinação com um corante da fórmula (1), por exemplo, os corantes conforme descrito nos seguintes pedidos de patente:

5 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 a col 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente na col 2, l. 30 até col 5, l. 38; US-5 246 823, 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
10 629, 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 da fórmula (2) também podem ser combinados com corantes ácidos, por exemplo, os corantes que são conhecidos pelos seus nomes internacionais (índice de cor), ou nomes comerciais.

15 Os corantes ácidos preferidos que são úteis para a combinação com um corante de fórmula (1) são descritos na Patente US 6 248 314. Eles incluem Red Color N° 120, Yellow Color N° 4, Yellow Color N° 5, Red Color N° 201, Red Color N° 227, Orange Color N° 205, Brown Color N° 201, Red Color N° 502, Red Color N° 503, Red Color N° 504, Red Color N° 506, Orange Color N° 402, Yellow Color N° 402, Yellow Color N° 406, Yellow Color N°
20 407, Red Color N° 213, Red Color N° 214, Red Color N° 3, Red Color N° 104, Red Color N° 105(1), Red Color N° 106, Green Color N° 3, Orange Color N° 207, Yellow Color N° 202 (1), Yellow Color N° 202 (2), Blue Color N° 202, Blue Color N° 203, Blue Color N° 205, Blue Color N° 2, Yellow Color N°
25 203, Blue Color N° 201, Green Color N° 201, Blue Color N° 1, Red Color N° 230(1), Red Color N° 231, Red Color N° 232, Green Color N° 204, Green Color N° 205, Red Color N° 401, Yellow Color N° 403(1), Green Color N° 401, Green Color N° 401, Green Color N° 402, Black Color N° 401, e Purple Color N° 401, especialmente Black Color N° 401, Purple Color N° 401, Orange Color N° 205.
30

Esses corantes ácidos podem ser empregados tanto como componente único ou em qualquer combinação deles.

Composições de corantes capilares compreendendo um corante ácido são conhecidas. Eles são, por exemplo, descritos em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Malbach, editora Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, Basile, 1986, vol 7, Ch. Zviak, The Science of Cabelo Care, capítulo 7, páginas 248 - 250, especialmente na página 253 e 254.

Composições de tintura capilar que compreendem um corante ácido têm um pH de 2-6, de preferência 2-5, mais preferentemente 2,5-4,0.

Os corantes da fórmula (1) de acordo com a presente invenção também podem ser prontamente usados na composição com corantes ácidos e/ou adjuvantes, por exemplo,

- corantes ácidos e um carbonato de alquileno, conforme descrito na patente US 6 248 314, especialmente nos exemplos 1 e 2;

- composições de corantes capilares ácidos compreendendo vários tipos de solventes orgânicos representados por álcool benzílico como um solvente penetrante têm boa penetrabilidade no cabelo, conforme descrito no pedido de patente japonês aberto à inspeção pública n^{os} 210023/1986 e 101841/1995;

- composições de corantes capilares ácidos com um polímero solúvel em água ou semelhante para evitar a queda da composição de corante capilar, conforme descrito no pedido de patente japonês aberto à inspeção pública n^{os} 87450/1998, 255540/1997 e 245348/1996;

- composições de corantes capilares ácidos com um polímero solúvel em água de álcoois aromáticos, carbonatos de alquileno baixos, ou semelhante conforme descrito no pedido de patente japonês aberto à inspeção pública N^o 53970/1998, e pedido de patente japonês n^o 23911/1973.

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

Além disso, os corantes da fórmula (1) também podem ser empregados em combinação com sistemas de corantes de oxidação.

Os corantes de oxidação que, no estado inicial, não são coran-

tes, mas precursores de corante, são classificados de acordo com suas propriedades químicas em compostos reveladores e compostos de ligação.

Corantes de oxidação apropriados são descritos por exemplo na

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

5 - "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, editora Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, Basle, 1986, vol. 7, Ch. Ziviak, A ciência do Cuidado dos Cabelos, capítulo 8, na páginas 264, - 267 (corantes de oxidação);

Compostos reveladores preferidos são por exemplo, aminas aromáticas primárias, que são substituídas na posição para- ou orto- com um
10 resíduo hidróxi ou amino substituído ou não-substituído, ou derivados de diaminopiridinas, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraaminopirimidinas, ou aldeídos insaturados conforme descritos na DE 19 717 224, especialmente na página. 2, l. 50 até l. 66, e na p. 31, 8 até l. 12, ou compostos reveladores catiônicos conforme descrito no WO 00/43367, especialmente na p. 21. 27 até p. 8, l. 24, em particular
15 na p. 9, l. 22 até p. 11, l. 6.

Além disso, podem ser usados compostos reveladores em sua forma de sal de ácido de adição fisiologicamente compatíveis, tais como cloridrato ou sulfatos. Compostos reveladores que têm radicais OH também são
20 apropriados em sua forma de sal juntamente com uma base, tais como fenolatos de metal alcalino.

Compostos reveladores preferidos são divulgados na DE 19959479, p.2, l. 8-29.

Compostos reveladores mais preferidos são p-fenilenodiaminas,
25 p-toluilendiaminas, p-aminofenol, m-aminofenol, o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilenodiamina, sulfatos de 2-amino-4-hidróxi-etilaminoanisola, hidroxietil-3,4-metilenodioxianilina, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenzeno, 2,6-dimetóxi-3,5-diaminopiridina, cloridrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxietil-p-fenilenodiamina), sulfato de hidroxietil-p-fenilenodiamina, 4-amino-3-metilfenol, sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol,
30 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H-pirazola, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidróxi-4,5,6-

triaminopirimidina ou sulfato de 4-hidróxi-2,5,6-triaminopirimidina.

Compostos de ligação são derivados de m-fenilenodiamina, naf-tóis, resorcina e derivados de resorcina, pirazolonas e derivados de m-aminofenol, e mais preferentemente os compostos de ligação divulgados na
5 DE 19959479, p.1, l. 33 até p.3, l. 11.

Os corantes da fórmula (1) também podem ser empregados jun-tos com aldeídos insaturados, conforme divulgado na DE 19 717 224 (p. 2, l. 50 até l. 66 e na p. 3 l. 8 até l. 12), que podem ser empregados como corantes diretos, ou alternativamente junto com precursores de corante de oxidação.

10 Além desses são preferidos, para uma combinação com um co-rante de fórmula (1), os seguintes precursores de corante de oxidação:

- combinação de revelador/acoplador 2,4,5,6-tetraaminopirimidi-na e 2-metilresorcina para obter tonalidades avermelhadas;

- p-toluenodiamina e 4-amino-2-hidroxitolueno para se obter to-
15 nalidades azul-violeta;

- p-toluenodiamina e 2-amino-4-hidroxi-etilaminoanisola para se obter tonalidades azul;

- p-toluenodiamina e 2,4-diamino-fenoxietinol para se obter tona-
lidades azuis;

20 - metil-4-aminofenol e 4-amino-2-hidroxitolueno para se obter tonalidades laranja;

- p-toluenodiamina e resorcinas para se obter tonalidades mar-rom-esverdeadas;

25 - p-toluenodiamina e 1-naftol para se obter tonalidades azul-vio-leta, ou

- p-toluenodiamina e 2-metilresorcina para se obter tonalidades marrom-ouro.

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

30 Compostos auto-oxidizáveis são compostos aromáticos com mais do que dois substituintes no anel aromático, que têm um potencial re-dox muito baixo e, portanto, serão oxidados quando expostos ao ar. Os tin-

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

Compostos auto-oxidáveis são, por exemplo, benzeno indeno, ou indolina, especialmente derivados de 5,6-dihidroxiindeno ou 5,6-
5 dihidroxiindolina conforme são descritos no WO 99/20234, especialmente na p. 26, l. 10 até p. 28, l. 15, ou no WO 00/28957 na p. 2, terceiro parágrafo.

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

Derivados de indeno auto-oxidáveis preferidos são 5,6-dihidroxiindeno, 2-metil-5,6-dihidróxi-indeno, 3-metil-5,6-dihidroxiindeno, 1-metil-5,6-dihidroxiindeno, 2,3-dimetil-5,6-dihidróxi-indeno, 5-metóxi-6-dihidroxiindeno, 5-acetóxi-6-hidroxiindeno, 5,6-diacetoxiindeno, ácido de 5,6-dihidroxiindeno-2-carbônico, e os sais desses compostos, que são obteníveis com ácido.
15

Os corantes da fórmula (1) também podem ser empregados em combinação com corantes que ocorrem naturalmente, tais como henna vermelha, henna natural, henna preta, flor de camomila, madeira de sândalo, chá preto, casca de Rhamnus frangula, sagú, madeira campeche, raiz de garança, borracha, raiz de cedro e orchanet. Tais corantes são descritos, por exemplo, na EP - A - 404 868, especialmente na p. 3, l. 55 até p.4. l. 9.
20

Além disso, os corantes da fórmula (1) também podem ser empregados em combinação com compostos diazotizados capeados
25

Compostos diazotizados apropriados são, por exemplo, os compostos das fórmulas (1) - (4) no WO 2004/019897 (páginas ponte 1 e 2) e os componentes de ligação solúveis em água correspondentes (I) - (IV) conforme divulgado na mesma referência.

Outros corantes preferidos ou combinações 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, sendo que as misturas de pelo menos dois corantes catiônicos são divulgadas, especialmente p.2, l. 7 até p.4, l. 1, de preferência p. 4, l. 35 até p.8, l. 21; formulações p.11, último § - p. 28, l. 19;

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

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

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

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

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

(DC-07): EP 998 908, onde os tingimentos de oxidação compreendendo um corante direto catiônico e pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 - p. 4, l. 1) são divulgados; formulações tintoriais p. 47, l. 25 até p. 50, l. 29;

(DC-08): FR-2788432, onde são divulgadas combinações de corantes catiônicos com Arianores, especialmente p. 53, l. 1 até p. 63, l. 23, mais especialmente p. 51 até 52, mais especialmente Basic Brown 17, Basic Brown 16, Basic Red 76, e Basic Red 118, e/ou pelo menos um Basic Yellow 57, e/ou pelo menos um Basic Blue 99; ou combinações de arianores e/ou corantes oxidantes;

(DC-09): DE-A 19713 698, onde são divulgadas as combinações de corantes diretos e fixador de onda permanente compreendendo um agente de oxidação, um corante de oxidação e um corante direto; especialmente

p. 4, l. 65 até p. 5, l. 59;

(DC-10): EP 850 638, onde são divulgados os compostos reveladores e os agentes oxidantes; especialmente p. 2, l. 27 até p. 7, l. 46 e de preferência p. 7, l. 20 até p. 9, l. 26; formulações de secagem, p. 2, l. 3-12 e l. 30 até p. 14, e p. 28, l. 35-p. 30, l. 20; de preferência p. 30, l. 25, p. 32, l. 30;

(DC-11): US 6. 190 421 onde 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), na forma de pó, contendo um ou mais corantes diretos (col. 5, l. 40 - col. 7, l. 14), opcionalmente disperso em um excipiente pulverulento orgânico e/ou um excipiente pulverulento mineral, e uma composição (C) contendo um ou mais agentes oxidantes são divulgados; formulações col. 8, l. 60 - col. 9, l. 56;

(DC-12): US 6. 228. 129, onde uma composição pronta para uso compreendendo pelo menos uma base de oxidação, pelo menos um corante catiônico direto e pelo menos uma enzima do tipo 2 elétron oxidoreductase na presença de pelo menos um doador para a referida enzima são divulgados; especialmente col. 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulações tintoriais na col. 2, l. 16 até col. 25, l. 55, um dispositivo de tintura de múltiplos-compartimentos é descrita na col. 26, l. 13-24;

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

(DC-14): WO 99/20234, onde são descritas composições compreendendo pelo menos um corante catiônico direto, e pelo menos um corante auto-oxidável, especialmente benzeno, indeno e derivados de indolina, de preferência corantes diretos em p. 2, l. 19 até p. 26, l. 4, e corantes auto-oxidáveis conforme divulgado especialmente na p. 26, l. 10 até 28, L. 15; formulações secadoras especialmente em p. 34, l. 5 até p. 35, Li 18;

(DC-15): EP850 636, onde são divulgadas composições tintoriais de oxidação compreendendo pelo menos um corante direto e pelo menos um derivado de meta-aminofenol como componente de ligação, e são divulgados pelo menos um composto revelador e um agente de oxidação, especialmente p. 5, l. 41 a p. 7, l. 52, e formulações de secagem p. 19- l. 50, p. 22, l. 12;

(DC-16): EP-A-850 637, onde são divulgadas as composições tintoriais por oxidação compreendendo pelo menos uma base de oxidação selecionada de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquilenodiaminas, e os seus sais de adição ácidos, pelo menos um aglutinante selecionado de meta-difenóis, e seus sais de adição ácidos, pelo menos um corante direto catiônico, e são especialmente divulgados pelo menos um agente de oxidação, p. 6, l. 50 a p. 8, l. 44; e formulações de secagem p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;

(DC-17): WO 99/48856, onde as composições tintoriais são divulgadas por oxidação compreendendo aglutinantes catiônicos, especialmente p. 9, l. 16 - p. 13, l. 8, e p. 11, l. 20 - p. 12, l. 13; e formulações de secagem à p. 36, l. 7 – p. 39, l. 24;

(DC-18): DE 197 172 24, onde são divulgados agentes de secagem compreendendo aldeídos insaturados e compostos aglutinantes e o compostos de grupo amina primário e secundário, compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, amino ácidos, oligopeptídeos, compostos hidróxi aromáticos, e/ou pelo menos um composto CH ativo p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; e formulações tintoriais p. 8, l. 25 – p. 9, l. 61.

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

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

De preferência os corantes da fórmula (1) estão incorporados na

composição para tratamento do material orgânico, de preferência para tingimentos em quantidades de 0,001 - 5% em peso (aqui posteriormente indicado meramente por "%"), particularmente 0,005 - 4%, mais particularmente 0,2 - 3%, baseado no peso total da composição.

5 As formulações podem ser aplicadas na fibra contendo queratina, de preferência o cabelo humano, de diferentes formas técnicas.

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

10 Usualmente, as composições tintoriais são aplicadas ao conteúdo da fibra de queratina em uma quantidade de 50 até 100 g.

Formas preferidas das formulações são dispositivos prontos-para-uso ou de múltiplos compartimentos, ou 'kits' ou quaisquer sistemas de embalagens de múltiplos compartimentos, estando os compartimentos conforme descrito, por exemplo, na US 6.190.421, col 2, l. 16 a 31.

15 O valor do pH das composições tintoriais prontas para uso é usualmente de 2 até 11, de preferência de 5 até 10.

De preferência, as composições tintoriais, que não são estáveis à redução, são preparadas com composições livres de agente de oxidação, imediatamente antes do processo de tingimento.

20 Um modo de execução preferido da presente invenção refere-se à formulação de corantes, no qual os corantes de fórmula (1) estão na forma de pó.

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

30 Formulações para o cuidado com os cabelos apropriadas são preparações para o tratamento capilar, por exemplo preparações de lavagem capilar na forma de xampus e condicionadores, preparações para o cuidado com os cabelos, por exemplo, produtos leave-on tais como sprays, cremes, géis, loções, musses e óleos, tónicos capilares, cremes para penteados, géis para penteados, pomadas, cremes de enxaguar, pacotes de tra-

tamento, tratamento capilar intensivo, preparados para estruturação dos cabelos, por exemplo, preparações capilares permanentes para ondulações permanentes (ondulações quentes, ondulações suaves, ondulações frias), estiramento capilar, preparados líquidos para o assentamento capilar, espumas capilares, laquês, preparados descolorantes, por exemplo, soluções de peróxido de hidrogênio, xampus clareadores, cremes descolorantes, pós descolorantes, pastas descolorantes, ou óleos descolorantes, temporário, tinturas para semipermanentes ou para cabelos com permanente, preparados contendo corantes auto-oxidantes, ou corantes capilares naturais, tais como henna ou camomila.

Para uso em cabelo humano, as composições tintoriais da presente invenção podem ser usualmente incorporadas em um carreador cosmético aquoso. Carreadores cosméticos aquosos apropriados incluem, por exemplo, emulsões água/óleo (W/O), óleo/água (O/W), óleo/água/óleo (O/W/O), água/óleo/água (W/O/W) ou PIT e todos os tipos de microemulsões, cremes, sprays, emulsões, géis, pós, e também soluções espumantes contendo surfactante, por exemplo xampus ou outros preparados, que são apropriados para uso em fibras contendo queratina. Tais formas de uso são descritas em detalhe na Divulgação da Pesquisa 42448 (Agosto de 1999). Se necessário, é possível incorporar as composições tintoriais em carreadores anidros, conforme descrito, por exemplo, na US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. As composições tintoriais de acordo com a invenção também são excelentemente apropriadas para o método de tingimento descrito na DE-A-3 829 870 usando um pente de tingimento ou uma escova de tingimento.

Os constituintes do carreador aquoso estão presentes nas composições tintoriais da presente invenção nas quantidades usuais, por exemplo emulsificantes podem estar presentes nas composições tintoriais em concentrações de 0,5 a 30% em peso, e espessantes em concentrações de 0,1 a 25% em peso da composição tintorial total.

Outros carreadores para composições tintoriais são descritos, por exemplo em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, editora

Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Cabelo Care, capítulo 7, pp. 248-250, especialmente na p. 243, l. 1 a p. 244, l. 12.

água

- 5 Um xampu tem, por exemplo, a seguinte composição:
 0,01 a 5% em peso de um corante da fórmula (1);
 8% em peso de laurilcitrate sulfossuccinato de dissódio de PEG-5, lauret sulfato de sódio;
 20% em peso de cocoanfoacetato de sódio;
 10 0,5% em peso de metóxi PEG/PPG-7/3 aminopropil dimeticona;
 0,3% em peso de cloreto de hidroxipropil guar hidroxipropitrimônio;
 2,5% em peso de gliceril palmato hidrogenado de PEG-200; coato de glicerila de PEG-7;
 0,5% em peso de diestearato de PEG-150;
 15 2,2% em peso de ácido cítrico;
 perfume, conservantes; e
 água ad 100%.

Os corantes da fórmula (1) podem ser armazenados em um preparado líquido até pastoso (aquosa ou não-aquosa) ou na forma de um pó seco.

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

As composições tintoriais de acordo com a invenção podem compreender quaisquer ingredientes ativos, aditivos ou adjuvantes conhecidos para tais preparações, tais como agentes tensoativos, solventes, bases, ácidos, perfumes, adjuvantes poliméricos, espessantes e estabilisantes leves.

Os seguintes adjuvantes são usados de preferência nas composições tintoriais capilares da presente invenção:

- 30 - polímeros não-iônicos, por exemplo, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinila, copolímeros de polivinil-pirrolidona e vinilpirrolidona/acetato de vinila e polissiloxanas;

- polímeros catiônicos, tais como éteres de celulose quaternizados, polissiloxanas contendo grupos quaternários, polímeros de dimetildialil cloreto de amônio, copolímeros de dimetildialilcloreto de amônio e ácido acrílico, conforme disponível comercialmente sob o nome Merquat® 280 e seu uso em tinturas capilares conforme descrito, por exemplo, na DE-A-4 421 031, especialmente p. 2, l. 20 a 49, ou na EP-A-953 334;

- copolímeros de acrilamida/cloreto de dimetildialil amônio, copolímeros de sulfato de dietila quaternizado/metacrilato de dimetilaminoetila/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloreto de imidazólio;

10 - álcool polivinílico quaternizado:

- polímeros iônicos bipolares e anfóteros, tais como acrilamida-propiltrimetil cloreto de amônio/copolímeros de acrilato e copolímeros de octil acrilamida/metacrilato de metila/metacrilato de terc-butilaminoetila/metacrilato de 2-hidroxipropila;

15 - polímeros aniônicos, tais como, por exemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, acetato de vinila/copolímeros de ácido crotônico, vinilpirrolidona/copolímeros de acrilato de vinila, acetato de vinila/maleato de butila/copolímeros de acrilato de isobornila, copolímeros de éter metil vinílico/anidrido maléico e ácido acrílico/acrilato de etila/terpolímeros de N-terc-butil acrilamida;

20 - espessantes, tais como ágar, goma guar, alginatos, goma xantana, goma arábica, goma de caraia, farinha de alfarroba, gomas de linhaça, dextranos, derivados de celulose, por exemplo, metil celulose, hidróxilquili celulose e carboximetil celulose, frações de amido e derivados tais como amilose, amilopectina e dextrinas, argilas, por exemplo, bentonita ou hidrocolóides totalmente sintéticos tais como, por exemplo, álcool polivinílico;

- agentes estruturantes, tais como glucose e ácido maléico;

25 - compostos condicionadores capilares, tais como fosfolipídeos, por exemplo, lecitina de soja, lecitina de ovo, cefalinas, óleos de silicone, e compostos condicionadores, tais como aqueles descritos na DE-A-19 729 080, especialmente p. 2, l. 20 a 49, EP-A-834 303, especialmente p. 2, l. 18 - p. 3, l. 2, ou EP-A-312 343, especialmente p. 2, l. 59 - p. 3, l. 11;

- hidrolisados de proteína, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína de leite, proteína de soja e hidrolisados de proteína de trigo, seus produtos de condensação com ácidos graxos e também hidrolisados de proteína quaternizados;
- 5 - óleos de perfume, dimetil isosorbitol e ciclodextrinas,
- solubilizantes, tais como etanol, isopropanol, etileno glicol, propileno glicol, glicerol e dietileno glicol,
- ingredientes ativos anticaspa, tais como piroctonas, olaminas e zinco omadinas,
- 10 - substâncias para o ajuste do valor do pH;
- pantenol, ácido pantotênico, alantoína, ácidos pirrolidonacarboxílicos e seus sais, extratos de plantas e vitaminas;
- colesterol;
- estabilizantes de luz e absorvedores de UV conforme listado na

15 Tabela abaixo:

Tabela 1: Absorvedores de UV que podem ser usados nas composições tintoriais da presente invenção		
Nº.	Denominação química	CAS Nº.
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-Dihidroxibenzofenona	131-56-6
5	2,2',4,4'-Tetrahidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-Hidróxi-4-metóxi benzofenona;	131-57-7
7	2,2'-Dihidróxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
8	2,2'-Dihidróxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
9	1-[4-(1,1-Dimetiletil)fenil]-3-(4-metóxi)fenil]propano-1,3-diona	70356-09-1
10	3,3,5-Trimetil ciclohexil-2-hidróxi benzoato	118-56-9
11	p-metoxicinamato de isopentila	71617-10-2
12	Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	Mentil salicilato	89-46-3
14	2-Etilhexil 2-ciano,3,3-difenilacrilato	6197-30-4
15	2- etilhexil 4- (dimetilamino)benzoato	21245-02-3
16	2- etilhexil 4- metóxicinamato	5466-77-3
17	2- etilhexil salicilato	118-60-5
18	Ácido benzóico, 4,4',4''-(1, 3,5- triazina-2,4,6-triiltriimino)tris-tris(2-etilhexil)éster; 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-óxi)-	88122-99-0

Tabela 1: Absorvedores de UV que podem ser usados nas composições tintoriais da presente invenção

Nº.	Denominação química	CAS Nº.
	1,3,5-triazina	
19	ácido benzóico, 4-amino-, etil éster, polímero com oxirano	113010-52-9
20	2-Propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[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-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
23	2,4-bis[[4-(2-etilhexilóxi)-2-hidróxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)	187393-00-6
24	Ácido benzóico, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-dil]diimino]bis-, bis(2-etilhexil)éster	154702-15-5
25	Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-	155633-54-8
26	Malonato de dimeticodietilbezal	207574-74-1
27	Ácido benzóico, 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-etilhexil)oxi]fenil]-	208114-14-1
30	Ácido 2-propenóico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	Ácido benzóico, 2-hidróxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metil éster	94134-93-7
32	1,2,3-Propanotriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	Ácido benzenoacético, 3,4-dimetóxi-a-oxo-	4732-70-1
34	Ácido 2-propenóico, 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-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil)- ou Uvasorb K2A	288254-16-0
37	Ácido 2-hidróxi-4-metoxi benzofenona-5-sulfônico	4065-45-6
38	Alfa-(2-oxoborn-3-ilideno)tolueno-4-ácido sulfônico e seus sais	56039-58-8
39	Metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2,2,1]hept-2-ilideno)metil]anilínio sulfato;	52793-97-2
40	Ácido 4-aminobenzóico	150-13-0
41	Ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfônico	27503-81-7
42	Ácido 3,3'-(1,4-fenilenodimetileno)bis[7,7-dimetil-2-oxo-bicyclo[2.2.1]heptano-1-metanossulfônico]	90457-82-2
43	Ácido 1H-benzimidazol-4,6-dissulfônico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, sal de disódio	180898-37-7
44	Ácido benzenossulfônico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidróxi-5-(1-metil-propil)-, sal de monosódio	92484-48-5
45	1-Dodecanamínio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil]N,N-dimetil-, sal com o ácido 4-metilbenzenossulfônico (1:1)	156679-41-3
46	1-Propanamínio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)amino]-, cloreto	177190-98-6
47	Ácido 1H-benzimidazol-4,6-dissulfônico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-	170864-82-1

Tabela 1: Absorvedores de UV que podem ser usados nas composições tintoriais da presente invenção

Nº.	Denominação química	CAS Nº.
48	1-Propanamínio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, sulfato de metila (sal)	340964-15-0
49	2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-benzimidazol-4,6-diácido sulfônico monossódio sal ou tetrassulfonato de disódio fenil dibenzimidazol ou Neohe-liopan AP	349580-12-7,

O uso de absorvedores de UV pode efetivamente proteger cabelos naturais e tingidos dos danos do efeito dos raios solares e aumentar a estabilidade da cor com lavagem de cabelos tingidos.

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

- benzotriazóis catiônicos absorvedores de UV como, por exemplo, descrito no WO 01/36396 especialmente nas pp. 1, l. 20 a p. 2, l. 24, e de preferência nas pp. 3 a 5, e na p. 26 a 37;
- benzotriazolas catiônicas absorvedoras de UV em combinação com antioxidantes conforme descrito no WO 01/36396, especialmente na p. 11, l. 14 a p. 18;
- Absorvedores de UV em combinação com antioxidantes conforme descrito na Patente US 5 922 310, especialmente na col. 2, l. 1 a 3;
- Absorvedores de UV em combinação com antioxidantes conforme descrito na Patente US 4 786 493, especialmente na col. 1, 42 a col 2, l. 7, e preferentemente na col. 3, 43 a col 5, l. 20;
- combinação de absorvedores de UV conforme descrito na Patente US 5 830 441, especialmente na col 4, l. 53 a 56;
- combinação de absorvedores de UV conforme descrito no WO 01/36396, especialmente na p. 11, l. 9 a 13; ou
- derivados de triazina conforme descrito no WO 98/22447, especialmente na p. 1, l. 23 a p. 2, l. 4, e preferentemente na p. 2, l. 11 a p. 3, l. 15 e mais preferentemente na p. 6 a 7, e 12 a 16.

Preparações cosméticas apropriadas podem conter usualmente de 0,05 a 40% em peso, de preferência de 0,1 a 20% em peso, baseado no peso total da composição, de um ou mais absorvedores de UV;

- reguladores de consistência, tais como ésteres de açúcar, poli-ol ésteres ou poliol alqui éteres;
- gorduras e ceras, tais como espermacete, cera de abelha, cera montana, parafinas, álcoois graxos e ésteres de ácido graxo;
- 5 - alcanolamidas graxas;
- polietileno glicóis e polipropileno glicóis contendo um peso molecular de 150 a 50000, por exemplo tal como aqueles descritos na EP-A-801 942, especialmente p. 3, l. 44 a 55,
- agentes complexantes, tais como EDTA, NTA e ácidos fosfônicos,
- 10 cos,
- substâncias entumescedoras e de penetração, tais como poli-óis, e ésteres de polióis, conforme listado extensamente, por exemplo, na EP-A-962 219, especialmente p. 27, l. 18 a 38, por exemplo, glicerol, propi-
15 leno glicol, monoetil éter propileno glicol, butil glicol, álcool benzílico, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidinas, uréias e também fosfatos primários, secundários, e terciários, imidazolas, taninas, pirróis;
- opacificantes, tais como látex;
- agentes perolisantes, tais como monoestearato e diestearato de etileno glicol;
- 20 - propelentes, tais como misturas de propano-butano, N₂O, di-
 metil éter, CO₂ e ar;
- antioxidantes; de preferência os antioxidantes fenólicos e com-
 postos de nitroxila impedidos divulgados em ip.com (IPCOM # 000033153D);
- polímeros contendo açúcar, conforme descrito na EP-A-970 687;
- 25 - sais de amônio quaternário, conforme descrito no WO 00/10517;
- Agentes inibidores de bactérias, como conservantes que têm
 uma ação específica contra bactérias gran-positivas, tais como 2,4,4'-
 triclora-2'-hidroxidifenil éter, clorohexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)he-
 xano) ou TCC (3,4,4'-triclora-carbanilida). Um grande número de substâncias
30 aromáticas e óleos etéreos também tem propriedades antimicrobianas. E-
 xemplos típicos são os ingredientes ativos eugenol, mentol e timol em óleo
 de cravo, óleo de meta e óleo de tomilho. Um agente desodorante natural de

interesse é o álcool de terpeno farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol), que está presente em óleo de flor de limão. Monolaurato de glicerol também mostrou ser um agente bacteriostático. A quantidade adicional de agentes inibidores de bactéria presentes é usualmente de 0,1 a 2% em peso, baseado nos conteúdos sólidos das preparações;

As composições tintoriais de acordo com a presente invenção geralmente compreendem pelo menos um agente tenso-ativo.

Agentes tensoativos apropriados são iônicos bipolares ou anfólicios, ou mais preferentemente agentes tensoativos aniônicos, não-iônicos e/ou catiônicos.

Apropriados agentes tensoativos aniônicos apropriados nas composições tintoriais de acordo com a presente invenção incluem todas as substâncias ativas aniônicas que são apropriadas para uso no corpo humano. Tais substâncias são caracterizadas por um grupo aniônico que melhore a solubilidade na água, por exemplo, um carboxilato, sulfato, sulfonato ou grupo fosfato, e um grupo alquila lipófilo contendo aproximadamente 10 até 22 átomos de carbono. Além disso, glicol ou grupos éter poliglicol, éster, éter e grupos amida e também grupos hidróxi podem estar presentes na molécula. Os seguintes são exemplos de agentes tensoativos aniônicos apropriados, cada qual na forma de sódio, potássio ou sais de amônio ou sais monoalcanolamônio, dialcanolamônio ou trialcanolamônio contendo 2 ou 3 átomos de carbono no grupo alanol:

- ácidos graxos lineares contendo 10 a 22 átomos de carbono (sabões),
- éteres de ácidos carboxílicos de fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, sendo que R é um grupo alquila linear contendo 10 até 22 átomos de carbono e $x = 0$ ou de 1 a 16,
- acil sarcosídeos contendo 10 até 18 átomos de carbono no grupo acila,
- tauretos de acila contendo 10 até 18 átomos de carbono no grupo acila,
- isotionatos de acila contendo 10 até 18 átomos de carbono no

grupo acila,

- monoalquilésteres e dialquilésteres sulfossuccínicos contendo 8 até 18 átomos de carbono no grupo alquila e monoalquilpolioxietil ésteres sulfossuccínicos contendo 8 até 18 átomos de carbono no grupo alquila e de

5 1 até 6 grupos oxietila,

- sulfonatos alcano lineares contendo 12 até 18 átomos de carbono,

- sulfonatos de α -olefina lineares contendo 12 até 18 átomos de carbono,

10 - metilésteres de ácido α -sulfo graxos de ácidos graxos contendo 12 até 18 átomos de carbono,

- alquil sulfatos e alquil poliglicol éter sulfatos de fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, nos quais R' é de preferência um grupo alquila linear contendo 10 até 18 átomos de carbono e $x' = 0$ ou de 1 até 12,

15 - misturas de hidroxissulfonatos tensoativos de acordo com DE-A-3 725 030;

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

20 - sulfonatos de ácidos graxos insaturados contendo 12 até 24 átomos de carbono e 1 até 6 duplas ligações de acordo com DE-A-3 926 344, especialmente p. 2, l. 36 a 54,

25 - ésteres de ácido tartárico e ácido cítrico com álcoois que são produtos de adição de aproximadamente 2 a 15 moléculas de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com álcoois graxos contendo de 8 até 22 átomos de carbono, ou

- agentes tensoativos aniônicos, conforme descrito no WO 00/10518, especialmente p. 45, l. 11 a p. 48, l. 3.

30 Agentes tensoativos aniônicos preferidos são sulfatos de alquila, éteres sulfatos de alquil poliglicol, e ácidos de éteres carboxílicos com 10 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e até 12 grupos éter glicol na molécula, e também especialmente sais de ácidos C_8-C_{22} carboxílicos saturados e

especialmente insaturados, tais como ácido oléico, ácido esteárico, ácido isoesteárico e ácido palmítico.

Compostos tensoativos que carregam pelo menos um grupo amônio quaternário $-\text{COO}^-$ ou um grupo $-\text{SO}_3^-$ na molécula são agentes tensoativos iônicos bipolares terminais. É dada preferência às denominadas betaínas, tais como os glicinatos de N-alkuil-N,N-dimetilamônio, por exemplo, glicinato de cocoalquildimetilamônio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-di-metilamônio, por exemplo, glicinato de cocoacilaminopropildimetilamônio, e 2-alkuil-3-carboximetil-3-hidroxi-etilimidazolina contendo de 8 até 18 átomos de carbono no grupo alkila ou acila, e também glicinato de cocoacilamino etilhidroxietilcarboximetil glicinato. Um agente tensoativo iônico bipolar preferido é o derivado de amida de ácido graxo conhecido pelo nome CTFA cocoamidopropil betaína.

Agentes tensoativos anfólicos são compostos tensoativos que, além de um grupo $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -alkila ou grupo acila, contêm pelo menos um grupo amino livre e pelo menos um grupo $-\text{COOH}$ ou $-\text{SO}_3\text{H}$ na molécula e são capazes de formar sais internos. Exemplos de agentes tensoativos anfólicos apropriados incluem N-alkuilglicinas, ácidos N-alkuilpropionicos, ácidos N-alkuilaminobutíricos, ácidos N-alkuiliminodipropionicos, N-hidroxi-etil-N-alkuilamidopropilglicinas, N-alkuilaurinas, N-alkuilsarcosinas, ácidos 2-alkuilaminopropionicos e ácidos alkuilaminoacéticos, cada qual contendo aproximadamente de 8 até 18 átomos de carbono no grupo alkila. Agentes tensoativos anfólicos aos quais é dada preferência são N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato e $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ acilsarcosina.

Agentes tensoativos não-iônicos apropriados são descritos no WO 00/10519, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Agentes tensoativos não-iônicos contêm como grupo hidrófilo, por exemplo, um grupo poliálcool, um grupo poliálquilenoglicol éter ou uma combinação de poliálcool e grupos poliglicol éter. Tais compostos são, por exemplo:

- produtos de adição de 2 até 30 mols de óxido de etileno e/ou 0 a 5 mols de óxido de propileno com álcoois graxos lineares contendo de 8 até 22 átomos de carbono, com ácidos graxos contendo 12 até 22 átomos

de carbono e com alquilfenóis contendo 8 até 15 átomos de carbono no grupo alquila,

- monoésteres e diésteres de ácido C_{12} - C_{22} graxo dos produtos de adição de 1 até 30 mols de óxido de etileno com glicerol,
- 5 - C_8 - C_{22} alquil mono- e -oligo-glicosídeos e seus análogos etoxilados,
- produtos de adição de 5 até 60 mols de óxido de etileno com óleo de mamona e óleo de mamona hidrogenado,
- produtos de adição de óxido de etileno com ésteres de ácido
- 10 graxo de sorbitano,
- produtos de adição de óxido de etileno com alcanolamidas de ácido graxo.

Os agentes tensoativos que são produtos de adição de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com álcoois graxos ou derivados de tais produtos de adição tanto podem ser produtos contendo um homólogo de distribuição "normal", ou produtos contendo uma distribuição de homólogos restrita. Distribuição "normal" de homólogos são misturas de homólogos obtidos na reação de álcool graxo e óxido de alquilenos usando metais alcalinos, hidróxidos de metal alcalino ou alcoolatos de metal alcalino como catalisadores.

20 Uma distribuição de homólogos restrita, por outro lado, é obtida quando, por exemplo, hidrotalcitas, sais de metais alcalinos de éter de ácidos carboxílicos, óxidos de metal alcalino, hidróxidos ou alcoolatos são usados como catalisadores.

O uso de produtos contendo distribuição restrita de homólogos

25 podem ser preferidos.

Exemplos de agentes tensoativos catiônicos que podem ser usados nas composições tintoriais de acordo com a invenção são especialmente compostos de amônio quaternário. É dada preferência a haletos de amônio, tais como alquiltrimetilcloreto de amônio, dialquildimetilcloreto de amônio e trialquilmetilcloreto de amônio, por exemplo, cetiltrimetilcloreto de amônio, esteariltrimetilcloreto de amônio, diestearildimetilcloreto de amônio, laurildimetilcloreto de amônio, laurildimetilbenzilcloreto de amônio e tricetilmetilclo-

30

reto de amônio. Outros agentes tensoativos catiônicos que podem ser usados de acordo com a invenção são hidrolisados de proteína quaternizados.

Também são apropriados óleos de silicone catiônicos, tais como, por exemplo, os produtos comercialmente disponíveis Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; uma trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsão Dow Corning 929 (compreendendo um silicone modificado por hidroxilamino, que é também referido como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) e também Abil[®]-Quat 3270 e 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanas diquaternárias, quaternio-80), ou silicones, conforme descrito no WO 00/12057, especialmente p. 45, l. 9 a p. 55, l. 2.

Alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido graxo, tais como as estearilamidopropildimetilaminas obteníveis sob o nome Tego Amid[®] 18 também são preferidas como agentes tensoativos nas presentes composições tintoriais. Elas se distinguem não somente por uma boa ação condicionadora, mas também especialmente por sua boa biodegradabilidade.

Compostos de éster quaternários, denominados "ésterquats", tais como os metil metosulfatos de hidróxilquildialcoiloxialquilamônio comercializados sob a marca registrada Stepantex[®], também são muito prontamente biodegradáveis.

Um exemplo de um derivado de açúcar quaternário que pode ser empregado como um agente tensoativo catiônico é o produto comercial Glucquat[®]100, de acordo com nomenclatura da CTFA, um "cloreto de lauril metil glucet-10 hidroxipropil cloreto de dimônio".

Os compostos contendo grupo alquila usados como agentes tensoativos podem ser substâncias únicas, mas o uso de matérias primas naturais de origem vegetal ou animal é geralmente preferido na preparação de tais substâncias, com o resultado de que as misturas de substâncias obtidas têm diferentes comprimentos de cadeia de acordo com os materiais de partida particulares empregados.

Os corantes da fórmula (1) são apropriados para o tingimento de material orgânico, de preferência fibras contendo queratina.

Um outro modo de execução preferido da presente invenção refere-se a um método de tratamento de fibras contendo queratina com um corante tiol de fórmula (1).

O processo compreende

5 (a) contactar a fibra de queratina com pelo menos um composto de fórmula (1),

(b) deixar as fibras repousarem, e

(c) depois enxaguar a fibra.

O processo para tingimento é, por exemplo, descrito no WO
10 01/66646 na página 15, linha 32 até página 16, linha 2.

Um outro método preferido compreende o tratamento dos cabelos na presença de um agente de redução.

Agentes de redução preferidos são, por exemplo, ácido tioglicólico ou seus sais, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiônico, 2-mercaptoetilamina, ácido tiolático, tioglicerina, sulfito de sódio,
15 ditionita, sulfito de amônio, bissulfito de sódio, metabissulfito de sódio ou hidroquinona.

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

20 (a) opcionalmente um agente de redução,

(b) pelo menos um corante tiol único da fórmula (1) como definido acima, e

(c) com um agente de oxidação.

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

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

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

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

Os corantes da fórmula (1) são apropriados para o tingimento de

todo o cabelo, isto é, quando se tingem o cabelo em uma primeira ocasião, e também para o retintimento subsequente, ou para o tingimento de cachos ou partes do cabelo.

Em geral, os corantes da fórmula (1) são deixados em uma fibra
5 por 5 até 45 minutos, em particular por 10 a 25 minutos, a 15 até 50°C.

Os corantes da fórmula (1) são aplicados nos cabelos, por exemplo, por massagem manual, com um pente, uma escova, ou uma garrafa, ou uma garrafa que é combinada com um pente ou jato.

Um modo de execução preferido do processo é a lavagem dos
10 cabelos após o tingimento com um xampu e/ou um ácido fraco, tal como ácido cítrico ou ácido tartárico.

Ainda é preferido um processo para tingimento de fibras de queratina que compreende o tratamento da fibra contendo queratina com pelo menos um corante de fórmula (1), uma base e um agente de oxidação.

15 O processo de tingimento por oxidação usualmente envolve o clareamento, isto é, ele envolve a aplicação às fibras contendo queratina, no pH básico, de uma mistura de bases e solução de peróxido de hidrogênio aquosa, deixando a mistura aplicada repousar nos cabelos, e depois enxaguando os cabelos. Ele permite, particularmente no caso do tingimento capilar, que a melanina seja clareada e o cabelo seja tingido.
20

O clareamento da melanina tem o efeito vantajoso de criar o tingimento unificado no caso de cabelos grisalhos, e no caso de cabelo naturalmente pigmentado, de "abrir" a cor do cabelo, isto é, torná-la mais visível.

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

Agentes oxidantes são, por exemplo, soluções de persulfato ou peróxido de hidrogênio diluídas, emulsões de peróxido de hidrogênio ou géis de peróxido de hidrogênio, peróxidos de metal alcalino-terroso, peróxidos orgânicos, tais como peróxidos de uréia, peróxidos de melamina, ou fixadores de bromato de metal alcalino também são aplicáveis se um pó matizante (shading powder) à base de corantes de cabelo diretos, semipermanentes, é
30

empregado.

Outros agentes de oxidação preferidos são

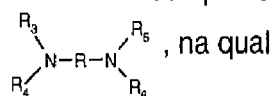
- agentes de oxidação para adquirir uma coloração viva, conforme descrito no WO 97/20545, especialmente p. 9, l. 5 até 9,

- 5 - agentes de oxidação na forma de solução fixadora de ondas permanente, conforme descrito em DE-A-19 713 698, especialmente p. 4, l. 52 até 55, e l. 60 e 61 ou EP-A-1062940, especialmente p. 6, l. 41 até 47 (e no WO 99/40895 equivalente).

10 O agente de oxidação mais preferido é o peróxido de hidrogênio, de preferência usado em uma concentração de cerca de 2 até 30%, mais preferentemente de cerca de 3 até 20%, e mais preferentemente de 6 até 12% em peso da composição correspondente.

15 Os agentes de oxidação podem estar presentes nas composições tintoriais de acordo com a invenção de preferência em uma quantidade de 0,01% até 6%, especialmente de 0,01% até 1%, baseado na composição tintorial total.

20 Em geral, o tingimento com um agente oxidativo é executado na presença de uma base, por exemplo, amônia, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metais alcalino-terrosos (potássio ou lítio), alcanol aminas, tais como mono-, di- ou trietanolaminas, hidróxidos de metal alcalino (sódio), hidróxidos de metal alcalino-terroso ou compostos da fórmula



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

- 25 R₃, R₄, R₅ e R₆ são independente 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 usualmente de cerca de 2 até 7, e em particular cerca de 2 até 5.

- 30 Um método preferido para se aplicar as formulações compreendendo os corantes da fórmula (1) no teor de fibras de queratina, de preferência no cabelo, é por uso de um dispositivo ou "kit" de tingimento de múltiplos

compartimentos, ou qualquer outro sistema de empacotamento de múltiplos compartimentos, conforme descrito, por exemplo, no WO 97/20545 na p. 4, l. 19 até l. 27.

O primeiro compartimento contem, por exemplo, pelo menos um corante de fórmula (1) e opcionalmente outros corantes diretos e um agente alcalinizante, e o segundo compartimento contem um agente oxidante; ou se o primeiro compartimento contem pelo menos um corante de fórmula (1) e opcionalmente outros corantes diretos, o segundo compartimento contem um agente alcalinizante e o terceiro compartimento um agente oxidante.

Um outro modo de execução preferido da presente invenção refere-se a um método de tingimento capilar com corantes oxidativos, que compreende

(a) misturação de pelo menos um corante da fórmula (1) e opcionalmente pelo menos um composto ligante e pelo menos um composto revelador, e um agente oxidante, que opcionalmente contem pelo menos um outro corante, e

(b) contactação das fibras contendo queratina com a mistura conforme preparado na etapa (a).

O valor do pH da composição livre de agente oxidante é usualmente de 3 até 11, e em particular de 5 até 10, e mais particularmente cerca de 9 até 10.

De preferência, uma composição pronta para uso de acordo com um primeiro modo de execução preferido é preparada por um processo que compreende uma etapa preliminar que envolve o armazenamento separado, por um lado, de uma composição (A) compreendendo, em um meio que é apropriado para tingimento, pelo menos um composto revelador, especialmente selecionado de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquilenodiaminas, e os seus sais de adição ácidos, pelo menos um ligante, especialmente selecionado de meta-fenilenodiaminas e os seus sais de adição ácidos, e pelo menos um corante da fórmula (1), e por outro lado, de uma composição (B) contendo, em um meio que é apropriado para tingimento, pelo menos um agente oxidante e a misturação de (A) e (B) juntos imediatamente antes da

aplicação desta mistura às fibras contendo queratina.

De acordo com um segundo modo de execução da preparação da composição tintorial pronta para uso, o processo inclui uma etapa preliminar que envolve o armazenamento separado, por um lado, de uma composição (A) compreendendo, em um meio que é apropriado para tingimento, pelo menos um composto revelador, especialmente selecionado de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquilenodiaminas, e os seus sais de adição ácidos, pelo menos um composto ligante, especialmente selecionado de meta-fenilenodiaminas e os seus sais de adição ácidos; e por outro lado, de uma composição (A') compreendendo, em um meio que é apropriado para tingimento, pelo menos um corante de fórmula (1), e finalmente uma composição (B) contendo, em um meio que é apropriado para tingimento, pelo menos um agente oxidante conforme definido acima, e a mistura dos mesmos, no momento do uso, imediatamente antes da aplicação desta mistura às fibras contendo queratina.

A composição (A') usada de acordo com este segundo modo de execução pode, opcionalmente, estar na forma de pó, o(s) corante(s) da fórmula (1) (eles próprios) constituindo, neste caso, toda a composição (A'), ou opcionalmente pode estar dispersa em um excipiente orgânico e/ou inorgânico pulverulento.

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

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

Um excipiente muito apropriado nas composições tintoriais de acordo com a invenção é o pó de serra.

A composição (A') em pó também pode conter aglutinantes ou produtos de revestimento em uma quantidade, que de preferência não exce-

de aproximadamente 3% em peso relativo ao peso total da composição (A). Esses aglutinantes são de preferência selecionados de óleos e substâncias líquidas graxas de origem inorgânica, sintética, animal ou vegetal.

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

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

(a) o tratamento do teor de fibras de queratina sob condições alcalinas com pelo menos um composto diazotizado capeado e um composto de ligação, e opcionalmente um composto revelador e opcionalmente um agente de oxidação, e opcionalmente na presença de um outro corante, e opcionalmente com pelo menos um corante de fórmula (1); e

(b) o ajuste do pH na faixa de 6 a 2 por tratamento com um ácido, opcionalmente na presença de um outro corante, e opcionalmente pelo menos um corante de fórmula (1), com a condição de que, pelo menos um corante da fórmula (1) está presente em uma etapa (a) ou (b),

O composto diazotizado capeado e o composto de ligação, e opcionalmente o agente oxidante e composto revelador, podem ser aplicados em qualquer ordem desejada, sucessivamente ou simultaneamente.

De preferência, o composto diazotizado capeado e o composto de ligação são aplicados simultaneamente, em uma composição única.

"Condições alcalinas" denota um pH na faixa de 8 até 10, de preferência 9-10, especialmente 9,5-10, que são obtidos por meio da adição de bases, por exemplo carbonato de sódio, amônia ou hidróxido de sódio.

As bases podem ser adicionadas aos cabelos, aos precursores de corante, ao composto diazotizado capeado e/ou ao componente de ligação solúvel em água, ou às composições tintoriais compreendendo os precursores de corante.

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

corante ácido.

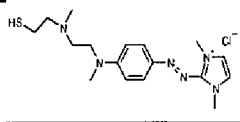
A proporção da quantidade da composição de tingimento alcalina aplicada no primeiro estágio para aquela da composição tintorial ácida aplicada no segundo estágio é de preferência de cerca de 1:3 a 3:1, especialmente cerca de 1:1.

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

Os exemplos que se seguem servem para ilustrar os processos de tingimento, sem limitar os processos a estes. A menos que especificado de outro modo, as partes e porcentagens referem-se a peso. As quantidades de corante especificada são relativas ao material sendo tingido.

T, s, d, q e J, onde t é um tripleto, s é singleto, d é duplete, q é um quarteto, e J é uma constante de ligação, definem os valores do espectro de RNM.

Exemplo 1: Preparação do composto de fórmula (101)



(a) Monoazo

22,4 g de 4-fluoranilina são adicionados a uma solução agitada de 50 ml água e 50 ml de ácido clorídrico 32% a 295K.

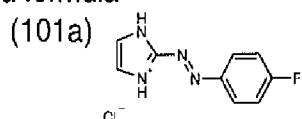
A mistura de reação é resfriada até 273K e 30 ml de solução de nitrito de sódio 36% são gotejados a uma tal taxa que a temperatura da mistura é mantida na faixa de 273 até 276K. Depois da adição da solução de nitrito de sódio, a mistura é agitada por uma hora. Se nenhum excesso de nitrito é detectado durante uma hora (a detecção usando um papel de iodeto de potássio) outras quantidades de solução de nitrito de sódio são adicionadas.

Depois o excesso de nitrito remanescente é reduzido com ácido sulfâmico. A solução de diazo obtida é gotejada a uma solução fria de 14 g imidazol em 300ml de água a 273K, onde o pH da solução é mantido na faixa de pH 10 até 11 por adição de solução de hidróxido de sódio 36%.

Depois de completar a adição de diazo a suspensão obtida é aquecida até 295K.

O pH é ajustado a 10,5 com solução hidróxido de sódio 36%.

Depois de uma hora de agitação a este pH e temperatura, a suspensão é filtrada e depois lavada duas vezes com 50 ml água para obter 105 g do produto úmido da fórmula



(b) Metilação

A torta filtrada obtida na etapa (a) é introduzida em um recipiente de reação contendo 500 ml de água e é suspensa por agitação. Sulfato de dimetila e hidróxido de sódio são adicionados simultaneamente, mantendo o pH entre 10-10,3 e a temperatura a 25-30°C.

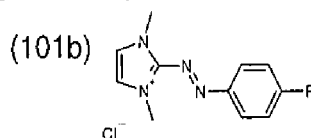
3 equivalentes de sulfato de dimetila (DMS) são adicionados num espaço de tempo de cerca de 5h.

Essas condições de reação são mantidas por outra hora para terminar a hidrólise do excesso de DMS. O desaparecimento de DMS é controlado.

100 g de cloreto de sódio e 50 g de cloreto de potássio são adicionados e resfriados a 0°C.

Após 16h o produto é separado por filtração e lavado com uma solução fria de cloreto de sódio/potássio e secado.

Cerca de 45 g mols do produto da fórmula



são obtidos.

(c) Substituição

29,9 g de N,N'-dimetil-etilenodiamina são adicionados sob agitação a 220g de acetonitrila e ao composto (101a) obtido na etapa (b) a 293K sob atmosfera de nitrogênio.

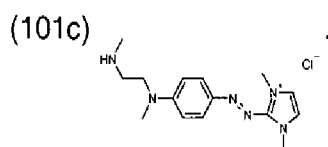
A temperatura é elevada a 313 K, sendo que a viscosidade da

mistura de reação diminuí. A mistura de reação é agitada a esta temperatura durante 25h.

A massa de reação é agitada por 4h, enquanto a temperatura é diminuída a 295 K.

- 5 A massa de reação é filtrada e o resíduo filtrado é lavado com 45 ml de acetonitrila.

O material é secado a vácuo para obter 48 g do produto da fórmula



Dados de 1H-RNM em metanol deuterado (128 varreduras)/360MHz

7,980	d	7,3	2,00	fenileno
7,541	S		1,97	imidazol
7,024	d	7,8	2,08	fenileno
4,0538	s		6,06	dimetila
3,747	t	6,5	2,02	metileno
3,267	s		3,08	me
2,862	t	6,4	2,00	metileno
2,451	s		2,96	me

10 (d) Tioetilação

O composto monoazo da fórmula (101c) obtido na etapa (c) é dissolvido em clorofórmio.

A quantidade equivalente de sulfeto de etileno é adicionada.

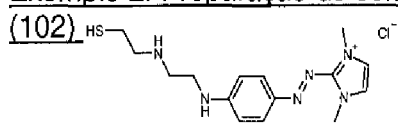
A temperatura é elevada até 60°C e mantida durante as seguintes

- 15 tes 20h.

Cristais separados na pasta fluida são filtrados.

O produto é lavado com 50 ml de clorofórmio e secado a vácuo para obter 53,0 g de um produto sólido escuro da fórmula (101).

Dados de 1H-RNM em metanol deuterado (128 varreduras)/360MHz					
	7,944	d	7,3	2,00	fenileno
	7,527	S		1,84	imidazol
	7,003	d	7,8	3,96	fenileno
	4,052	s		5,96	dimetila
	3,7375	t	6,5	1,982	metileno
	3,53	s		3,05	me
	2,725	t	m	6,00	metileno
	2,36	s		3,0	me

Exemplo 2: Preparação do composto da fórmula

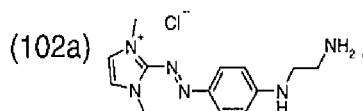
Etapas (a) (= monoazo) e (b) (= metilação) são executadas conforme descrito no Exemplo 1.

5 (c) Substituição

24 g de etilenodiamina são adicionados com agitação a 200 g de acetonitrila e ao composto da fórmula (101b) a 293 K sob atmosfera de nitrogênio.

10 A temperatura é elevada até 333 K, onde a viscosidade da mistura de reação diminui. A mistura de reação é agitada a esta temperatura durante 25h.

15 Depois a massa de reação é agitada por 4h enquanto a temperatura é diminuída até 295 K. A massa de reação é filtrada e o resíduo filtrado é lavado com 45 ml de acetonitrila. O material é secado a vácuo para obter 42 g do produto intermediário de fórmula



Dados de 1H-RNM em metanol deuterado (128 varreduras)/360MHz					
	7,928	d	7,3	2,00	fenileno
	7,525	S		1,94	imidazol
	6,855	d	7,8	2,06	fenileno
	4,037	s		6,05	dimetila
	3,435	t	6,5	1,88	metileno
	2,933	t	6,4	1,67	metileno

(d) Tioetilação

20 O composto monoazo da fórmula (102a) obtido na etapa (c) é dissolvido em clorofórmio sob agitação. A quantidade equivalente de sulfeto de etileno é adicionada.

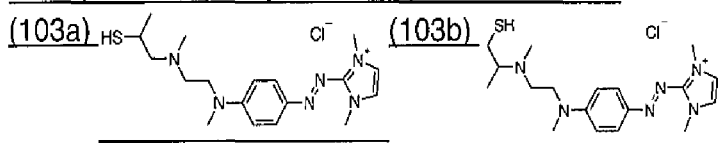
A temperatura é elevada até 333 K e mantida durante as 20 h seguintes.

Cristais separados na pasta fluida são filtrados.

25 O produto é lavado com 50 ml de clorofórmio e secada a vácuo para obter 50 g de um produto sólido escuro.

Dados de 1H-RNM em metanol deuterado (128 varreduras)/360MHz					
	7,924	d	7,3	2,00	fenileno
	7,511	S		1,96	imidazol
	6,87	d	7,8	2,07	fenileno
	4,031	s		6,01	dimetila
	3,45	t		1,92	metileno
	2,85	m		6,2	metileno

Exemplo 3: Preparação do composto de fórmula



Etapa (a) (= monoazo), (b) (= metilação) e (c) (= substituição) são executadas conforme descrito no Exemplo 1.

(d) Tioetilação

O composto monoazo de fórmula (101c) é dissolvido em clorofórmio sob agitação.

A quantidade equivalente de sulfeto de propileno é adicionada.

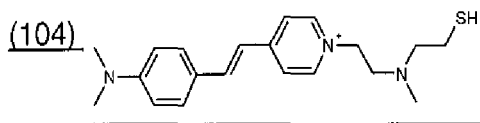
A temperatura é elevada a 333 K e mantida durante as 20h seguintes.

Cristais separados na pasta fluida são filtrados.

O produto é lavado com 50 ml de clorofórmio e secado a vácuo para obter 52g de um produto sólido escuro contendo uma mistura de tiol primário e secundário que corresponde às fórmulas (103a) e (103b).

Dados de 1H-RNM em metanol deuterado (128 varreduras)/360MHz					
	7,973	d	7,3	2,08	fenileno
	7,518	S		1,99	imidazol
	6,99	d	7,8	2,08	fenileno
	4,056	s		6,01	dimetila
	3,750	t	6,5	2,00	metileno
	3,270	s		3,08	me
	2,862	t	6,4	2,00	metileno
	2,9	amplo		1,91	metileno
	2,462	s		2,96	me
	2,7	amplo		1,1	metina
	1,35	amplo		3,04	me

Exemplo 4: Preparação do composto da fórmula



(a) Agente de alquilação

Uma mistura de 21,5g de 2-hidroxietil-metilamina é neutralizada com ácido clorídrico e evaporada até a secagem.

- 5 O sal é suspenso em clorofórmio e resfriado sob agitação até 0°C e depois 41,0 g de cloreto de tionila são adicionados em quantidades menores, mantendo a temperatura a 0°C por resfriamento externo.

Após completar a adição, a reação é finalizada por aquecimento até o refluxo e por desgaseificação da mistura.

- 10 A solução é evaporada até a secagem; o 2-cloroetil-metilamina é usado como clorohidrato na etapa seguinte.

(b) Alquilação

O agente de alquilação obtido na etapa (a) é dissolvido em 100 ml de n-butanol, e 52g de 4-metil-piridina são adicionados.

- 15 A temperatura é elevada até 120°C e mantida durante as 6h seguintes.

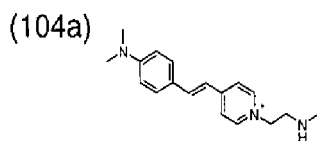
Depois a temperatura é baixada até 70°C.

(c) Condensação

- 20 As quantidades equivalentes (30,0g) de dimetilamino-benzaldeído e uma quantidade catalítica (3,6 g) de piperidina são adicionadas a uma mistura de reação obtida na etapa (b).

A mistura de reação é agitada por 24h a 70°C.

- 25 O produto de reação é precipitado por resfriamento, separado por filtração e secado à vácuo para obter 50g de um produto sólido laranja de fórmula



Dados 1H-RNM do composto da fórmula (104a) em clorofórmio deuterado (128 varreduras)/360MHz					
	8,632	d	6,7	2,00	pi
	8,010	d	6,7	2,02	pi
	7,876	d	16,6	1,03	vinila

	7,632	d	6,1	1,98	fe
	7,111	d	16,9	1,04	vinila
	6,799	d	6,4	2,05	fe
	4,691	t	6	2,11	etileno
	3,390	t	6	2,05	etileno
	3,073	s		6,087	dimetil (amina)
	2,609	s		3,00	metil(amina)

(d) Tioetilação

A molécula de corante intermediária de fórmula (104a) é dissolvida em 100 ml de clorofórmio (28,2 g) e a quantidade equivalente do sulfeto de etileno é adicionada.

- 5 A temperatura é elevada até o refluxo e mantida a 70°C durante as 12 h seguintes.

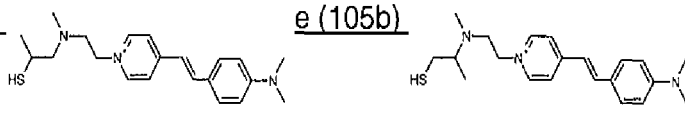
A mistura de reação é resfriada até a temperatura ambiente sob agitação e separada por filtração.

O sólido é lavado com clorofórmio e secado.

- 10 O produto é caracterizado pelos seguintes dados:

Dados de 1H-RNM em metanol deuterado (128 varreduras)/360MHz					
	8,640	d	6,7	1,98	pi
	8,021	d	6,7	2,02	pi
	7,97	d	16,6	1,03	vinil
	7,623	d	6,5	2,025	fe
	7,090	d	16,9	1,02	vinila
	6,790	d	6,4	2,11	fe
	4,515	m	6	1,78	etileno
	3,792	t	6	1,8	etileno
	3,51	t	6	4,05	etileno
	3,07	s		12,087	dimetil (amina)
	2,87	m	6	3,9	etileno
	2,35	s		3,04	metilamina
	1,12	m		3,01	

Exemplo 5: Preparação do composto de fórmula (105a)



- 15 Etapas (a) (= monoazo), (b) (= metilação) e (c) (= condensação) são executadas conforme descrito no Exemplo 4.

(d) Tioetilação

Um equivalente (31,8 g) da molécula de corante intermediária de fórmula (104a) é dissolvido em 100 ml de clorofórmio e a quantidade equivalente de sulfeto de propileno é adicionada.

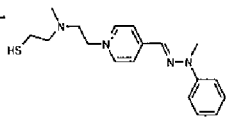
A temperatura é elevada até o refluxo e mantida a 70°C durante 5 as 16 horas seguintes. A mistura de reação é resfriada até a temperatura ambiente sob agitação e separada por filtração.

O sólido é lavado com clorofórmio e secado.

O produto é caracterizado pelos seguintes dados:

Dados 1H-RNM em clorofórmio deuterado (128 varreduras)/360MHz					
	8,669	m		1,98	pi
	7,975	d	6,7	2,02	pi
	7,895	d	16,6	1,03	vinila
	7,640	d	6,1	2,04	fe
	7,109	d	16,9	2,02	vinila
	6,798	d	6,4	2,05	fe
	4,505	t	6	2,00	etileno
	3,59	m	6	2,05	etileno
	3,07	s		6,087	dimetil (amina)
	2,1-2,9	m		4,9	
	2,783	s		3,	metilamina

10 Exemplo 6: Preparação do composto de fórmula (106)



(a) Formação da hidrazona

14g de ácido sulfúrico são adicionados a 42g de água e resfriados a 20°C.

15 Depois 17g da N-metil-fenil hidrazina (100%) são adicionados com agitação.

16,5g de 4-piridina-aldeído são gotejados durante 15 minutos.

A agitação é continuada por 1h.

20 O pH é elevado até 2,2 por adição de uma solução de hidróxido de sódio 36% em água.

2,7g de cloreto de sódio são adicionados a uma temperatura de 60°C e agitados por uma outra hora a esta temperatura.

A pasta fluida é separada por filtração, a torta filtrada é secada a

70°C a vácuo, para produzir 33 g de um pó laranja.

(b) Agente de alquilação

Uma mistura de 21,5g de 2-hidroxietil-metilamina é neutralizada com ácido clorídrico e evaporada até a secagem.

- 5 O sal é suspenso em clorofórmio e resfriado sob agitação até 0°C e depois 41,0 g de cloreto de tionila são adicionados em pequenas quantidades, mantendo a temperatura a 0°C por resfriamento externo.

Após completada a adição a reação é terminada aquecendo-se até o refluxo e desgaseificando a mistura.

- 10 A solução é evaporada até a secagem.

A 2-cloroetil-metilamina é empregada como clorohidrato na etapa (c) seguinte.

(c) Alquilação

- 15 O agente de alquilação obtido na etapa (b) é dissolvido em 50 ml de n-butanol e 42g da hidrazona são adicionados.

A temperatura é elevada até 120°C e mantida durante as 12 horas seguintes.

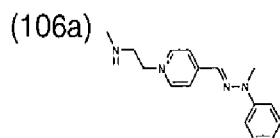
Depois a temperatura é baixada para 70°C.

(d) Neutralização

- 20 A quantidade equivalente de hidróxido de sódio é adicionada à mistura de reação obtida na etapa (c) e agitada por 1h a 70°C.

O produto de reação é precipitado por resfriamento, depois separado por filtração e secado a vácuo para se obter 50g de um produto sólido laranja de fórmula

25



A estrutura é confirmada por dados de 1H-RNM em clorofórmio deuterado (128 varreduras)/360MHz.

Dados 1H-RNM em clorofórmio deuterado (128 varreduras)/360MHz					
	8,662	d	6,7	2,00	pi
	8,118	d	6,7	2,02	pi
	7,707	s		1,02	metina

Dados 1H-RNM em clorofórmio deuterado (128 varreduras)/360MHz					
	7,554	d	6,1	1,98	fe
	7,415	t	6,9	2,04	fe
	7,142	t	6,4	0,96	fe
	4,557	t	6	2,01	etileno
	3,673	s		3,03	me
	3,115	t	6	2,03	etileno
	2,42	s		3,07	metilamina

(e) Tioetilação

A molécula corante intermediária de fórmula (106a) é dissolvida em 100 ml de clorofórmio (50,2 g) e a quantidade equivalente de sulfeto de etileno é adicionada.

- 5 A temperatura é elevada até o refluxo e mantida a 310K durante as 36 horas seguintes.

A mistura de reação é resfriada à temperatura ambiente sob agitação e separada por filtração.

O sólido é lavado com clorofórmio e secado.

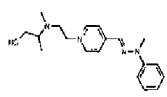
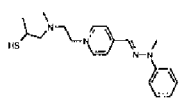
- 10 O produto é caracterizado pelos seguintes dados:

Dados 1H-NMR em metanol deuterado (32 varreduras)/360MHz					
	8,648		6,7	2,00	pi
	8,206	d	6,7	1,98	pi
	7,708	s		1,02	metina
	7,567	d	6,1	1,98	fe
	7,417	t	6,9	2,04	fe
	7,149	t	6,4	0,96	fe
	4,535	t	6	2,01	etileno
	3,647	s		3,03	me
	3,118	t	6	2,03	etileno
	2,5-3,0	m		3,20	
	2,428	s		3,07	metil(amina)

Exemplo 7: Preparação do composto de fórmula

(107a)

(107b)



- 15 Etapas (a) (= monoazo), (b) (=agente de alquilação), (c) (=alquilação) e (d) (=neutralização) são executadas conforme descrito no Exemplo 6.

(e) Tioetilação

A molécula corante intermediária de fórmula (106a) é dissolvida

em 100 ml de clorofórmio (50,2g) e a quantidade equivalente de sulfeto de propileno é adicionada.

A temperatura é elevada até o refluxo e mantida a 330 K durante as 24 horas seguintes. A mistura de reação é resfriada à temperatura ambiente sob agitação e separada por filtração.

O sólido é lavado com clorofórmio e secado.

O produto é caracterizado pelos seguintes dados:

Dados de 1H-RNM em metanol deuterado (32 varreduras)/360MHz					
	8,736	d	6,7	2,00	pi
	8,164	d	6,7	1,98	pi
	7,70	s		1,02	metina
	7,550	d	6,1	1,98	fe
	7,425	t	6,9	2,04	fe
	7,164	t	6,4	0,96	fe
	4,564	t	6	2,01	etileno
	3,655	s		3,03	me
	3,118	t	6	2,03	etileno
	2,2-3,2	m		3,0	
	2,723	s		3,07	metilamina
	2,359				
	1,0-1,5	m		3,0	

B. Exemplos de Aplicação

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

Nos exemplos de aplicação que se seguem são usadas composições com as definições dadas abaixo:

Solução 1 (loção permanente, pH 8,2):

20 Água, tioglicolato de amônio, bicarbonato de amônio, etoxidiglicol, exileno glicol, ácido tioglicólico, ácido tiolático, óleo de rícino PEG-60 hidrogenado, glicina, ácido etidrônico, isoceteth-20, polisilicone-9, copolímero de estireno/PVP, trideceth-12, amodimeticona, cloreto de cetrimônio, hidróxido de amônio, poliquaternium-6, álcool isopropílico, álcool desnaturado, simeticona, perfume

Solução 2 (inalterabilidade da cor permanente, pH 3,9):

Baseado em:

Água, peróxido de hidrogênio, propileno glicol, hidroxipropil laurildimônio, proteína de trigo hidrolizada, cocoamida PEG-5, cocoanfoacetato de sódio, poliquaternium-35, coco-betaína, acetaminofeno, ácido fosfórico, cloreto de sódio, perfume

Solução 3 (solução tintorial):

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

10 Exemplo B1:

Aplica-se 0,1% em peso de solução de material tintorial 3 compreendendo o composto da fórmula (101) no cabelo seco (duas mechas de cabelos louros, e duas mechas de cabelo danificadas) e permite-se que repouse por 20 min. à temperatura ambiente.

15 Depois, as mechas são enxaguadas, e as mechas secadas com toalhas são tratadas com a solução 2 (inalterabilidade da cor permanente) e permite-se que repousem por 10 min.

Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica. Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento da água: 5-6 l/min.) e secadas por 12h à temperatura ambiente.

Inalterabilidade da cor por lavagem: lavado 10 x com xampu.

Resultados:		
Mecha	Resultado da Cor	Inalterabilidade da cor por lavagem
louro	Vermelho/bom	4
danificado	Vermelho/bom	3-4

Exemplo B2:

25 Dissolve-se 50 mg do composto de fórmula (101) em 10 g de metanol e depois adiciona-se 40g de água:

esta solução tintorial vermelha é aplicada no cabelo seco (duas mechas de cabelo louro, duas mechas de cabelo louro médio, duas mechas de cabelo castanho e duas mechas de cabelo danificado) e permitiu-se que repousassem por 20 minutos à temperatura ambiente.

30 Depois as mechas são enxaguadas sob água de torneira. Tem-

peratura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento da água: 5-6 l/min.) e secadas por 12 h.

Inalterabilidade da cor com lavagem: lavado 10x com xampu.

Resultados:		
<u>Mechas</u>	<u>Resultado da Cor</u>	<u>Inalterabilidade da cor por lavagem</u>
louro	Vermelho/bom	3
louro médio	Vermelho/bom	2
marrom	Vermelho/bom	4-5
danificado	Vermelho/bom	3

5 Exemplo B3:

Aplica-se uma solução 1 (loção permanente) em cabelo lavado com xampu (duas mechas louras, duas mechas médias, duas marrons e duas mechas de cabelo danificado) à temperatura ambiente e permite-se que descansem por 10 minutos.

10 Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica. Temperatura da água: 37°C +/- 1°C; taxa de escoamento de água: 5-6 l/min.), e as mechas são secadas com toalha e tratadas com a solução de material tintorial com 0,1% do exemplo B2 à temperatura ambiente e permite-se que descansem por 20 min e depois sejam enxaguadas.

15 Depois as mechas secadas com toalha são tratadas com a solução 2 (inalterabilidade da cor permanente) à temperatura ambiente, e permite-se que descansem por 10 min. Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica. Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento da água: 5-6 l/min.) e secadas por 12h à temperatura ambiente.

20 Inalterabilidade da cor por lavagem: lavado 10x com xampu.

Resultados:		
<u>Mecha</u>	<u>Cor</u>	<u>Inalterabilidade da cor por lavagem</u>
louro	Vermelho/muito bom	4-5
louro médio	Vermelho/muito bom	5
marrom	Vermelho/muito bom	5
danificado	Vermelho/muito bom	5

Exemplo B4:

Dissolve-se 50 mg do composto da fórmula (102) em 20 g de metanol e depois 30g de água é adicionado:

25 esta solução tintorial vermelha é aplicada no cabelo seco (duas

mechas de cabelo louro, duas mechas de cabelo louro médio, e duas mechas de cabelo danificado) e permite-se que descansem por 20 min. à temperatura ambiente.

- 5 Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica. Temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento da água: 5-6 l/min.) e secadas por 12h.

Inalterabilidade da cor por lavagem: lavado 10x com xampu.

Resultados:		
Mecha	Resultado da Cor	Inalterabilidade da cor por lavagem
louro	Vermelho/bom	2-3
louro médio	Vermelho/bom	1-2
danificado	Vermelho/bom	3-4

Exemplo B5:

- 10 Dissolve-se 50 mg do composto de fórmula (102) em 20g de metanol e depois adiciona-se 30g de água: esta solução tintorial vermelha é aplicada no cabelo seco (duas mechas de cabelo louro, duas mechas de cabelo louro médio, e duas mechas de cabelos danificados) e permite-se que descansem por 20 min. à temperatura ambiente.

- 15 Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica (temperatura da água: 37°C +/- 1°C; taxa de escoamento de água: 5-6 l/min.), e as mechas secadas por toalhas são tratadas com a solução 2 (fixação permanente) e permite-se que descansem por 10min.

- 20 Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica e secadas por 12h à temperatura ambiente.

Inalterabilidade da cor por lavagem: lavado 10 x com xampu.

Resultados:		
Mecha	Resultado da Cor	Inalterabilidade da cor por lavagem
louro	Vermelho/bom	2-33
louro médio	Vermelho/bom	1-2
danificado	Vermelho/bom	4

Exemplo B6:

- 25 A Solução 1 (loção permanente) é aplicada no cabelo lavado com xampu (duas mechas louras, duas mechas louro médio e duas mechas de cabelo danificado) à temperatura ambiente, e permite-se que descansem

por 10min.

Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento da água: 5-6 l/min.), e as mechas secadas com toalha são tratadas com a solução tintorial do exemplo B5 à temperatura ambiente, e permite-se que descansem por 20 min e depois enxaguem sob água da bica (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento de água: 5-6 l/min.).

Depois as mechas secas por toalha são tratadas com a solução 2 (fixação permanente) à temperatura ambiente e permite-se que descansem por 10 min. Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento da água: 5-6 l/min.) e secadas por 12h à temperatura ambiente.

Inalterabilidade da cor por lavagem: lavado 10 x com xampu.

Resultados:		
Mecha	Cor	Inalterabilidade da cor por lavagem
louro	Vermelho/muito bom	5
louro médio	Vermelho/muito bom	5
danificado	Vermelho/muito bom	5

15 Exemplo B7:

Aplica-se 0,1% em peso da solução 3 de material de tingimento compreendendo o composto da fórmula (104) no cabelo seco (duas mechas de cabelo louro, duas mechas de cabelo louro médio, e duas mechas de cabelo danificado), e permite-se que descansem por 20 min. à temperatura ambiente.

Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento de água: 5-6 l/min.) e secadas por 12h.

Inalterabilidade da cor por lavagem: 10x lavado com xampu.

25

Resultados:		
Mecha	Resultado da Cor	Inalterabilidade da cor por lavagem
louro	Vermelho/bom	4
louro médio	Vermelho/bom	2
danificado	Vermelho/bom	2

Exemplo B8:

A solução tintorial vermelha do exemplo B7 é aplicada no cabelo seco (duas mechas de cabelo louro, duas mechas de cabelo louro médio, e duas mechas de cabelo danificado) e permite-se que descansem por 20 min. à temperatura ambiente. Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento de água: 5-6 l/min.) e as mechas secas por toalha são tratadas com a solução 2 (fixação permanente) e permite-se que descansem por 10 min à temperatura ambiente.

Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento de água: 5-6 l/min.) e secadas por 12h à temperatura ambiente.

Inalterabilidade da cor por lavagem: lavado 10 x com xampu.

<u>Resultados:</u>		
<u>Mecha</u>	<u>Resultado da Cor</u>	<u>Inalterabilidade da cor por lavagem</u>
louro	Vermelho/bom	3-4
louro médio	Vermelho/bom	2
danificado	Vermelho/bom	2

Exemplo B9:

A Solução 1 (loção permanente) é aplicada no cabelo lavado com xampu (duas mechas de cabelo louro, duas mechas de cabelo louro médio, e duas mechas de cabelo danificado) e permite-se que descansem por 10 min à temperatura ambiente. Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento de água: 5-6 l/min.), as mechas secas por toalha são tratadas com a solução tintorial do exemplo B7, e permite-se que as mechas descansem por 20 min à temperatura ambiente e depois sejam enxaguadas sob água da bica (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; taxa de escoamento de água: 5-6 l/min.).

Depois as mechas secadas por toalha são tratadas com a solução 2 (fixação permanente) à temperatura ambiente e permite-se que descansem por 10 min.

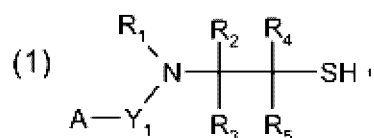
Depois as mechas são enxaguadas sob água da bica e secadas por outras 12 h à temperatura ambiente.

Inalterabilidade da cor por lavagem: lavado 10x com xampu.

<u>Resultados:</u>		
<u>Mecha</u>	<u>Cor</u>	<u>Inalterabilidade da cor por lavagem</u>
louro	Vermelho/muito bom	4
Louro médio	Vermelho/muito bom	3
danificado	Vermelho/muito bom	2-3

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos, caracterizados pelo fato de que apresentam a fórmula:

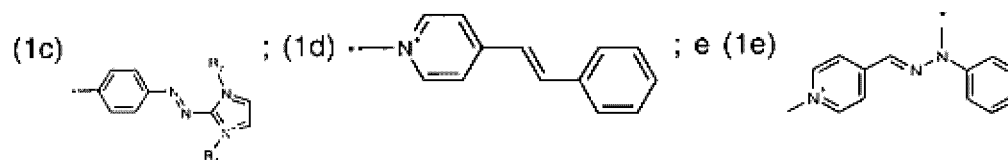


na qual

5 R_1 e R_5 são metila;

R_2 , R_3 e R_4 são hidrogênio;

A é um resíduo de um corante orgânico como sendo compostos azos derivados das fórmulas (1c), (1d) e (1e), que, respectivamente, são:



10 sendo que R_6 e R_7 são hidrogênio ou metila; e

Y_1 é a ligação direta; C_1 - C_{10} alquileno; C_5 - C_{10} cicloalquileno; C_5 - C_{12} arileno; ou C_5 - C_{12} arileno-(C_1 - C_{10} alquileno).

15 2. Método de tingimento de fibras contendo queratina, caracterizado pelo fato de que compreende o tratamento da fibra com pelo menos um corante da fórmula (1), como definido na reivindicação 1.

3. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um corante da fórmula (1), como definido na reivindicação 1.