



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

(11) PI 0616807-8 B1

(22) Data do Depósito: 27/09/2006

(45) Data de Concessão: 22/08/2017



(54) Título: "CORANTES DE TRIARILMETANO, E MÉTODO PARA TINTURA DE FIBRAS E COMPOSIÇÃO PARA TINGIR O CABELO HUMANO".

(51) Int.Cl.: C09B 11/04; C09B 49/12; A61Q 5/10; A61K 8/49; A61K 8/46

(30) Prioridade Unionista: 06/10/2005 EP 05 109292.2

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

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

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CORANTES DE TRIARILMETANO, MÉTODO PARA TINTURA DE FIBRAS E COMPOSIÇÃO PARA TINGIR O CABELO HUMANO"**.

A presente invenção refere-se a novos corantes de triarilmetano, composições dos mesmos, processos para a sua preparação e uso dos mesmos para a tintura de materiais orgânicos, tais como fibras de queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamida, especialmente fibras que contenham queratina, algodão, náilon e de preferência cabelo e de mais preferência cabelo humano.

É conhecido, por exemplo, a partir do WO 95/01772 que os corantes catiônicos podem ser usados para a tintura de material orgânico, por exemplo, queratina, seda, celulose ou derivados da celulose, e também fibras sintéticas, por exemplo, poliamidas. Os corantes catiônicos exibem tonalidades muito brilhantes. Uma desvantagem é a sua capacidade de não-desbotamento não satisfatório com as lavagens.

O problema técnico é o de prover corantes que sejam distinguidos por uma tintura profunda, tendo boas propriedades de não-desbotamento com relação à lavagem, luz, uso de xampus e esfregação.

Em consequência, a presente invenção se refere a um composto da fórmula:



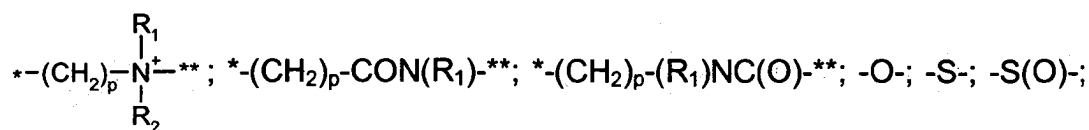
em que

A é hidrogênio; um radical da fórmula (1b) $^*-S-Y_2-(Z_2)_f-D_2$; ou um radical da fórmula (1c) $^*-S-Y_3$

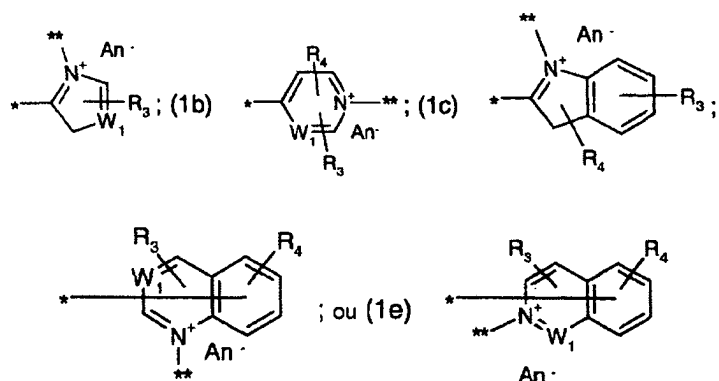
Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são C_1-C_{10} alquilenos; C_5-C_{10} cicloalquilenos; C_5-C_{10} arilenos; ou $-C_5-C_{10}$ arileno- (C_1-C_{10}) alquilenos não-substituído ou substituído, de cadeia linear ou ramificada, interrompido ou não-interrompido;

Y_3 é C_1-C_{10} alquila; C_5-C_{10} cicloalquila; C_5-C_{10} arila; ou $-C_5-C_{10}$ aril- (C_1-C_{10}) alquila; não-substituída ou substituída, de cadeia linear ou ramificada, interrompida ou não-interrompida;

Z_1 e Z_2 independentemente um do outro são $^*-(CH_2)_p-C(O)-^{**}$; $^*-(CH_2CH_2O)_s-^{**}$; $^*-(CH_2)_p-C(O)O-^{**}$; $^*-(CH_2)_p-OCO-^{**}$; $^*-(CH_2)_p-N(R_1)-^{**}$;



-S(O)₂-; ou um birradical catiônico de um composto aromático ou heteroaromático substituído ou não-substituído da fórmula (1a)



em que

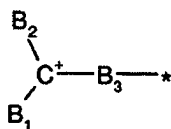
5 o asterisco * indica a ligação à D₁ e/ou D₂;

o asterisco ** indica a ligação à Y₁ e/ou a Y₂;

W₁ é N ou um radical de CR₅;

R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₁₄ alquila; C₂-C₁₄ alquenila; C₅-C₁₀ arila; C₅-C₁₀ aril-(C₁-C₁₀ alquila); ou -C₁-C₁₀ alquila(C₅-C₁₀ arila);

D₁ e D₂ independentemente um do outro são hidrogênio; ou o resíduo de um corante orgânico selecionado a partir do radical da fórmula



em que

B₁ e B₂ independentemente um do outro são C₆-C₁₀ arila; ou um composto heterocíclico de 5 a 7 elementos, que pode ser substituído por C₁-C₁₂ alquila; C₁-C₁₀ alcóxi, fenila, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico, carboxilato, ou pelo radical -NR₆R₇ ou -OR₆;

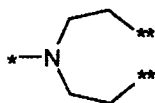
B₃ é C₆-C₁₂ arileno, ou num radical bivalente de um composto heterocíclico de 5 a 7 elementos, que pode ser substituído por C₁-C₁₂ alquila; C₁-C₁₀ alcóxi, fenila, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico, carboxilato, ou pelo

radical $-NR_6R_7$ ou $-OR_6$;

R_6 e R_7 independentemente um do outro são hidrogênio; ou C_1 - C_{12} alquila; que pode ser substituída por hidróxi ou C_6 - C_{10} arila; ou

R_6 e R_7 , junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um
5 anel heterocíclico de 5 a 7 elementos, ou

R_6 e R_7 , junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um
anel de piperidina da fórmula (1b)



em que

o asterisco (*) está direcionado para Z_1 ou Z_2 respectivamente; e
10 o asterisco (**) está direcionado para um átomo de nitrogênio de
ligação;

em que um de D_1 ou de D_2 não é hidrogênio;

An é um ânion;

p é um número de 0 até 5;

15 r é 0 ou 1; e

S é um número a partir de 1 até 5;

C_1 - C_{12} alquila é, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, n-
butila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2'-dimetilpropila,
ciclopentila, ciclo-hexila, n-hexila, n-octila, 1,1',3,3'-tetrametilbutila ou 2-etil-
20 hexila, nonila, decila.

C_1 - C_{12} alquilenos é, por exemplo, metileno, etileno, propileno,
isopropileno, n-butileno, sec-butileno, terc-butileno, n-pentileno, 2-pentileno,
3-pentileno ou 2,2'-dimetilpropileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-
tetrametilbutileno, 2-etil-hexileno, nonileno, decileno, undecileno ou dodeci-
25 leno.

O alquilenos pode ser de cadeia linear ou ramificada, ou a partir
de C_5 alquila para cima, monocíclico ou policíclico, e pode ser interrompido
por hetero átomos, tais como O, S, $-CO-$, N, NH, NR_{54} : $-CH_2CH_2-O-$
 $CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$, -
30 $CH_2CH_2-CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2CH_2-CH(N(CH_3)_2)-CH_2-CH_2-$, CH_2-NH_2-

CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃-CH₂CH₂-, -CO-CH₂-, -
 CH₂CO-, -CH₂CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONH-CH₃-CH₂CH₂-, -
 CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CONCH₃-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂-NHCO-
 CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NHCO-CH₂-, -CH₂CH₂-CONH-CH₂- ou -CH₂-CONH-
 5 CH₂CH₂-.

O C₅-C₁₀ cicloalquilenos é, por exemplo, ciclopentileno, ciclohexileno, ciclo-heptileno, ciclo-octileno, ciclonoileno ou ciclodecileno.

O C₅-C₁₀ arileno é, por exemplo, fenileno ou naftileno.

O aril-alquilenos é, por exemplo, C₅-C₁₀ arila-C₁-C₁₀ alquilenos.

10 O alquil-arileno é, por exemplo, C₁-C₁₀ alquila-C₅-C₁₀ arileno.

São de preferência os compostos da fórmula (1) em que Y₁ e Y₂ independentemente um do outro são C₅-C₁₀ cicloalquilenos; ou C₁-C₁₀ alquilenos; e de mais preferência nos quais:

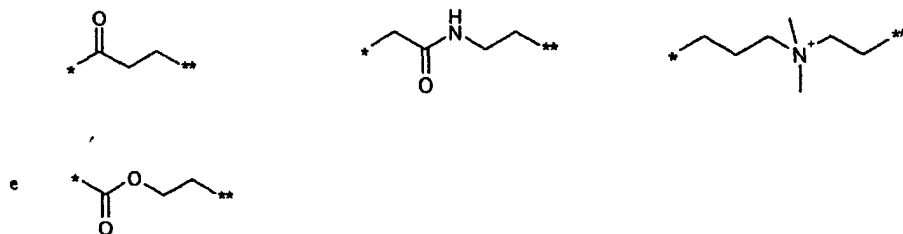
Y₁ e Y₂ são C₁-C₅ alquilenos.

15 Além desses, são de preferência os compostos da fórmula (1), nos quais:

Z₁ e Z₂ independentemente um do outro são -CO-; *-CH₂-CO-NH-**; ou *-(CH₂)₃-N⁺(CH₃)(CH₃)-**; **-(CO)-O-*.

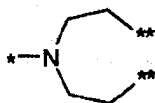
20 São de maior preferência os compostos da fórmula (1) nos quais

Y₁ e Z₁ e/ou Y₂ e Z₂ em conjunto formam um radical bivalente selecionado a partir de



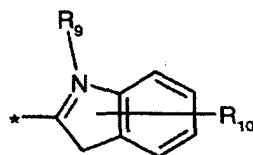
Além do mais, são de preferência os compostos da fórmula (1), nos quais

25 R₆ e R₇ em conjunto com o átomo de ligação de nitrogênio formam um anel de piperidina da fórmula (1g)



De preferência, na fórmula (1)

B_1 e B_2 independentemente um do outro são fenila ou naftila que podem ser substituídas por C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} alcóxi, fenila, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico, carboxilato, ou pelo radical $-NR_6R_7$ ou $-OR_6$; ou



um radical heterocíclico da fórmula em que

R_9 e R_{10} independentemente um do outro são C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} alcóxi, fenila, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico, carboxilato, $-NR_6R_7$ ou $-OR_6$; e

R_6 e R_7 são como definidos para a fórmula (1).

São de maior preferência os compostos da fórmula (1), nos quais

A é um radical da fórmula (1b); e especialmente os compostos da fórmula (1), nos quais

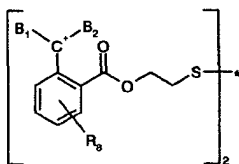
D é idêntico a D_2 ;

Y_1 é idêntico a Y_2 ;

Z_1 é idêntico a Z_2 ; e

r é 0 ou 1.

Os compostos de maior preferência correspondem à fórmula (2)

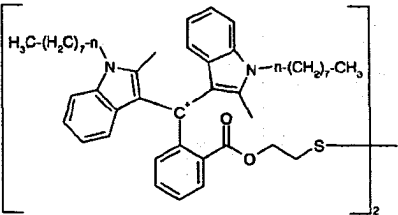
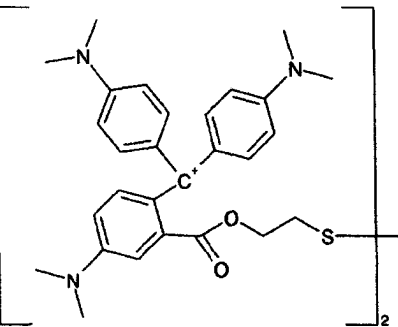
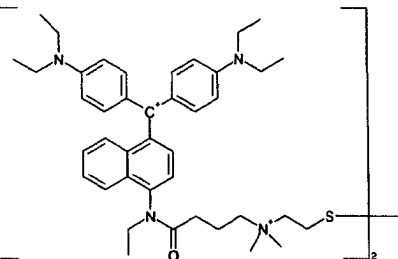


em que

R_6 é C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} alcóxi, fenila, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico, carboxilato, ou os radicais $-NR_6R_7$ ou $-OR_6$; e

R_6 , R_7 , B_1 e B_2 são como definidos para a fórmula (1).

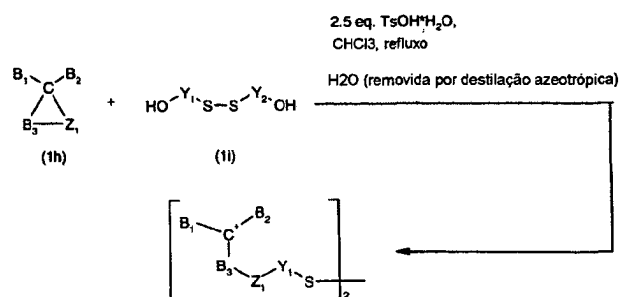
Os exemplos com relação aos compostos de acordo com a presente invenção estão relacionados na Tabela 1 abaixo:

3)	
4)	
5)	

Os corantes da presente invenção podem existir como hidratos ou solvatos.

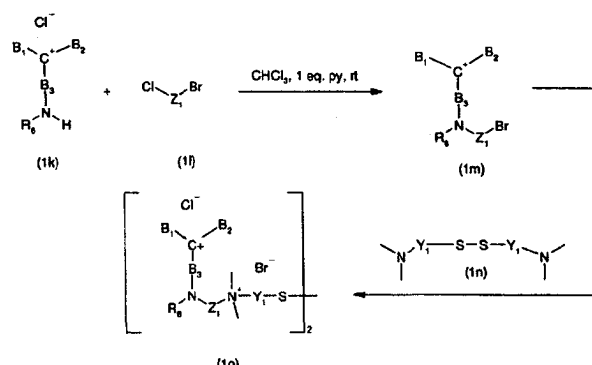
Uma modalidade adicional da presente invenção se refere a processos para a preparação dos corantes da fórmula (1).

- 5 Em geral, o processo compreende a reação de 2 equivalentes do composto lactona (1h) com 2 equivalentes do tioálcool da fórmula (1i) de acordo com o esquema de reação que se segue:



Um processo alternativo compreende a reação do composto

(1k) com o composto (1l) para o intermediário (1m) para dar o composto (1o) através da reação com o composto (1n) de acordo com o esquema de reação que se segue:



A proporção de lactona para o tioálcool é de 1:1 até

5 10:1, de preferência de 2:1.

A reação é geralmente executada na presença de um ácido tal como o ácido tolueno sulfônico, ácido sulfúrico ou trocadores de íons ácidos.

A água da reação pode ser removida através de:

- (a) destilação azeotrópica ou
- 10 (b) agentes de ligação com a água tais como o ácido sulfúrico ou peneiras moleculares.

Podem ser usados todos os solventes que formem um azeótropo com água. Azeótropos como o clorofórmio, tolueno, etc.

Se o composto de triarilmetano for introduzido como lactona é

15 requerido um excesso de ácido.

Os corantes de acordo com a invenção são adequados para a tintura de materiais orgânicos, tais como fibras que contêm queratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, algodão ou náilon e de preferência cabelo humano. As tinturas obtidas são distinguidas pela sua tonalidade profunda e suas boas propriedades de não-desbotamento por exemplo, com

20 relação a lavagens, não-desbotamento com relação à luz, utilização de xampus e esfregação. As estabilidades, especificamente a estabilidade em armazenamento dos corantes e dos corantes em formulações de acordo com a invenção são excelentes.

25 Em geral, os agentes de tintura de cabelo em uma base sintéti-

ca podem ser classificados dentro de três grupos:

- agentes de tintura temporária
- agentes de tintura semipermanente
- agentes de tintura permanente

5 A multiplicidade de tonalidades dos corantes pode ser aumentada através da combinação com outros corantes.

Por esse motivo os corantes da fórmula (1) da presente invenção podem ser combinados com corantes da mesma ou de outras classes de corantes, especialmente com corantes diretos, corantes de oxidação, combinações de precursores de corantes com um composto de acoplamento bem
10 como um composto deazotizado, ou um composto deazotizado capeado; e/ou corantes reativos catiônicos.

Os corantes diretos são de origem natural ou podem ser preparados de forma sintética. Eles são não-carregados, catiônicos ou aniônicos,
15 tais como os corantes ácidos.

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

Os corantes diretos não necessitam da adição de um agente de oxidação para desenvolver o sei efeito corante. Em consequência, os resultados da tintura são menos permanentes do que aqueles obtidos com as composições de corantes permanentes. Por esse motivo, os corantes diretos são usados de preferência para as tinturas de cabelo semipermanentes.

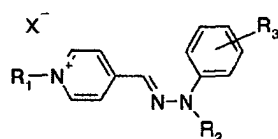
Os exemplos de corantes diretos estão escritos em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, pp. 248-250, e no "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado pela The European Commission, que pode ser obtido em forma de disquete do Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.
25
30

Os corantes diretos de mais preferência que são úteis para a combinação com o pelo menos um único corante da fórmula (1), especial-

mente para a tintura semipermanente são: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-4-hidróxietilamino-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidróxietileno-p-fenilenodiamina, ácido 2-hidróxietil-pi-crâmico, 2,6-diamino-3-(piridin-3-il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanilina, 3-metilamino-4-nitro-fenóxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilanoamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetra-hidroquinoxalina, cloridrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidróxietilamino-2-nitrobenzeno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidróxietil)-aminoben-zeno, 3-nitro-p-hidróxietil-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidróxipropilamina-3-nitrofenol, metossulfato de hidróxiantrilaminopropilmetil morfolino, 4-nitrofenil-aminoetilureia, 6-nitro-p-toluidina, Acid Blue 62, Acid Blue 9, Acid Red 35, Acid Red 87 (Eosin), Acid Violet 43, Acid Yellow 1, Basic Blue 3, Basic Blue 6, Basic Blue 7, Basic Blue 9, Basic Blue 12, Basic Blue 26, Basic Blue 99, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Red 2, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Yellow 9, Disperse Blue 3, Disperse Orange 3, Disperse Red 17, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Fast Green FCF, 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-fenilendiamina, HC Violet BS, Ácido Picrâmico, Solvent Green 7.

Além do mais, os corantes da formula (1) podem ser combinados com pelo menos um corante azo catiônico, por exemplo, os compostos descritos na GB-A2 319 776 bem como os corantes de oxazina descritos na DE-A-299 12 327 e as misturas dos mesmos com outros corantes diretos mencionados nas mesmas patentes, e ainda de maior preferência com corantes catiônicos tais como o Basic Yellow 87, Basic Orange 31 ou Basic Red 51, ou com os corantes catiônicos como os descritos no WO 01/66646, especialmente no exemplo 4, ou com os corantes catiônicos como os descritos no WO 02/31056, especialmente o composto do exemplo 6 da fórmula 106); ou o composto catiônico da formula (3) como descrito na EP-A-

714,954, ou com um corante catiônico amarelo da fórmula



em que

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

5 R₃ é hidrogênio; C₁-C₈ alquila; C₁-C₈ alcóxi; cianeto; ou halogeneto; de preferência hidrogênio; e

X⁻ é um ânion; e de preferência um composto da formula (DD1),

em que

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

10 em que

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

em que

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

Além desses, os corantes de nitroanilina e antraquinona são
 15 úteis para uma combinação com um corante da fórmula (1), por exemplo, os corantes como descritos nas especificações de patentes que se seguem: US-5 298 029, especialmente na coluna 2, l. 33 até a coluna 5, l. 38; US-5 360 930, especialmente na coluna 2, l. 38 até a coluna 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente na coluna 2, l. 30 até a coluna 5, l. 38; US-5 256 823,
 20 especialmente na coluna 4, l. 23 até a coluna 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente na coluna 4, l. 24 até a coluna 5, l. 16; EP-A-818 193, especialmente na p. 2, l. 40 até a p. 3, l. 26; US-5 486 629, especialmente na coluna 2, l. 34 até a coluna 5, l. 29; e EP-A-758 547, especialmente na p. 7, l. 48 até a p. 8, l. 19.

25 Os corantes da fórmula (1) podem também ser combinados com corantes ácidos, por exemplo, os corantes que são conhecidos a partir dos nomes internacionais (Color index) ou nomes comerciais.

Os corantes ácidos de preferência que são úteis para a combinação com um corante da fórmula (1) estão descritos na Patente U.S.

6.248.314. Eles incluem: Red Color Nº 120, Yellow Color Nº 4, Yellow Color Nº 5, Red Color Nº 201, Red Color Nº 227, Orange Color Nº 205, Brown Color Nº 201, Red Color Nº 502, Red Color Nº 503, Red Color Nº 504, Red Color Nº 506, Orange Color Nº 402, Yellow Color Nº 402, Yellow Color Nº 406, 5 Yellow Color Nº 407, Red Color Nº 213, Red Color Nº 214, Red Color Nº 3, Red Color Nº 104, Red Color Nº 105(1), Red Color Nº 106, Green Color Nº 2, Green Color Nº 3, Orange Color Nº 207, Yellow Color Nº 202(1), Yellow Color Nº 202(2), Blue Color Nº 202, Blue Color Nº 203, Blue Color Nº 205, Blue Color Nº 2, Yellow Color Nº 203, Blue Color Nº 201, Green Color Nº 201, 10 Blue Color Nº 1, Red Color Nº 230(1), Red Color Nº 231, Red Color Nº 232, Green Color Nº 204, Green Color Nº 205, Red Color Nº 401, Yellow Color Nº 403(1), Green Color Nº 401, Green Color Nº 402, Black Color Nº 401 e Purple Color Nº 401, especialmente Black Color Nº 401, Purple Color 401, Orange Color Nº 205.

15 Esses corantes ácidos podem ser usados tanto como um componente único ou em qualquer combinação dos mesmos.

 As composições para tintura de cabelo compreendendo um corante ácido são conhecidas. Elas estão descritas, por exemplo, em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 20 248-250, especialmente nas páginas 253 e 254.

 As composições para tintura de cabelo que compreendem um corante ácido têm um pH de 2 a 6, de preferência de 2 a 5, de mais preferência de 2,5 a 4,0.

25 Os corantes da fórmula (1) de acordo com a presente invenção também podem ser usados com facilidade em combinações com corantes ácidos e/ou adjuvantes, por exemplo,

 - corantes ácidos e carbonato de alquileno, como descrito na Patente U.S. 6.248.314, especialmente nos exemplos 1 e 2;

30 - composições de corantes ácidos para cabelo compreendendo diversos tipos de solventes orgânicos representados pelo álcool de benzila como um solvente penetrante têm boa capacidade de penetração dentro do

cabelo, como descrito nos Pedidos de Patentes Japonesas abertas à Inspeção Pública Nºs 210023/1986 e 101841/1995;

- composições de corantes ácidos para cabelo com um polímero solúvel em água ou semelhante para impedir que a composição de corante para cabelo pingue, como descritas, por exemplo, nos Pedidos de Patentes Japonesas abertas à Inspeção Pública Nºs 87450/1998, 255540/1997 e 245348/1996;

- composições de corantes ácidos para cabelo com um polímero solúvel em água de álcoois aromáticos, carbonatos de alquileto inferior, ou os semelhantes como descritos no Pedido de Patente Japonesa aberta à Inspeção Pública Nº 53970/1998 e na Patente de Invenção Japonesa Nº 23911/1973.

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

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

Os corantes de oxidação, os quais, no estado inicial não são corantes porém precursores de corantes, estão classificados de acordo com as suas propriedades químicas em compostos de desenvolvimento e acoplamento.

Os corantes de oxidação adequados estão descritos por exemplo, na

- DE 19 959 479, especialmente na coluna 2, 1.6 até a coluna 3, l. 11;

- "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, nas pp. 264 - 267 (oxidation dyes).

Os compostos de desenvolvimento de preferência são por exemplo, as aminas primárias, que são substituídas nas posições para- ou

orto- com um resíduo hidróxi ou amino, substituído ou não-substituído, ou derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-amino pirazol, derivados de 2,4,5,6-tetramino piridina, ou aldeídos não-saturados como descrito na DE 19 717 224 especialmente na pág. 2, l. 50
 5 até l. 66 e na página 3, l. 8 até a l. 12, ou compostos desenvolvedores catiônicos como os descritos no WO 00/43367, especialmente na pág. 2, l. 27 até pág. 8, l. 24 especificamente na pág. 9, l. 22 até a pág. 11, l. 6.

Além do mais, os compostos desenvolvedores em sua forma de sal de adição ácido fisiologicamente compatível, tal como o cloridrato ou sul-
 10 fato, podem ser usados. Os compostos desenvolvedores, que têm radicais OH aromáticos também são adequados em sua forma de sal em conjunto com uma base, tal como fenolatos de metal alcalino.

Os compostos desenvolvedores de preferência estão descritos na DE 19959749, pág. 2 l. 8 a 29.

15 Os compostos desenvolvedores de mais preferência são p-toluilendiamina, p-, m-, o-aminofenol, sulfato de N,N,-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilenodiamina, sulfato de 2-amino-4-hidróxi-etilaminoanisol, hidroxietil-3,4-metilenodioxianilino, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenzeno, 2,6-dimetóxi-3,5-diamino-piridina, cloridrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxietil-p-etilenodiamina), sulfato de hidróxietil-p-etilenodiamina, 4-amino-3-metilfenol,
 20 sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H- pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, 2-hidróxi-4,5,6-triaminopirimidina ou sulfato de 4-hidróxi-2,5,6-triaminopirimidina.

25 Os compostos de acoplamento de preferência são os derivados de m-fenilenodiamina, naftola, resorcina e derivados da resorcina, pirazolona e derivados de m-aminofenol, e de maior preferência os compostos de acoplamento descritos na DE 19959479, p. 1, l.33 até p. 3, l.11.

Os corantes da fórmula (1) também podem ser usados em con-
 30 junto com aldeídos não-saturados como descrito na de 19 717 224 (p. 2, l. 50 até l. 66 e na p. 3 l. 8 até l. 12), que podem ser usados como corantes diretos, ou de forma alternativa juntos com precursores de corante de oxida-

ção.

Também são de preferência para uma combinação com um corante da fórmula (1) os precursores de corante de oxidação que se seguem:

- a combinação de desenvolvedor/acoplador de 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina e 2-metilresorcina para acessar tonalidades de vermelho;
- p-toluenodiamina e 4-amino-2-hidroxitolueno para acessar tonalidades azul-violeta;
- p-toluenodiamina e 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para acessar tonalidades de azul;
- p-toluenodiamina e 2,4-diamino-fenoxietinol para acessar tonalidades de azul;
- metil-4-aminofenol e 4-amino-2-hidroxitolueno para acessar tonalidades de laranja;
- p-toluenodiamina e resorcina para acessar tonalidades de marrom esverdeadas
- p-toluenodiamina e 1-naftol para acessar tonalidades de azul-violeta, ou
- p-toluenodiamina e 2-metilresorcina para acessar tonalidades de marrom-dourado.

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

Os compostos auto-oxidáveis são compostos aromáticos com mais do que dois substituintes no anel aromático, que têm um potencial de redox muito baixo e poderão por esse motivo ser oxidados quando expostos ao ar. As tinturas obtidas com esses compostos são bastante estáveis e resistentes ao uso de xampu.

Os compostos auto-oxidáveis são, por exemplo, benzeno, indol, ou indolina, especialmente os derivados de 5,6-di-hidróxi-indol ou 5,6-di-hidróxi-indolina como os descritos no WO 99/20234, especialmente nas p. 26, l. 10 até a p. 28, l. 15, ou no WO 00/28957 na p. 2, terceiro parágrafo.

Os derivados auto-oxidáveis de benzeno são 1,2,4-tri-hidroxibenzeno, 1-metil-2,4,5-tri-hidroxibenzeno, 2,4-diamnio-6-metilfenol, 2-

amino-4-metilaminofenol, 2,5-diamino-4-metil-fenol, 2,6-diamino-4-dietilaminofenol, 2,6-diamino-1,4-di-hidroxibenzeno, e os sais desses compostos, que são acessíveis com ácido.

Os derivados de indol auto-oxidáveis são 5,6-di-hidróxi-indol, 2-metil-5,6-di-hidróxi-indol, 3-metil-5,6-di-hidróxi-indol, 1-metil-5,6-di-hidróxi-indol, 2,3-dimetil-5,6-di-hidróxi-indol, 5-metóxi-6-di-hidróxi-indol, 5-acetóxi-6-hidroxiindol, 5,6-diacetóxi-indol, ácido de 5,6-di-hidróxi-indol-2-carbônico, e os sais desses compostos, que são acessíveis com ácido.

Os corantes da formula (1) também podem ser usados em combinação com corantes de ocorrência natural, tais como hena vermelha, hena neutra, hena preta, flor de camomila, sândalo, chá preto, córtice de Rhamnus frangula, Artemisia, madeira "campeche", raiz de garança, catechu, "sandre" e raiz de orçaneta. Essas tinturas estão descritas, por exemplo, na EP-A-404 868, especialmente na p. 3, l. 55 até a p. 4, l. 9.

Além disso, os corantes da fórmula (1) também podem ser usados em combinação com compostos deazotizado capeados.

Os compostos deazotizado adequados são por exemplo os compostos das fórmulas de (1) a (4) no WO 2004/019897 (paginas ligadas 1 e 2) e os componentes de acoplamento solúveis em água correspondentes (I) a (IV) como descritos na mesma referência.

Outros corantes ou combinações de corantes de preferência que são úteis para a combinação com o corante da fórmula (1) de acordo com a presente invenção estão descritas em

(DC-01): WO 95/01772, no qual misturas de pelo menos dois corantes catiônicos são descritas, especialmente nas p. 2, l. 7 até p. 4, l. 1, de preferência nas p. 4, l. 35 até p. 8, l. 21; formulações das p. 11, último § - p. 28, l. 19;

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

(DC-03): EP 970 685, na qual são descritos corantes diretos, especialmente nas p. 2, l. 44 até p. 9, l. 56 e de preferência nas p. 9, l. 58 até p. 48, l. 12; processos para a tintura de fibras que contem queratina especialmente p. 50, l. 15 até 43; formulações da p. 50, l. 46 até p. 51, l. 40;

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

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

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

15 (DC-07): EP 998.908, na qual são descritos corantes de oxidação compreendendo um corante catiônico direto e pirazol-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 – p. 4, l. 1); formulações de tinturas p. 47, l. 25 to p. 50, l. 29;

(DC-08): FR-2788432, na qual são descritas combinações de corantes catiônicos com "arianors", especialmente p. 53, l. 1 até p. 63, l. 23, mais especialmente p. 51 até 52, muito 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 arianoren e/ou corantes oxidantes, especialmente p. 2, l. 16 até p. 3, l. 16; formulações de tinturas nas p. 53, l. 1 até p. 63, l. 23;

25 (DC-09): DE-A-19 713 698, na qual são descritas 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, na qual são descritos compostos desenvolvedores e 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 tinturas 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 na qual são descritas misturas extemporâneas de uma composição (A) que contém um ou mais precursores de corante de oxidação e opcionalmente um ou mais acopladores, de uma composição (B), em forma de pó, que contém um ou mais corantes diretos (col. 5, l. 40 – col. 7, l. 14), dispersos opcionalmente em um excipiente orgânico em forma de pó e/ou um excipiente mineral em forma de pó, e uma composição (C) que contém um ou mais agentes de oxidação; formulações col. 8, l. 60 – col. 9, l. 56;

(DC-12): U. S. 6.228.129, na qual é descrita uma composição pronta para ser usada que compreende pelo menos uma base de oxidação, pelo menos um corante catiônico direto e pelo menos uma enzima do tipo da 2-elétron oxidorreductase na presença de pelo menos um doador para a referida enzima; especialmente col. 8, l. 17 – col. 13, l. 65; formulações de tintura nas col. 2, l. 16 até a col. 25, l. 55, e um dispositivo de tintura de múltiplos compartimentos está descrito na col. 26, l. 13 - 24;

(DC-13): WO 99/20235, no qual estão descritas composições de pelo menos um corante catiônico e pelo menos um corante de nitrato de benzeno, corantes catiônicos diretos e corantes diretos de nitro benzeno; 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 até p. 34 l. 25, p. 8, l. 12 até p. 25 l. 6, p. 35, l. 21 até 27, especialmente na p. 36, l. 1 até a p. 37;

(DC-14): WO 99/20234, no qual estão descritas composições que compreendem pelo menos um corante catiônico direto e pelo menos um corante auto-oxidável, especialmente derivados de benzeno, indol e indolina, de preferência corantes diretos na p. 2, l. 19 até p. 26, l. 4, corantes auto-oxidáveis como descritos especialmente na p. 26, l. 10 até p. 28, l. 15; formulações de tintura especialmente na p. 34, l. 5 até p. 35, l. 18;

(DC-15): EP 850 636, na qual estão descritas composições de tintura de oxidação que compreendem pelo menos um corante direto e pelo menos um derivado de meta-aminofenol como o componente de acoplamento, e pelo menos um composto desenvolvedor e um agente de oxidação,

especialmente nas p. 5, l. 41 até p. 7, l. 52, formulações de tintura p. 19, l. 50 - p. 22, l. 12;

(DC-16): EP-A-850 637, na qual estão descritas composições de tintura de oxidação que compreendem, pelo menos base de oxidação selecionada a partir de para-etilenodiaminas e bis(etil)alquilenodiaminas, e os sais de adição ácida das mesmas, pelo menos um acoplador selecionado a partir de meta-difenóis, e os sais de adição ácida dos mesmos, pelo menos corante catiônico direto, e pelo menos um agente de oxidação, especialmente p. 6, l. 50 até p. 8, l. 44; formulações de tintura p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;

(DC-17): WO 99/48856, no qual estão descritas composições de tintura por oxidação que compreendem acopladores catiônicos, especialmente p. 9, l. 16 - p. 13, l. 8, e p. 11, l. 20 - p. 12, l. 13; formulações de tintura p. 36, l. 7 – p. 39, l. 24;

(DC-18): DE 197 172 24, na qual estão descritos agentes de tintura que compreendem aldeídos não-saturados e compostos de acoplamento e compostos de grupo de amina primária e secundária, compostos heterocíclicos que contem nitrogênio, amino ácidos, oligopeptídios, compostos hidróxi aromáticos, e/ou pelo menos um composto ativo CH- nas p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; formulações de tintura p. 8, l. 25 – p. 9, l. 61.

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

A presente invenção também se refere a formulações, as quais são usadas para a tintura de materiais orgânicos, de preferência fibras que contenham queratina, e de maior preferência cabelo humano, compreendendo pelo menos um corante da fórmula (1).

De preferência os corantes da fórmula (1) são incorporados dentro da composição para o tratamento de material orgânico, de preferência para tintura em quantidades de 0,001 até 5% em peso (a partir daqui, neste pedido de patente indicados meramente por "%"), especificamente 0,005 a 4%, mais especificamente de 0,2 a 3%, com base no peso total da composi-

ção.

As formulações podem ser aplicadas na fibra que contém a queratina, de preferência no cabelo humano em formas técnicas diferentes.

5 As formas técnicas das formulações são por exemplo, uma solução, especialmente uma solução aquosa ou aquosa alcoólica espessada, um creme, espuma, xampu, pó, gel ou emulsão.

Na forma do costume as composições de tintura são aplicadas à fibra que contém a queratina em uma quantidade de 50 até 100 g.

10 As formas de preferência dão as composições prontas para serem usadas ou dispositivos de tintura de múltiplos compartimentos ou kits ou qualquer um de um sistema de embalagem de compartimentos múltiplos com compartimentos como descritos por exemplo, na U.S. 6.190.421, col. 2, l. 16 a 31.

15 O valor de pH das composições prontas para serem usadas é usualmente a partir de 2 até 11, de preferência a partir de 5 até 10.

De preferência as composições de tintura que não são estáveis para a redução, são preparadas com composições de agente de oxidação livre imediatamente antes do processo de tintura.

20 Uma modalidade de preferência da presente invenção se refere a formulações de corantes nas quais os corantes da fórmula (1) estão na forma de pó.

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

30 As formulações cosméticas para cuidados com os cabelos são preparações para o tratamento de cabelo, como por exemplo, as preparações para a lavagem de cabelos na forma de xampus e condicionadores, preparação para cuidados com os cabelos, como por exemplo, preparações de tratamento ou produtos para serem deixados sobre os cabelos tais como sprays, cremes, géis, loções, musses e óleos, tônicos para os cabelos, cremes para pentear, géis para pentear, pomadas, enxaguadores para cabelos,

pacotes para tratamento, tratamento intenso de cabelos, preparações para estruturar os cabelos, como por exemplo, preparações para ondular cabelos para ondas permanentes (onda quente, onda suave, onda fria), preparações para alisar os cabelos, preparações líquidas para o assentamento de cabelos, espumas para cabelos, sprays para cabelos, preparações para alveja-
5 mento, como por exemplo, soluções de peróxido de hidrogênio, xampus para clareamento, cremes para alvejamento, pós para alvejamento, pastas ou óleos para alvejamento, corantes temporários, semipermanentes ou permanentes para cabelos, preparações contendo corantes de auto-oxidação ou
10 corantes naturais para cabelos, tais como hena ou camomila.

Para uso em cabelo humano, as composições de tintura da presente invenção podem usualmente ser incorporadas em um veículo cosmético aquoso. Os veículos cosméticos aquosos adequados incluem por exemplo, emulsões de A/O, O/A, O/A/O, A/O/A (N. do T.: A = água; O = óleo) ou
15 PIT, e todos os tipos de microemulsões, cremes, sprays, emulsões, géis, pós e também soluções de formação de espuma que contêm tensoativo, como por exemplo xampus e outras preparações que são adequadas para serem usadas sobre fibras que contêm queratina. Essas formas de uso estão descritas em detalhe em Research Disclosure 42448 (August 1999). Se neces-
20 sário, também é possível a incorporação das composições de tintura dentro de veículos anidros, como os descritos, por exemplo, na U.S. 3 369 970, especialmente na col. 1, l. 70 até col. 3, l. 55. As composições de tintura de acordo com a invenção também são adequadas de forma excelente para o método de tintura descrito na DE-A-3 829 870 com a utilização de um pente
25 de tintura ou um pincel de tintura.

Os constituintes do veículo aquoso estão presentes nas composições de tintura da presente invenção nas quantidades do costume, por exemplo, os emulsificadores podem estar presentes na composição de tintura em concentrações a partir de 0,5 até 30% em peso, e os agentes de espes-
30 samento em concentrações a partir de 0,1 até 25% em peso do total da composição de tintura.

Outros veículos para as composições de tintura estão descritos,

por exemplo, em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente na pág. 243, l. 1 até a pág. 244 l. 12.

- 5 Um xampu tem, por exemplo, a composição que se segue:
 0,01 até 5 % em peso de um corante da formula (1);
 8 % em peso de sulfossuccinato de dissódio PEG-5 lauril citrato,
 lauriléter sulfato de sódio;
 20 % em peso coco anfoacetato de sódio;
 10 0,5 % em peso de metóxi PEG/PPG-7/3 aminopropil dimeticona;
 0,3 % em peso de cloreto de hidróxipropil guar hidróxipropil tri-
 mônio;
 2,5 % em peso de palmato de glicerila PEG-200 hidrogenado;
 cocoato de glicerila PEG-7;
 15 0,5 % em peso de diestearato de PEG-150;
 2,2 % em peso ácido cítrico;
 perfume, conservantes; e
 água adicionar até 100 %.

Os corantes da fórmula (1) podem ser armazenados em uma
 20 preparação de líquida até o tipo de pasta (aquosa ou não-aquosa) ou na
 forma de um pó seco.

Quando os corantes e os adjuvantes são armazenados em con-
 junto em uma preparação líquida, a preparação deve ser substancialmente
 anidra com a finalidade de reduzir a reação dos compostos.

25 As composições de tintura de acordo com a invenção podem
 compreender quaisquer ingredientes ativos, aditivos ou adjuvantes conheci-
 dos para tais preparações, tais como tensoativos, solventes, bases, ácidos,
 perfumes, adjuvantes poliméricos, agentes de espessamento e estabilizado-
 res com relação à luz.

30 Os adjuvantes que se seguem são usados de preferência nas
 composições de tintura de cabelos da presente invenção:

. polímeros não-iônicos, por exemplo, copolímeros de vinila pir-

rolidona/acrilato de vinila, copolímeros de polivinil pirrolidona e vinil pirrolidona/ acetato de vinila e polissiloxanos;

5 . polímeros catiônicos, tais como éteres de celulose quaternizados, polissiloxanos que tenham grupos quaternários, polímeros de cloreto de dimetilamônio, copolímeros de cloreto de dimetildialil amônio e ácido acrílico, como disponíveis comercialmente sob o nome comercial de Merquat® 280 e o uso do mesmo em tintura de cabelos como descrito, por exemplo, na DE-A-4 421 031, especialmente na pág. 2, l. 20 até 49, ou na EP-A- 953 334;

10 . copolímeros de acrilamida/ cloreto de dimetildialil amônio, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetila quaternizado com sulfato de dietila/vinil pirrolidona. copolímeros de vinil pirrolidona/ metocloreto de imidazolínio;

. álcool de polivinila quaternizado;

15 . polímeros zwitteriônicos e anfotéricos, tais como copolímeros de cloreto de acrilamido propiltrimetil amônio/ acrilato e copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metila/metacrilato de terc-butilamino etila/metacrilato de 2-hidroxipropila;

20 . polímeros aniônicos, tais como, por exemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros de acetato de vinila/ácido crotônico, copolímeros de vinil pirrolidona/acrilato de vinila, copolímeros de acetato de vinila/maleato de butil/acrilato de isobornila, copolímeros de éter de metil vinil/ anidrido maleico e terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etila/N-terc-butil acrilamida;

25 . espessantes tais como ágar, goma guar, alginatos, goma de xantano, goma arábica, goma caraia, farinha de alfarroba, gomas de sementes de linho, dextranos, derivados de celulose, como por exemplo, metil celulose, hidróxialquil celulose e carboximetil celulose, frações de amido e derivados, tais como a amilose, amilopectina e dextrinas, argilas, como por exemplo, bentonita ou hidrocoloides totalmente sintéticos, tais como, por exemplo, álcool de polivinila;

30

. agentes de estruturação, tais como a glicose e o ácido maleico;

. compostos para o condicionamento de cabelos, tais como, os

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

. hidrolisados de proteína, especialmente os hidrolisados de elastina, colágeno, queratina, proteína do leite, proteína da soja e proteína do trigo, produtos da condensação dos mesmos com ácidos graxos e também hidrolisados de proteínas quaternizados;

. perfumes, óleos, dimetil isossorbitol e ciclodextrinas;
 . solubilizantes, tais como o etanol, isopropanol, etileno glicol, propileno glicol, glicerol e dietileno glicol,

. ingredientes ativos anticaspa, tais como piroctonas, olaminas e omadina de zinco;

. substâncias para o ajuste do valor do pH;
 . pantenol, ácido pantotênico, alantoína, ácidos pirrolidona carboxílicos e sais dos mesmos, extratos de plantas e vitaminas;

. colesterol;
 . estabilizadores de luz e absorventes de UV como relacionados

na tabela abaixo:

<u>Tabela 1: Absorventes de UV que podem ser usados nas composições de tintura da presente invenção</u>		
<u>No.</u>	<u>Nome Químico</u>	<u>CAS No.</u>
1	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metiletil)metileno]biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	36861-47-9
2	1,7,7-trimetil-3-(etilmetileno)biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	15087-24-8
3	(2-Hidróxi-4-metoxietil)(4-metiletil)metanona	1641-17-4
4	2,4-di-hidroxibenzofenona	131-56-6
5	2,2',4,4'-tetra-hidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-Hidróxi-4-metóxi benzofenona;	131-57-7
7	2,2'-di-hidróxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
8	2,2'-Di-hidróxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3

<u>Tabela 1: Absorventes de UV que podem ser usados nas composições de tinta da presente invenção</u>		
<u>No.</u>	<u>Nome Químico</u>	<u>CAS No.</u>
9	1-[4-(1,1-dimetiletil)etil]-3-(4-metoxietil)propano-1,3-diona	70356-09-1
10	benzoato de 3,3,5-Trimetil ciclo-hexil-2-hidróxi	118-56-9
11	p-metóxicinamato de isopentila	71617-10-2
12	Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	Salicilato de mentila	89-46-3
14	2-ciano,3,3-dietilacrilato de 2-etil-hexila	6197-30-4
15	4-(dimetilamino)benzoato de 2-etil-hexila	21245-02-3
16	4-metóxicinamato de 2-etil-hexila	5466-77-3
17	salicilato de 2-etil-hexila	118-60-5
18	Ácido benzoico, 4,4',4''-(1, 3,5- triazina-2,4,6-tri-iltri-imino)tris-tris(2-etil-hexil)éster; 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-etil-hexil-1'-óxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0
19	Polímero de ácido benzoico, 4-amino-, etil éster, com oxirano	113010-52-9
20	Homopolímero de 2-propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2.2.1]hept-2-ilideno)metil]etil]metil]-	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-etil-hexilóxi)-2-hidróxi-etil]-6-(4-metóxi-etil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)}	187393-00-6
24	Ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]etil]amino]1,3,5-triazina-2,4-di-il]di-imino]bis-, bis(2-etil-hexil)éster	154702-15-5
25	Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilssilil)óxi]disiloxanil]propil]-	155633-54-8
26	Dimeticodietilbezalmalonato	207574-74-1
27	Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidróxibenzoil]-, hexil éster	302776-68-7
28	1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris(4-metoxietil)-	7753-12-0
29	1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etil-hexil)óxi]etil]-	208114-14-1
30	2-ácido propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3

<u>Tabela 1: Absorventes de UV que podem ser usados nas composições de tintura da presente invenção</u>		
<u>No.</u>	<u>Nome Químico</u>	<u>CAS No.</u>
31	Ácido benzoico, 2-hidróxi-, [4-(1-metiletil)etil]metil éster	94134-93-7
32	1,2,3-Propanotriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	Acido benzeno acético, 3,4-dimetóxi-a-oxo-	4732-70-1
34	2-ácido propanoico, 2-ciano-3,3-dietil-, etil éster	5232-99-5
35	Acido 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]etil]-N''-(2-etil-hexil) - ou Uvasorb K2A	288254-16-0
37	Ácido 2-hidróxi-4-metóxi benzofenona-5-sulfônico	4065-45-6
38	Ácido alfa-(2-oxoborn-3-ilideno)tolueno-4-sulfônico e os seus sais	56039-58-8
39	sulfato de metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-ilidene)metil]anilínio;	52793-97-2
40	Ácido 4- aminobenzoico	150-13-0
41	Ácido 2- etil- 1H- benzimidazola- 5- sulfônico	27503-81-7
42	ácido 3,3'-(1,4-etilenodimetileno)bis[7,7-dimetil-2-oxo-biciclo[2.2.1]heptano-1-metano sulfônico]	90457-82-2
43	ácido 1H-Benzimidazola-4,6- dissulfônico, 2,2'-(1,4-fetileno)bis-, sal dissódico	180898-37-7
44	Acido benzeno sulfônico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidróxi-5-(1-metilpropil)-, sal monossódico	92484-48-5
45	Sal de 1-Dodecanamínio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil]N,N-dimetil-, com o ácido 4-metilbenzeno sulfônico (1:1)	156679-41-3
46	Cloreto de 1-Propanamínio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-etil-2-propenil)amino]-,	177190-98-6
47	Ácido 1H-Benzimidazola-4,6-dissulfônico, 2,2'-(1,4-etileno)bis-	170864-82-1
48	1-Propanamínio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidróxi-etil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, sulfato de metila (sal)	340964-15-0

<u>Tabela 1: Absorventes de UV que podem ser usados nas composições de tintura da presente invenção</u>		
<u>No.</u>	<u>Nome Químico</u>	<u>CAS No.</u>
49	sal monossódico do ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-benzimidazol-4,6-dissulfônico ou tetrassulfonato de fenil dibenzimidazol dissódico ou Neoheliopan AP	349580-12-7,

O uso de absorventes de UV pode efetivamente proteger cabelos naturais e tingidos dos raios danosos do sol e aumentar a capacidade de fixação com relação à lavagem do cabelo tingido.

Além desses, os absorventes de UV ou as combinações que se seguem podem ser usadas nas composições de tintura de acordo com a invenção:

- absorventes de UV de benzotriazola catiônico como, por exemplo, descritos no WO 01/36396 especialmente na p. 1, l. 20 até p. 2, l. 24, e de preferência na p. 3 a 5, e na p. 26 a 37;

- absorventes de UV de benzotriazola catiônico em combinação com antioxidantes como descritos no WO 01/36396, especialmente na p. 11, l. 14 até 18;

- absorventes de UV em combinação com antioxidantes como descritos na Patente U.S. 5 922 310, especialmente na col. 2, l. 1 até 3;

- absorventes de UV em combinação com antioxidantes como descritos na Patente U.S. 4 786 493, especialmente na col. 1, 42 até a col. 2, l. 7, e de preferência na col. 3, 43 até a col. 5, l. 20;

- combinação de absorventes de UV como descritos na Patente U.S. 5 830 441, especialmente na col. 4, l. 53 até 56;

- combinação de absorventes de UV como descritos no WO 01/36396, especialmente na p. 11, l. 9 até 13; ou

- derivados da triazina como descritos no WO 98/22447, especialmente na p. 1, l. 23 até a p. 2, l. 4, e de preferência na p. 2, l. 11 até a p. 3, l. 15 e de maior preferência nas p. 6 até 7, e 12 até 16.

As preparações cosméticas adequadas podem conter, usualmente a partir de 0,05 até 40% em peso, de preferência a partir de 0,1 até 20% em peso, com base no peso total da composição, de um ou mais ab-

sorventes de UV:

- reguladores de consistência tais como ésteres de açúcar, ésteres de poliol ou alquil éteres de poliol;
- gorduras e ceras, tais como espermacete, cera de abelha, cera montana, parafinas, álcoois graxos e ésteres de ácidos graxos;
- alcanolamidas gordurosas;
- polietileno glicóis e polipropileno glicóis que tenham um peso molecular a partir de 150 até 50 000, por exemplo, tais como aqueles descritos na EP-A-801 942, especialmente na p. 3, l. 44 até 55,
- agentes de complexação, tais como EDTA, NTA e ácidos fosfônicos,
- substâncias de intumescimento e de penetração, tais como polióis e éteres de poliol, como relacionados de modo extenso na, por exemplo, EP-A-962 219, especialmente na p. 27, l. 18 até 38, por exemplo, glicerol, propileno glicol, monoetil éter de propileno glicol, butil glicol, álcool de benzila, carbonatos, hidrogênio carbonato, guanidinas, ureias e também fosfatos primários, secundários e terciários, imidazóis, taninos, pirrol;
- opacificantes tais como o látex;
- agentes de perolizar, tais como mono- e di-estearato de etileno glicol;
- propelentes, tais como as misturas de propano-butano, N_2O , éter de dimetila, CO_2 e ar;
- antioxidantes; de preferência os antioxidantes fenólicos e compostos retardados de nitroxila descritos em ip.com (IPCOM N° 000033153D);
- polímeros que contenham açúcar, tais como os descritos na EP-A-970 687;
- sais de amônio quaternário, como os descritos no WO 00/10517;
- Agentes de inibição de bactérias, tais como os conservantes que tenham uma ação específica contra bactérias gram-positivas tais como, éter de 2,4,4'-triclouro-2'-hidroxidietila, clorexidina (1,6-di(4-cloroetilbiguanido)hexano) ou TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Um grande número de

substancias aromáticas e óleos etéreos também tem propriedades antimicrobianas. Os exemplos típicos são os ingredientes ativos eugenol, mentol e timol em óleo de trevo, óleo de hortelã e óleo de timol. Um agente natural de desodorização de interesse é o álcool de terpeno farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente no óleo de floração de lima. O monolaurato de glicerol também tem provado ser um agente bacteriostático. A quantidade de agentes de inibição de bactérias adicional presente é usualmente a partir de 0,1 até 2 % em peso, com base no conteúdo sólido das preparações.

10 As composições de tintura de acordo com a presente invenção compreendem, em geral, pelo menos um tensoativo.

Os tensoativos adequados são os tensoativos zwitteriônicos ou anfóliticos, ou de mais preferência os tensoativos aniônicos, não-iônicos e/ou catiônicos.

15 Os tensoativos aniônicos adequados nas composições de tintura de acordo com a presente invenção incluem todas as substâncias aniônicas ativas de superfície que são adequadas para serem usadas no corpo humano. Essas substâncias são caracterizadas por um grupo aniônico que confere solubilidade em água, por exemplo, um grupo de carboxilato, sulfato, 20 sulfonato ou fosfato, e um grupo lipófilo de alquila que tenha aproximadamente de 10 a 22 átomos de carbono. Além disso, os grupos de éter de glicol ou de póliglicol, grupos de éster, éter e de amidas e também os grupos hidróxi podem estar presentes na molécula. O que se segue são exemplos de tensoativos aniônicos adequados, cada um na forma de sais de sódio, 25 potássio ou amônio, ou sais de mono-, di ou trialcanolamônio que tenham 2 ou 3 átomos de carbono no grupo alanol:

- ácidos graxos lineares que tenham de 10 até 22 átomos de carbono (sabões),

- éteres de ácidos carboxílicos da formula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, nas quais R um grupo alquila linear que tenha de 10 até 22 átomos de carbono e $x = 0$ ou a partir de 1 até 16,

- sarcosídios de acila que tenham de 10 até 18 átomos de car-

- bono no grupo acila,
- tauridos de acila que tenham de 10 até 18 átomos de carbono no grupo acila;
 - isotionatos de acila que tenham de 10 até 18 átomos de carbono no grupo acila,
- 5 - ésteres sulfossuccínicos de mono- e di-alquila que tenham de 8 até 18 átomos de carbono no grupo alquila, e ésteres sulfossuccínicos de monoalquil polioxietila que tenham de 8 até 18 átomos de carbono no grupo alquila e a partir de 1 até 6 grupos oxietila,
- 10 - sulfonatos lineares de alcano que tenham de 12 até 18 átomos de carbono,
- sulfonatos lineares de α -olefina que tenham de 12 até 18 átomos de carbono,
 - metil ésteres de ácido α -sulfo-graxo de ácidos graxos que tenham de 12 até 18 átomos de carbono,
- 15 - sulfatos de alquila e sulfatos de éteres de poliglicol de alquila da formula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, na qual R' é um grupo alquila linear de preferência que tenha de 10 até 18 átomos de carbono e $x' = 0$ ou a partir de 1 até 12,
- 20 - misturas de sulfonatos de hidróxi ativos de superfície de acordo com a DE-A-3 725 030;
- hidroxialquilpolietileno sulfatado e/ou glicol éteres de hidroxialquilenopropileno de acordo com a DE-A-3 723 354, especialmente na p. 4, l. 42 até 62,
- 25 - sulfonatos de ácidos graxos não-saturados que tenham de 12 até 24 átomos de carbono e de 1 até 6 ligações duplas de acordo com a DE-A-3 926 344, especialmente na p. 2, l. 36 até 54,
- ésteres de ácido tartárico e de ácido cítrico com álcoois que sejam produtos da adição de aproximadamente a partir de 2 até 15 moléculas de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com álcoois graxos que tenham a partir de 8 até 22 átomos de carbono, ou
- 30 - tensoativos aniônicos, como os descritos no WO 00/10518,

especialmente nas p. 45, l. 11 até a p. 48, l. 3.

Os tensoativos aniônicos de preferência são os sulfatos de alquila, ou sulfatos de éter de poliglicol de alquila e éter de ácidos carboxílicos que tenham de 10 até 18 átomos de carbono no grupo alquila e de até 12 grupos de éter de glicol na molécula, e também, especialmente os sais de C₈-C₂₂ ácidos carboxílicos saturados ou especialmente não-saturados, tais como o ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico e ácido palmítico.

Os compostos ativos de superfície que contenham pelo menos um grupo de amônio quaternário e pelo menos um grupo -COO⁻ ou -SO₃ na molécula são tensoativos zwitteriônicos terminados. É dada preferência às chamadas betaínas, tais como os glicinatos de N-alquilN,N-dimetilamônio, por exemplo o glicinato de cocoacilaminopropildimetilamônio, e 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolina que tenha a partir de 8 até 18 átomos de carbono no grupo alquila ou acila e também o glicinato de cocoacilaminoethylhidróxiethylcarboximetila. Um tensoativo zwitteriônico de preferência é o derivado de amida de ácido graxo conhecido através do nome CTFA de cocoamidopropil betaína.

Os tensoativos anfotéricos são compostos ativos de superfície que, em adição a um grupo de C₈₋₁₈ alquila ou acila e contém pelo menos um grupo livre de amino e pelo menos um grupo -COOH ou -SO₃H na molécula e é capaz de formar sais internos. Os exemplos de tensoativos anfotéricos adequados incluem N-alquilglicinas, ácidos N-alquil propiônicos, ácidos N-alquilamino butíricos, ácidos N-alquilamino dipropiônicos, N-hidroxiethyl-N-amidopropil glicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilamino propiônicos e ácidos alquilamino acéticos, cada um tendo aproximadamente a partir de 8 até 18 átomos de carbono no grupo alquila. Os tensoativos anfotéricos aos quais é dada preferência especial são o propionato de N-cocoalquilamino, propionato de cocoacilaminoethylamino e C₁₂-C₁₈ sarcosinato de acila.

Os tensoativos não-iônicos adequados estão descritos no WO 00/10519, especialmente na p. 45, l. 11 até a p. 50, l. 12. Os tensoativos não-iônicos contêm como um grupo hidrófilo, por exemplo, um grupo poliol,

um grupo de éter de polialquilenoglicol, ou uma combinação de grupos de poliálcool e de éter de poliglicol. Esses compostos são, por exemplo:

- produtos da adição de 2 até 30 mols de óxido de etileno e/ou de 0 até 5 mol de óxido de propileno com álcoois graxos lineares que tenham de 8 até 22 átomos de carbono, com ácidos graxos que tenham de 12 até 22 átomos de carbono e com alquilfenóis que tenham de 8 até 15 átomos de carbono no grupo alquila,
- mono- e di-ésteres de C_{12} - C_{22} ácido graxo de produtos da adição de 1 a 30 mols de óxido de etileno com glicerol,
- mono- e oligoglicosídeos de C_8 - C_{22} alquila e análogos etoxilados dos mesmos,
- produtos da adição de 5 até 60 mols de óxido de etileno com óleo de mamona e óleo de mamona hidrogenado,
- produtos da adição de óxido de etileno com ésteres de sorbitano de ácido graxo,
- produtos da adição de óxido de etileno com alcanolamidas de ácidos graxos.

Os tensoativos que são produtos de adição de óxido de etileno e/ou de propileno com álcoois graxos ou derivados de tais produtos de adição podem tanto ser produzidos tendo uma distribuição de homólogos "normal" como produtos que tenham uma distribuição de produtos homólogos restrita. A distribuição de homólogos "normal" são misturas de homólogos obtidos na reação do álcool graxo e óxido de etileno com a utilização de metais alcalinos, hidróxidos de metal alcalino, ou alcoolatos de metal alcalino como catalisadores. As distribuições de homólogos restritas, por outro lado, são obtidas quando, por exemplo, hidrotalcitas, sais de metais alcalinos de ácido éter-carboxílicos, óxidos de metais alcalinos, hidróxidos ou alcoolatos de metal alcalino são usados como catalisadores.

O uso de produtos que tenham uma distribuição e homólogos restrita pode ser o de preferência.

Os exemplos de tensoativos catiônicos que podem ser usados nas composições de tintura de acordo com a invenção são especialmente os

compostos de amônio quaternário. É dada preferência a halogenetos de amônio, tais como os cloretos de alquiltrimetilamônio, cloretos de dialquildimetilamônio e cloretos de trialquilmetilamônio, por exemplo, o cloreto de cetiltrimetilamônio, cloreto de esteariltrimetilamônio, cloreto de distearildimetilamônio, cloreto de laurildimetilbenzilamônio e cloreto de tricetilmetil amônio. Outros tensoativos catiônicos que podem ser usados de acordo com a invenção são os hidrolisados de proteína quaternizadas.

Também são adequados os óleos de silicone catiônicos, tais como, por exemplo, os produtos comercialmente disponíveis Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; uma trimetilsilil amodimeticona), emulsão Dow Corning 929 (compreendendo um silicone modificado com hidroxilamino, o qual também é referido como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) e também Abil®-Quat 3270 e 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos diquaternários, quaternium-80), ou silicones, tais como os descritos no WO 00/12057, especialmente nas p. 45, l. 9 até a p. 55, l. 2.

As alquilamidoaminas, especialmente as amidoaminas de ácido graxo, tais como a esterarilamidopropil dimetilamina que pode ser obtida sob o nome Tego Amid® 18 também são de preferência como tensoativos nas presentes composições para tintura. Eles são distinguidos não somente por uma boa ação e condicionamento porém também especialmente através da sua capacidade de biodegradação.

Os compostos de éster quaternárias, os chamados "esterquats", tais como os metossulfatos de metil hidróxialquildialcoiloxialquilamônio comercializados sob a marca comercial de Stepantex®, também são biodegradáveis com muita facilidade.

Um exemplo de um derivado quaternário de açúcar que pode ser usado como um tensoativo catiônico é o produto comercial Glucquat®100, de acordo com a nomenclatura CTFA um "cloreto de lauril metil glucet-10 hidróxipropil dimônio".

Os compostos que contêm grupos de alquila usados como tensoativos podem ser substâncias únicas, porém o uso de materiais de partida

naturais de origem vegetal ou animal é geralmente os de preferência para a preparação de tais substâncias, com o resultado de que as misturas de substâncias obtidas têm comprimentos de cadeia de alquila diferentes de acordo com o material de partida específico usado.

5 Os corantes da fórmula (1) são adequados para a tintura de material orgânico, de preferência fibras que contém queratina.

Uma outra modalidade de preferência da presente invenção se refere a um método para o tratamento de fibras que contém queratina com o corante da fórmula (1).

10 O processo compreende:

(a) por em contato a fibra de queratina com pelo menos um composto da fórmula (1),

(b) deixando a fibra em repouso, e

(c) em seguida enxaguando a fibra.

15 O processo para a tintura está descrito, por exemplo, no WO 01/66646, na pagina 15, linha 22 até a pagina 16, linha 2.

Um outro método de preferência compreende o tratamento do cabelo na presença de um agente de redução.

20 Os agentes de redução de preferência são por exemplo o ácido tioglicol ou os sais do mesmo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercapto propiônico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sódio, ditionita, sulfito de amônio, bissulfito de sódio, metabissulfito de sódio, hidroquinona, fosfinas, boroidreto, cianoboro-hidreto, triacetóxi boro-hidreto, sais de boroidreto de trimetóxi (sódio, lítio, potássio, cálcio quaternário).

25

Além disso, a presente invenção se refere a um processo, que compreende tratar o cabelo com

(a) opcionalmente um agente de redução,

(b) uma mistura de corantes da presente invenção como defini-

30 dos acima, e

(c) com um agente de oxidação.

A etapa (a) pode ser de curta duração a partir de 0,1 segundo

até 30 minutos, por exemplo a partir de 0,1 segundos até 10 minutos com um agente de redução mencionado acima.

A aplicação da mistura de tinturas no cabelo pode ser efetuada em uma temperatura variando a partir de 15°C até 100°C. Em geral a aplicação é efetuada em temperatura ambiente.

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

Usualmente o agente de oxidação é aplicado junto com um ácido e uma base.

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

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

Os corantes da fórmula (1) são adequados para uma tintura completa dos cabelos, o que quer dizer, quando tingindo o cabelo em uma primeira ocasião, e também para re-tintura em seguida, ou a tintura de tufo de cabelo ou partes do cabelo.

Os corantes da fórmula (1) são aplicados sobre o cabelo por exemplo, através de massagem com a mão, um pente, uma escova, ou um frasco, que é combinado com um pente ou um bocal.

Também é de preferência um processo para a tintura de fibras que contêm queratina que compreende o tratamento da fibra que contêm a queratina com pelo menos um corante da fórmula (1), uma base e um agente de oxidação.

O processo de tintura por oxidação usualmente envolve o clareamento, o que quer dizer que ele envolve a aplicação à fibra que contém a queratina, em um pH básico, uma mistura de bases solução aquosa de peróxido de hidrogênio, deixando a mistura aplicada ficar sobre o cabelo e em seguida enxaguando o cabelo. Ela permite, especificamente no caso de tintura do cabelo, que a melanina seja clareada e o cabelo seja tingido.

O clareamento da melanina tem o efeito vantajoso de criar uma tintura unificada no caso do cabelo grisalho, e no caso do cabelo natural-

mente pigmentado, de trazer a cor, o que quer dizer de tornando a cor mais visível.

Em geral, a composição que contém o agente de oxidação é deixada sobre a fibra durante 0 até 15 minutos, especificamente durante 0
5 até 5 minutos a 15 a 45°C, usualmente em quantidades de 30 até 200 g.

Os agentes de oxidação são, por exemplo, o persulfato ou soluções diluídas de peróxido de hidrogênio, emulsões de peróxido de hidrogênio ou géis de peróxido de hidrogênio, peróxidos de metal alcalino-terroso, peróxidos orgânicos, tais como o peróxido de ureia, peróxidos de melamina,
10 orenzimas de fixações de brometo de metal alcalino também são aplicáveis se um pó de tonalidade na base de corante semipermanente ou direto for usado.

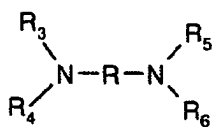
Outros agentes de oxidação de preferência são:

- agentes de oxidação para conseguir uma coloração mais clara
15 como os descritos no WO 97/20545, especialmente na p. 9, l. 5 até 9,
- agentes de oxidação na forma de solução para fixação de ondulação permanente, como os descritos na DE-A-19 713 698, especialmente na p. 4, l. 52 até 55, e l. 60 e 61 ou na EP-A-1062940, especialmente na p. 6, l. 41 até 47 (e no WO 99/40895 equivalente).

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

O agente de oxidação pode estar presente nas composições de
25 tintura de acordo com a invenção em uma quantidade de preferência a partir de 0,01% até 6%, especialmente a partir de 0,01% até 1% com base na composição total de tintura.

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



em que

R é um resíduo de propileno, que pode ser substituído com OH ou C₁-C₄ alquila,

R₃, R₄, R₅ e R₆ são de forma independente ou dependente um dos outros hidrogênio, C₁-C₄ alquila ou hidróxi-(C₁-C₄)alquila.

O valor do pH da composição que contém o agente de oxidação é usualmente de cerca de 2 até 7, e especificamente de cerca de 2 até 5.

Um método de preferência para a aplicação das formulações que compreendem os corantes da fórmula (1) sobre a fibra que contém queratina, de preferência o cabelo é através da utilização de um dispositivo ou kit de tintura de compartimentos múltiplos ou qualquer outro sistema de embalagem de compartimentos múltiplos, como os descritos, por exemplo, no WO 97/20545 na p. 4, l. 19 até a l. 27.

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

Uma outra modalidade de preferência da presente invenção se refere a um método para a tintura de cabelo com corantes oxidantes, que compreende:

(a) misturar pelo menos um corante da fórmula (1) e opcionalmente pelo menos um composto de acoplamento e pelo menos um composto desenvolvidor, e um agente de oxidação, o qual contém opcionalmente pelo menos um outro corante, e

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

O valor de pH da composição de agente de oxidação livre é usualmente a partir de 3 até 11, e especificamente a partir de 5 até 10, e de

modo mais específico de cerca de 9 até 10.

De preferência, uma composição pronta para ser usada é preparada de acordo com uma primeira modalidade de preferência, através de um processo que compreende uma etapa preliminar que envolve de forma separada o armazenamento de, por um lado uma composição (A) compreendendo, em um meio que seja adequado para a tintura, de pelo menos um composto desenvolvedor, selecionado especialmente a partir de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)-alquilenodiaminas, e o sal de adição ácido das mesmas, pelo menos um acoplador, especialmente selecionado a partir de meta-fenilenodiaminas e o sal de adição ácido das mesmas, e pelo menos um corante da fórmula (1), e por outro lado, uma composição (B) que contenha, em um meio que seja adequado para a tintura, de pelo menos um agente de oxidação e misturando (A) com (B) imediatamente antes da aplicação desta mistura as fibras que contêm a queratina.

De acordo com uma segunda modalidade de preferência para a preparação da composição de corante pronta para ser usada, o processo inclui uma etapa preliminar que envolve a armazenagem separadamente, por um lado, de uma composição (A) compreendendo, em um meio que seja adequado para a tintura, de pelo menos um composto desenvolvedor, especialmente selecionado a partir de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)-alquilenodiaminas, e o sal de adição ácido das mesmas, pelo menos um composto acoplador, especialmente selecionado a partir de meta-fenilenodiaminas e o sal de adição ácido das mesmas, e, por outro lado, uma composição (A') compreendendo, em um meio que seja adequado para a tintura, pelo menos um corante da fórmula (1), e finalmente, uma composição (B), em um meio que seja adequado para tintura, de pelo menos um agente de oxidação como definido acima, e misturando os mesmos em conjunto na ocasião da utilização imediatamente antes da aplicação dessa mistura às fibras que contêm a queratina.

A composição (A') usada de acordo com esta segunda modalidade pode opcionalmente estar na forma de um pó, o(s) corante(s) da fórmula (1) (eles próprios) constituindo, neste caso, o total da composição (A'),

ou opcionalmente estando disperso em um excipiente pulverulento orgânico e/ou inorgânico.

Quando presente na composição (A'), o excipiente orgânico pode ser de origem sintética ou natural e é selecionado de forma específica a partir de polímeros sintéticos não-reticulados e reticulados, polissacarídios, tais como celuloses e amidos modificados ou não-modificados, bem como de produtos naturais tais como serragem e gomas vegetais (goma guar, goma caroba, goma de xantano, etc.).

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

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

A composição em forma de pó (A') também pode conter ligantes ou produtos de revestimento em uma quantidade de preferência não exceda a aproximadamente 3% em peso com relação ao peso total da composição (A'). Esses ligantes são selecionados de preferência a partir de óleos e substâncias gordurosas líquidas de origem inorgânica, sintética animal ou vegetal.

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

Além do mais, a presente invenção se refere a um processo para a tintura de fibras que contém queratina com os corantes da fórmula (1), e compostos deazotizado capeados, que compreende,

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

(b) ajustar o pH na faixa de 6 até 2 através do tratamento com um ácido, opcionalmente na presença de um outro corante, e opcionalmente

pelo menos um corante da fórmula (1),

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

O composto diazotizado capeado e o composto de acoplamento e opcionalmente o agente de oxidação e o composto desenvolvidor podem ser aplicados em qualquer ordem desejada sucessiva ou simultaneamente.

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

"Condições alcalinas" indicam um pH na faixa a partir de 8 até 10, de preferência de 9 a 10, especialmente de 9,5 a 10, que são alcançadas através da adição de bases, por exemplo carbonato de sódio, amônia ou hidróxido de sódio.

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

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

A proporção da quantidade de composição de tintura alcalina aplicada na primeira etapa com relação aquela da composição de tintura ácida aplicada na segunda etapa é de preferência de cerca de 1:3 até 3:1, especialmente de cerca de 1:1.

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

Os exemplos que se seguem servem para ilustrar os processos para a tintura sem limitar os processos a eles próprios. A não ser que especificadas de outra forma, as partes e percentagens se referem ao peso. As quantidades de corante especificadas são com relação ao material que está sendo tingido.

T, s, d, q e J, nos quais t é um triplo, s é único, d é um duplo, q é

um quádruplo, e J é uma constante de acoplamento, definem os valores do espectro MNR.

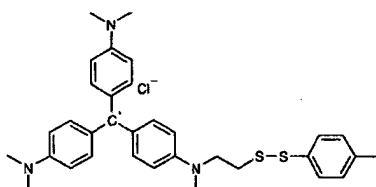
EXEMPLOS

A. EXEMPLOS DE PREPARAÇÃO

5 EXEMPLO A1:

O composto da fórmula (101a) é preparado como descrito na literatura (Vargas-Baca et al. Can. J. Chem. (2002), 80(11), 1625-1633).

O composto pode ser usado como tal para a tintura de redução de fibras que contêm queratina.



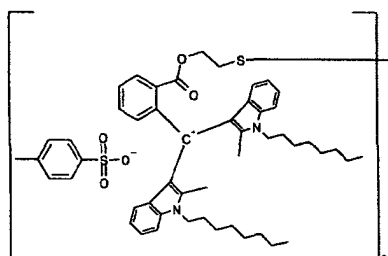
10 EXEMPLO A2:

Uma solução de 10,00 g de Pergascript I-6B (RN 50292-95-0), 1,259 g ditiodietanol e 3,95 g mono-hidrato do ácido tolueno sulfônico em 100 ml de clorofórmio, é refluxada durante 4 dias com um separador de água.

15 Depois desse tempo não é mais observada nenhuma separação de água.

O solvente é removido *in vácuo* e o produto bruto foi purificado através de cromatografia de coluna (sílica, gradiente de tolueno/acetona)

Rendimento: 1,78 g do composto da fórmula



20 MS (ES⁺): m/z = 677 (M²⁺); UV/VIS: λ_{max} = 531 nm.

B. Exemplos de Aplicação

EXEMPLO B1:

Para o tratamento do cabelo são usadas as composições que se seguem:

<u>Composição (B-1)</u>	
<u>Formulação - Permanente</u> (quantidades em percentagem em peso)	
Tioglicolato de amônio (71%)	21,6
Hidrogenocarbonato de amônio	5,00
Poliquaternio-11	1,00
Poliol éster de óleo de rícino hidrogenado	0,80
Etóxi diglicol	1,50
Clorofilina	0,05
Perfume	0,2
Amônia	pH 8,5
Água	ad 100,00

<u>Composição (B-2)</u>	
<u>Formulação de Tintura</u> (quantidades em percentagem em peso)	
Corante preparado de acordo com o exemplo 1 ou 2	1.0
álcool de cetil estearila	11,00
Oleth-5	5,0
ácido oleico	2,5
monoetanolamida do ácido esteárico	2,5
monoetanolamida do ácido graxo de coco	2,5
lauril sulfato de sódio	1,7
1,2-propanodiol	1,0
cloreto de amônio	0,5
EDTA, sal de tetrassódio	0,2
perfume	0,4
hidrolisado de proteína de trigo	0,2
Sílica	0,1
Amônia (25 %)	9,2
pH da composição	9,8
Água	ad 100

Composição (B-3)	
Formulação de fixação permanente (quantidades em percentagem em peso)	
Peróxido de hidrogênio	2,5
álcool de cetil estearila	2,0
Lauril éter sulfato de sódio	1,2
poliglicol éter de C ₁₂ -C ₁₄ alquila	1,0
Perfume	0,2
Água	ad 100,0

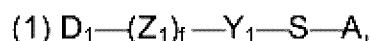
As três composições (B-1) a (B-3) são aplicadas ao cabelo de acordo com o procedimento geral que se segue:

5 Uma madeixa de cabelo humano descolorida é lavada com xampu. Em seguida a madeixa de cabelo seco com toalha é colocada em um prato de vidro. A solução (B1) (solução permanente) é aplicada à madeixa de cabelo úmida. Depois de 10 minutos a madeixa de cabelo é enxaguada sob água de torneira à temperatura ambiente e espremida com uma toalha de papel. Em seguida a madeixa é tratada com uma solução (B2) que
10 contém as misturas de corantes descritas na Tabela 2 durante 20 minutos e em seguida enxaguada com água à temperatura ambiente.

Em seguida a solução (B3) (fixação permanente) é aplicada à madeixa de cabelo secada com toalha. Depois de 10 minutos a madeixa de cabelo é enxaguada de novo sob água de bica à temperatura ambiente e
15 secada.

REIVINDICAÇÕES

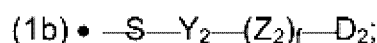
1. Corantes de triarilmetano, caracterizados pelo fato de que apresentam a fórmula:



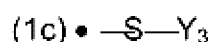
5

na qual

A é hidrogênio; um radical da fórmula



ou um radical da fórmula



10

nas quais

Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são C_1 - C_{10} alquilenos; C_5 - C_{10} cicloalquilenos; C_5 - C_{10} arilenos; ou $-C_5$ - C_{10} arileno- $(C_1$ - C_{10} alquilenos) não substituído ou substituído, de cadeia linear ou ramificada, interrompido ou não interrompido;

15

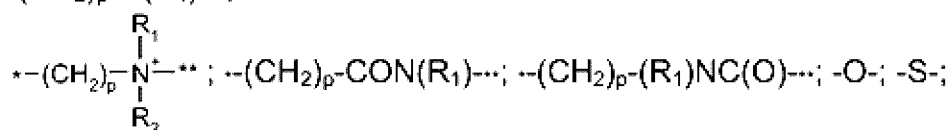
Y_3 é C_1 - C_{10} alquila; C_5 - C_{10} cicloalquila; C_5 - C_{10} aril; ou $-C_5$ - C_{10} aril- $(C_1$ - C_{10} alquila); não substituído ou substituído, de cadeia linear ou ramificada, interrompido ou não interrompido;

Z_1 e Z_2 independentemente um do outro são $-(CH_2)_p-C(O)-$;

$-(CH_2CH_2O)_s-$; $-(CH_2)_p-C(O)O-$; $-(CH_2)_p-OCO-$;

20

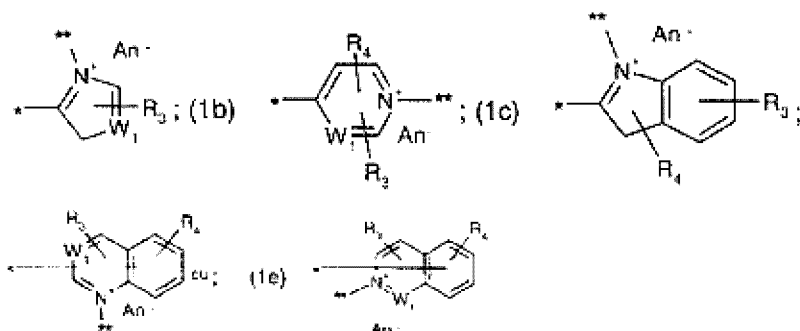
$-(CH_2)_p-N(R_1)-$;



$-S(O)-$; $-S(O)_2-$; ou um bi-radical catiônico de um composto aromático ou

hetero aromático substituído ou não substituído da fórmula (1a)

25



nas quais

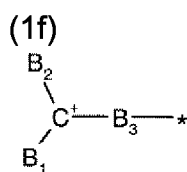
o asterisco * indica a ligação à D₁ e/ou D₂;

o asterisco ** indica a ligação à Y₁ e/ou a Y₂;

W₁ é N ou um radical de CR₅;

R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ independentemente um do outro são
 5 hidrogênio; C₁-C₁₄ alquila; C₂-C₁₄ alquenil; C₅-C₁₀ aril;
 C₅-C₁₀ aril-(C₁-C₁₀ alquila); ou C₁-C₁₀ alquila(C₅-C₁₀ aril);

D₁ e D₂ independentemente um do outro são hidrogênio; ou o
 resíduo de um corante orgânico selecionado a partir do radical da fórmula



10

na qual

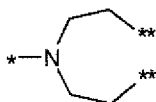
B₁ e B₂ independentemente um do outro são C₆-C₁₀ aril; ou um
 composto heterocíclico de 5 a 7 elementos, que pode ser substituído por C₁-
 C₁₂ alquila; C₁-C₁₀ alcóxi, fenila, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico,
 15 carboxilato, ou pelo radical -NR₆R₇ ou -OR₆;

B₃ é C₆-C₁₂ arileno, ou num radical bivalente de um composto
 heterocíclico de 5 a 7 elementos, que pode ser substituído por C₁-C₁₂ alquila;
 C₁-C₁₀ alcóxi, fenil, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico, carboxilato, ou pelo
 radical -NR₆R₇ ou -OR₆;

20 R₆ e R₇ independentemente um do outro são hidrogênio; ou C₁-
 C₁₂ alquila; que pode ser substituída por hidróxi ou C₆-C₁₀ arila; ou

R₆ e R₇, junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um
 anel heterocíclico de 5 a 7 elementos, ou

R₆ e R₇, junto com o átomo de nitrogênio de ligação formam um
 25 anel de piperidina da fórmula (1b)



na qual

o asterisco (*) está direcionado para Z₁ ou Z₂ respectivamente; e
 o asterisco (**) está direcionado para um átomo de nitrogênio de

30 ligação;

sendo que um de D_1 ou de D_2 não é hidrogênio;

An é um anion;

p é um número de 0 até 5;

r é 0 ou 1; e

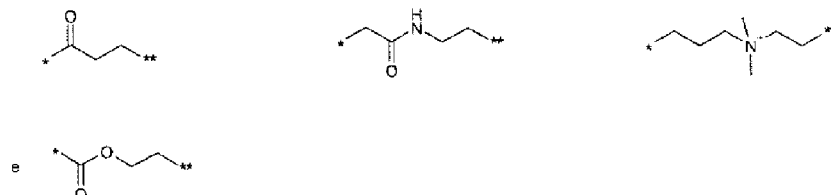
5 S é um número a partir de 1 até 5;

2. Corantes de triarilmetano, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que Y_1 e Y_2 , independentemente um do outro, são C_5 - C_{10} cicloalquilenos; ou C_1 - C_{10} alquilenos;

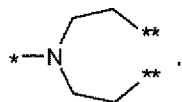
10 3. Corantes de triarilmetano, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizados pelo fato de que Y_1 e Y_2 são C_1 - C_5 alquilenos.

4. Corantes de triarilmetano, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizados pelo fato de que Z_1 e Z_2 -CO-; *-CH₂-CO-NH-**; ou $-(CH_2)_3-N^+(CH_3)(CH_3)-$ **; $^{**}-(CO)-O-$.

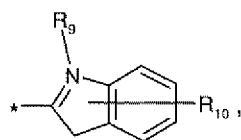
15 5. Corantes de triarilmetano, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizados pelo fato de que Y_1 e Z_1 e/ou Y_2 e Z_2 em conjunto formam um radical bivalente selecionado a partir de



20 6. Corantes de triarilmetano, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizados pelo fato de que R_6 e R_7 , juntos com o átomo de ligação de nitrogênio, formam um anel de piperidina da fórmula (1g)



25 7. Corantes de triarilmetano, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizados pelo fato de que B_1 e B_2 , independentemente um do outro, são fenil ou naftil, que podem ser substituídos por C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} alcóxi, fenil, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico, carboxilato, ou pelo radical $-NR_6R_7$ ou $-OR_6$; ou um radical heterocíclico da fórmula



na qual

R_9 e R_{10} independentemente um do outro são C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} alcóxi, fenil, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico, carboxilato, $-NR_6R_7$ ou -

5 OR_6 ; e

R_6 e R_7 são como definidos na reivindicação 1.

8. Corantes de triarilmetano, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizados pelo fato de que A é um radical da fórmula (1b).

10 9. Corantes de triarilmetano, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizados pelo fato de que na fórmula (1),

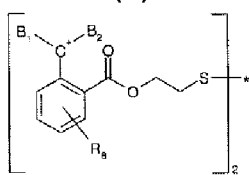
D é idêntico a D_2 ;

Y_1 é idêntico a Y_2 ;

Z_1 é idêntico a Z_2 ; e

15 r é 0 ou 1.

10. Corantes de triarilmetano, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizados pelo fato de que apresentam à fórmula (2):



20 na qual

R_8 é C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} alcóxi, fenil, hidróxi, halogênio, ácido sulfônico, carboxilato, ou os radicais $-NR_6R_7$ ou $-OR_6$; e

R_6 , R_7 , B_1 e B_2 são como definidos na reivindicação 1.

11. Método para tintura de fibras que contem queratina
25 compreendendo o tratamento da fibra com pelo menos um dos corantes de triarilmetano da fórmula (1), como definidos na reivindicação 1, o dito método sendo caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

(a) por em contato a fibra de queratina com pelo menos um

corante de triarilmetano da fórmula (1), como definido na reivindicação 1;

(b) deixar a fibra em repouso; e

(c) em seguida, enxaguar a fibra.

5 12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a tintura é realizada na presença de um agente de redução.

13. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o agente de redução é selecionado a partir de tioglicol ou os sais do mesmo, monotioglicolato de glicerina, cisteína, ácido 2-mercaptopropiônico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico, tioglicerina, sulfito de sódio, ditionita, sulfito de amônio, bissulfito de sódio, metabissulfito de sódio e
10 hidroquinona.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13, caracterizado pelo fato de que compreende o tratamento da fibra que contem queratina:

15 (a) opcionalmente com um agente de redução; e

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

(c) opcionalmente, com um agente de oxidação.

15 15. Composição para tingir o cabelo humano, caracterizada pelo fato de que compreende 0,001 – 5% em peso de pelo menos um corante de triarilmetano da fórmula (1), como definido na reivindicação 1, sob a forma de uma solução espessa aquosa ou alcóolica aquosa, um creme, espuma, xampu, condicionador, pó, gel ou emulsão.

25 16. Composição, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que está sob a forma de um xampu, condicionador, gel ou emulsão.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizada pelo fato de que compreende 0,001 – 5% em peso de pelo menos um único corante de triarilmetano da fórmula (1), como definido na
30 reivindicação 1, e um corante direto e/ou um corante reativo.

RESUMO

Patente de Invenção: "CORANTES DE TRIARILMETANO, MÉTODO PARA TINTURA DE FIBRAS E COMPOSIÇÃO PARA TINGIR O CABELO HUMANO".

5 A presente invenção refere-se a corantes de triarilmetano da fórmula

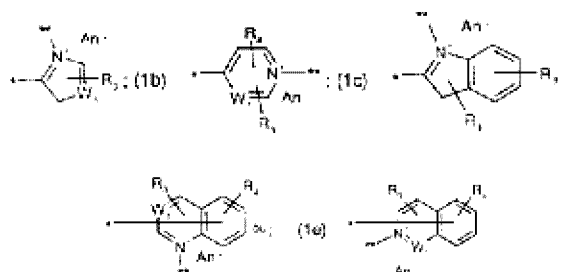
(1) $D_1-(Z_1)_f-Y_1-S-A$, em que

A é hidrogênio; um radical da fórmula (1b) $*-S-Y_2-(Z_2)_f-D_2$; ou um radical da fórmula (1c) $-S-Y_3$

10 Y_1 e Y_2 independentemente um do outro são C_1-C_{10} alquilenos; C_5-C_{10} cicloalquilenos; C_5-C_{10} arilenos; ou $-C_5-C_{10}$ arileno- (C_1-C_{10}) alquilenos não-substituído ou substituído, de cadeia linear ou ramificada, interrompido ou não-interrompido;

Y_3 é C_1-C_{10} alquila; C_5-C_{10} cicloalquila; C_5-C_{10} arila; ou $-C_5-C_{10}$ aril- (C_1-C_{10}) alquila; não-substituída ou substituída, de cadeia linear ou ramificada, interrompida ou não-interrompida;

Z_1 e Z_2 independentemente um do outro são $-(CH_2)_p-C(O)-^{**}$; $^{*}-(CH_2CH_2O)_s-^{**}$; $^{*}-(CH_2)_p-C(O)O-^{**}$; $^{*}-(CH_2)_p-OCO-^{**}$; $^{*}-(CH_2)_p-N(R_1)-^{**}$; $^{*}-(CH_2)_p-N(R_1)(R_2)-^{**}$; $^{*}-(CH_2)_p-CON(R_1)-^{**}$; $^{*}-(CH_2)_p-(R_1)NC(O)-^{**}$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; $-S(O)_2-$; ou um birradical catiônico de um composto aromático ou heteroaromático substituído ou não-substituído da fórmula (1a)



em que

o asterisco * indica a ligação a D_1 e/ou D_2 ;

o asterisco ** indica a ligação a Y_1 e/ou a Y_2 ;

25 W_1 é N ou um radical de CR_5 ;

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidro-