



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

(21) **PI0612310-4 A2**



(22) Data de Depósito: 14/06/2006
(43) Data da Publicação: 03/11/2010
(RPI 2078)

(51) *Int.Cl.:*
C09B 51/00
A61Q 5/10
A61K 8/41

(54) Título: **MÉTODO PARA TINGIR FIBRAS
CONTENDO QUERATINA, COMPOSIÇÃO CORANTE
DE CABELO E COMPOSTOS NITROSSULFETO**

(30) Prioridade Unionista: 23/06/2005 EP 05 105619.0

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

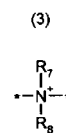
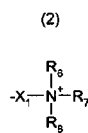
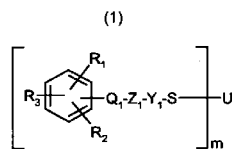
(72) Inventor(es): CHRISTIAN CREMER, OLOF WALLQUIST

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006063181 de 14/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/136518 de 28/12/2006

(57) Resumo: METODO PARA TINGIR FIBRAS CONTENDO QUERATINA, COMPOSIÇÃO CORANTE DE CABELO E COMPOSTOS NITROSSULFETO. A presente invenção refere-se a corantes de nitrossulfeto da fórmula seus sais, isômeros, hidratos e outros solvatos, em que R₁, R₂, R₃, independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₅ alcóxi, halogênio, -NH₂, mono- C₁-C₅alquilamino, di-C₁-C₅alquilamino, -NO₂ ou hidróxi; ou um radical da fórmula (1a) -NR₄R₅ em que R₄ e R₅ independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₁₂ alquila, que pode ser substituída por um ou mais C₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxi, halogênio, -NH₂, mono-C₁-C₅alquilamino, di-C₁-C₅alquilamino, -NO₂ carbóxi ou hidróxi; ou um radical da fórmula; em que pelo menos um dos radicais R₁, R₂ ou R₃ é NO₂; Y₁ é C₁-C₁₀alquilenos; C₅-C₁₀cicloalquilenos; C₅-C₁₀arilenos; ou C₅-C₁₀arileno-(C₁-C₁₀alquilenos); Z₁ é a ligação direta; ou um birradical catiônico de um grupo saturado, aromático ou heteroaromático



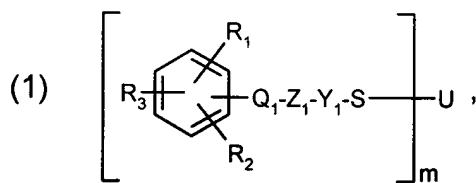
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO PARA TINGIR FIBRAS CONTENDO QUERATINA, COMPOSIÇÃO CORANTE DE CABELO E COMPOSTOS NITROSSULFETO".

A presente invenção refere-se aos novos corantes de nitrossulfeto, composições dos mesmos, aos processos para a sua preparação e o seu uso para tintura de materiais orgânicos, tais como fibras de ceratina, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, especialmente fibras contendo ceratina, algodão ou náilon, e preferivelmente cabelo, mais preferivelmente cabelo de seres humanos.

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

O problema técnico é prover corantes que são distinguidos por uma tintura profunda tendo boas propriedades de firmeza com respeito à lavagem, luz, uso de xampu e fricção.

Por conseguinte, a presente invenção refere-se a um método de tintura fibras contendo ceratina, compreendendo tratar a fibra com pelo menos um corante de nitrossulfeto da fórmula



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

R_1 , R_2 , R_3 , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{20} alquila ou C_1 - C_{20} alcóxi, que pode ser substituído por um ou mais C_1 - C_5 alcóxi, halogênio, $-NH_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-NO_2$ ou hidróxi; C_3 - C_6 cicloalquila; $-C(O)H$; $-C(O)-C_1$ - C_5 alquila; $-C(O)OH$; $-C(O)O-C_1$ - C_5 alquila; halogênio; NO_2 ; OH ; SH ; fenila, que pode ser substituída por um ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxi, halogênio, $-NH_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-NO_2$ ou hidróxi; ou um radical da fórmula (1a) $-NR_4R_5$, em que

R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila, que pode ser substituída por um ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 -alcóxi, hidróxi ou $-(CO)-H$; $-(CO)-C_1$ - C_5 alquila; fenila ou fenil- C_1 - C_4 alquila, em que a porção de fenila pode ser substituída por um ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxi, halogênio, $-NH_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-NO_2$,

5 carbóxi ou hidróxi; ou um radical da fórmula $-X_1-N^+(R_6)(R_7)(R_8)-$; em que pelo menos

um dos radicais R_1 , R_2 or R_3 é NO_2 ;

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

10 Z_1 é uma ligação direta; $^*-N^+(R_7)(R_8)-^*$; ou um birradical atômico de um

grupo saturado, aromático ou heteroaromático;

Q_1 é $-C(O)-$; $--C(O)O-$; $-OCO-$; $-N(R_6)-X_2-$; $-CON(R_6)-$; $-(R_6)NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; ou $-S(O)_2-$;

15 X_1 e X_2 independentemente um do outro são a ligação direta; C_1 - C_{10} alquileno; C_5 - C_{10} cicloalquileno; C_5 - C_{10} arileno; ou C_5 - C_{10} arileno- $(C_1$ - C_{10} alquileno); e

R_6 , R_7 e R_8 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{14} alquila; C_2 - C_{14} alquenila; C_6 - C_{10} arila; C_6 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquila; ou C_1 - C_{10} alquil $(C_5$ - C_{10} arila);

20 m é 1; ou 2;

U é hidrogênio, se m é 1; ou a ligação direta, se m é 2;

com a condição de que o método não compreende contactar cabelo com uma enzima do tipo de uma proteína dissulfidomerase (EC 5.3.4.1).

25 Preferivelmente Y_1 é C_1 - C_{10} alquileno não substituído ou substituído de cadeia linear ou ramificada interrompida ou não interrompida; ou C_5 - C_{10} cicloalquileno, e mais preferivelmente C_1 - C_5 alquileno.

Compostos da fórmula (1) são preferivelmente usados, em que

R_1 , R_2 , e R_3 , independentemente um do outro são hidrogênio;

C₁-C₂₀alquila; -C(O)H; -C(O)-C₁-C₅alquila; -C(O)OH; -C(O)O-C₁-C₅alquila; NO₂; ou um radical da fórmula (1a) -NR₄R₅, em que

R₄ e R₅ independentemente um do outro são hidrogênio; ou C₁-C₁₂alquila, que pode ser substituída por um ou mais hidróxi; -C(O)H; -C(O)-C₁-C₅alquila; fenila, que pode ser substituída por um ou mais C₁-C₅alquila, -NH₂, mono-C₁-C₅alquilamino, di C₁-C₅alquilamino, -NO₂, carbóxi ou hidróxi.

Mais preferivelmente R₁, R₂ e R₃, independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₅alquila; NO₂; ou um radical da fórmula (1a) -NR₄R₅, em que

R₄ e R₅ independentemente um do outro são hidrogênio; -C(O)H; -C(O)-C₁-alquila; -C(O)-H; ou -C(O)O-C₁-C₅alquila.

Mais preferidos ainda no presente processo são os compostos de fórmula (1), em que R₁, R₂ e R₃, independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₅alquila; NO₂; -NH(CO)-CH₃; ou -C(O)OH.

Preferivelmente nos compostos de fórmula (1)

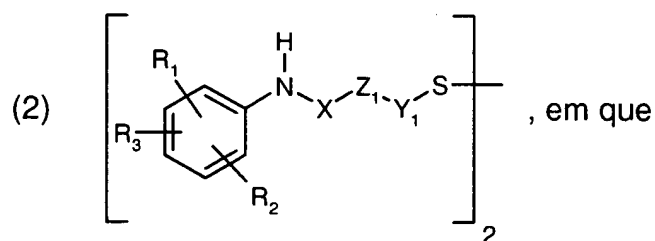
Z₁ é a ligação direta; ou $\begin{array}{c} R_7 \\ | \\ * - N^+ - * \\ | \\ R_8 \end{array}$; em que

R₇ e R₈ são definidos como na fórmula (1).

Preferivelmente na fórmula (1)

m é 2.

Corantes de nitrossulfeto mais preferidos correspondem à fórmula



R₁, R₂ e R₃, independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₅alquila; -C(O)H; -C(O)-C₁-C₅alquila; -C(O)OH; -C(O)O-C₁-C₅alquila; NO₂; ou -NH(CO)-CH₃;

Y₁ é C₁-C₁₀alquilenos; C₅-C₁₀cicloalquilenos; C₅-C₁₀arilenos; ou C₅-C₁₀arileno-(C₁-C₁₀alquilenos);

X é a ligação direta; ou C₁-C₅ alquilenos;

Z₁ é a ligação direta; ou $\begin{array}{c} R_7 \\ | \\ * - N^+ - * \\ | \\ R_8 \end{array}$; e

- 5 R₇ e R₈ cada um independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₁₄ alquila; C₂-C₁₄ alquênica; C₆-C₁₀ arila; C₆-C₁₀ aril-C₁-C₁₀ alquila; ou C₁-C₁₀ alquil(C₅-C₁₀ arila).

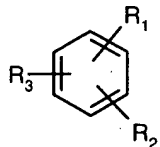
Na fórmula (2) preferivelmente

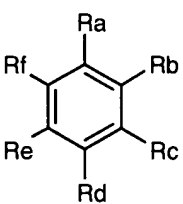
R₁, R₂ e R₃ independentemente um do outro são hidrogênio; NO₂; NH₂; carbóxi; -C(O)OH; ou -NH(CO)-CH₃;

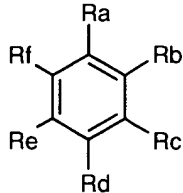
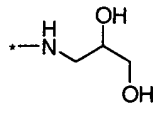
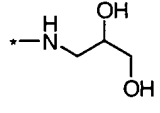
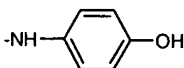
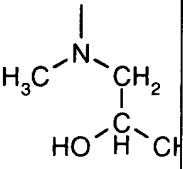
Y₁ é C₁-C₅ alquilenos;

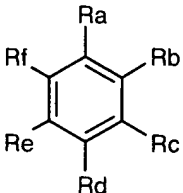
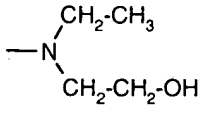
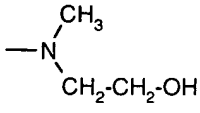
- 10 Z₁ é a ligação direta; ou $\begin{array}{c} R_7 \\ | \\ * - N^+ - * \\ | \\ R_8 \end{array}$; e

R₇ e R₈ cada um independentemente um do outro são hidrogênio; ou C₁-C₁₄ alquila.

Os corantes de nitrossulfeto usados na presente invenção são derivados de nitrocorantes, isto é, as porções fenila  correspondem a nitrocorantes bem conhecidos na literatura, por exemplo, os nitrocorantes a seguir listados na tabela abaixo

					
R _a	R _b	R _c	R _d	R _e	R _f
-O-CH ₃		-NHCH ₂ CH ₂ OH		-NO ₂	
-NH ₂	-NHCH ₂ CH ₂ O H			-NO ₂	
- NH- CH ₂ CH(OH) CH ₂ OH	NO ₂		-CF ₃		

					
R_a	R_b	R_c	R_d	R_e	R_f
-NHCH ₂ CH ₂ OH	NO ₂		Cl		
-N(CH ₂ CH ₂ O H) ₂	-NO ₂	-NO ₂	-NH ₂		
- NH- CH ₂ CH(OH) CH ₂ OH		-NO ₂			
		Cl	-NH ₂		NO ₂
-NHCH ₂ CH ₂ OH		NO ₂	NH ₂		
-NHCH ₂ CH ₂ OH	NO ₂		NH ₂		
-NO ₂					
-NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	NO ₂		-OCH ₂ CH ₂ OH		
-NHCH ₂ CH ₂ OH	NO ₂		- OCH ₂ CH(OH)OH		
-NHCH ₂ CH ₂ OH	-CH ₃		-NH ₂	NO ₂	
-NH(CH ₂) ₃ O H	-NO ₂		-N(CH ₂) ₂ OH		
-NH(CH ₂) ₂ O H	-NO ₂		-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂		
	-NO ₂	-NO ₂	-NHCH ₃		

					
R_a	R_b	R_c	R_d	R_e	R_f
$-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	NO_2				
$-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	NO_2				
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ H	NO_2				

Alquilenos são geralmente C_1 - C_{10} alquilenos, por exemplo, metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, terc-butileno, n-pentileno, 2-pentileno 3-pentileno, 2,2'-dimetilpropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, n-hexileno, n-octileno, 1,1',3,3'-tetrametilbutileno, 2-etilhexileno, nonileno ou decileno.

Alquilenos podem ser de cadeia reta, ramificada, ou de C_5 alquila para cima, monocíclico ou policíclico, e podem ser interrompidos por heteroátomos, tais como O, S, $-\text{CO}-$, N, NH, NR_{54} , $-\text{OCO}-$, $-\text{CO}(\text{OR}_4)-$, $-\text{CONR}_4-$, $-(\text{R}_5)\text{NC}(\text{O})-$; por exemplo, C_1 - C_{10} alquilenos podem ser um resíduo tal como:

10 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, ou $-\text{CO}-\text{CH}_2-$, ou $-\text{CH}_2\text{CO}-$, ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NCH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

15 $\text{CONCH}_3-\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, ou $-\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}_2-$, ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Arileno é geralmente C_6 - C_{10} arileno; por exemplo, fenila ou naftila;

Aril-alquilenos são, por exemplo, C_5 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquilenos, C_6 - C_{10} aril- C_1 - C_2 alquilenos, alquil-arileno é, por exemplo, C_1 - C_{10} alquil- C_5 - C_{10} arileno ou C_1 - C_2 alquil- C_6 - C_{10} arileno.

C_5 - C_{10} cicloalquilenos são, por exemplo, ciclopentileno, ciclohexileno-

no, morfolileno ou piperidinileno.

C_1 - C_{16} alquila é, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2'-dimetilpropila, ciclopentila, ciclohexila, n-hexila, n-octila, 1,1',3,3'-tetrametilbutila ou 2-
5 etilhexila, nonila, decila, undecila, dodecila, tetradecila, pentadecila ou hexadecila.

C_1 - C_6 alcóxi é preferivelmente metóxi, etóxi, propóxi, butóxi ou pentilóxi.

C_5 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquileno é, por exemplo, fenil- C_1 - C_{10} alquileno
10 ou naftil- C_1 - C_{10} alquileno.

Haleto é, por exemplo, fluoreto, cloreto, brometo ou iodeto, especialmente cloreto e fluoreto.

"Ânion" denota, por exemplo, um ânion orgânico ou inorgânico, tal como haleto, preferivelmente cloreto e fluoreto, sulfato, sulfato de hidrogênio, fosfato, tetrafluoreto de boro, carbonato, bicarbonato, oxalato ou sulfato de C_1 - C_8 alquila, especialmente sulfato de metila ou sulfato de etila; ânion
15 também denota lactato, formiato, acetato, propionato ou um ânion complexo, tal como o sal duplo de cloreto de zinco.

O ânion é especialmente um haleto, preferivelmente cloreto ou
20 fluoreto, sulfato, sulfato de hidrogênio, sulfato de metila, sulfato de etila, fosfato, formiato, acetato ou lactato. O ânion é mais especialmente fluoreto, cloreto, sulfato de metila, sulfato de etila, formiato ou acetato.

Um birradical ou radical de um composto heterocíclico é por exemplo, um birradical ou radical de tiofenila, 1,3-tiazolila, 1,2-tiazolila, 1,3-benzotiazolila, 2,3-benzotiazolila, imidazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,3,5-tiadiazolila,
25 1,3,4-triazolila, pirazolila, benzimidazolila, benzopirazolila, piridinila, quinolinila, pirimidinila e isoxazolila.

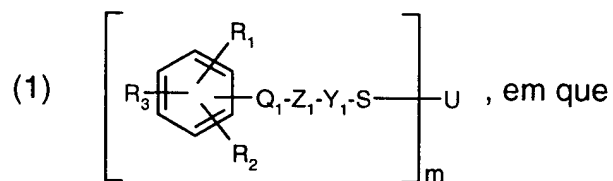
Um birradical ou radical de um composto heterocíclico é, por exemplo, 1,3-tiazolila, 1,2-tiazolila, 1,3-benzotiazolila, 2,3-benzotiazolila, imidazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,3,5-tiadiazolila, 1,3,4-triazolila, pirazolila, benzimidazolila, benzopirazolila, piridinila, quinolinila, pirimidinila e isoxazolila.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

la, 1,3,4-triazolila e 1,3-tiazolila.

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

O birradical ou radical de um composto aromático ou heterocíclico é não substituído ou mono- ou polissubstituído, por exemplo, por C₁-C₄ alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄alquiltio, halogênio, por exemplo, flúor, bromo ou cloro, nitro, trifluorometila, CN, SCN, C₁-C₄alquilsulfonila, fenilsulfonila, benzilsulfonila, di-C₁-C₄alquilaminossulfonila, C₁-C₄alquil-carbonilamino, C₁-C₄alcoxissulfonila ou por di-(hidróxi-C₁-C₄alquil)-aminossulfonila.

Os corantes usados para o processo da presente invenção correspondendo à fórmula



R₁, R₂, R₃, independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₂₀ alquila ou C₁-C₂₀ alcóxi, os quais podem ser substituídos por um ou mais C₁-C₅ alcóxi, halogênio, -NH₂, mono-C₁-C₅alquilamino, di-C₁-C₅alquilamino, -NO₂ ou hidróxi; C₃-C₆cicloalquila; -C(O)H; -C(O)-C₁-C₅alquila; -C(O)OH; -C(O)O-C₁-C₅alquila; halogênio; NO₂; OH; SH; fenila, os quais podem ser substituídos por um ou mais C₁-C₅ alquila, C₁-C₅ alcóxi, halogênio, -NH₂, mono-C₁-C₅alquilamino, di-C₁-C₅alquilamino, -NO₂ ou hidróxi; ou um radical de fórmula (1a) -NR₄R₅, em que

R₄ e R₅ independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₁₂ alquila, a qual pode ser substituída por um ou mais C₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxi, hidróxi ou -(CO)-H; -(CO)-C₁-C₅alquila; fenila ou fenil-C₁-C₄alquila, em que 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; ou um radical de fórmula $-X_1-\overset{\text{R}_6}{\underset{\text{R}_8}{\text{N}^{\pm}}}-\text{R}_7$; em que pelo

menos um dos radicais R₁, R₂ ou R₃ é NO₂;

Y₁ é C₁-C₁₀alquileno; C₅-C₁₀cicloalquileno; C₅-C₁₀arileno; ou C₅-C₁₀arileno-(C₁-C₁₀alquileno);

5 Z₁ é a ligação direta; $^{\pm}-\overset{\text{R}_7}{\underset{\text{R}_8}{\text{N}^{\pm}}}-^{\pm}$; ou um catiônico birradical de um

grupo saturado, aromático ou heteroaromático;

Q₁ é -C(O)-; -C(O)O-; -OCO-; -N(R₆)-X₂-; -CON(R₆)-; -(R₆)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; ou -S(O)₂-;

X₁ e X₂ independentemente de cada um são uma ligação direta;

10 C₁-C₁₀alquileno; C₅-C₁₀cicloalquileno; C₅-C₁₀arileno; ou C₅-C₁₀arileno-(C₁-C₁₀alquileno); e

R₆, R₇ e R₈ independentemente de cada um são hidrogênio; C₁-C₁₄alquila; C₂-C₁₄alquenila; C₆-C₁₀arila; C₆-C₁₀aril-C₁-C₁₀alquila; ou C₁-C₁₀alquila(C₅-C₁₀arila);

15 m é 1; ou 2;

U é hidrogênio, se m é 1; ou uma ligação direta, se m é 2; são novos.

Eles são um objeto adicional da presente invenção.

20 Uma outra modalidade da presente invenção relata processos para a preparação dos corantes da fórmula (1).

A reação é geralmente iniciada misturando juntos os compostos iniciais ou por adição em gotas de um composto inicial ao outro.

25 Normalmente, a temperatura está em torno de -015°C a 26,6°C (273 a 300 K), preferivelmente 16,8°C a 26,6°C (290 a 300 K) durante a mistura dos compostos iniciais.

O tempo de reação é, geralmente, dependente da reatividade dos compostos iniciais, na temperatura de reação selecionada e na conversão desejada. O tempo de reação selecionado é, normalmente, em torno de uma hora a três dias.

A temperatura de reação é, preferivelmente de -015°C a $66,8^{\circ}\text{C}$ (273 a 340 K), especialmente de -015°C a $61,8^{\circ}\text{C}$ (273 a 335 K).

A pressão de reação selecionada é, geralmente, de 70 kPa a 10 MPa, especialmente de 90 kPa a 5 MPa, e, mais especialmente, pressão
5 atmosférica.

Pode ser desejável administrar a reação na presença de um catalisador.

A proporção molar do composto da fórmula (1a) para o catalisador é, geralmente, selecionado em torno de 10:1 a 1:5, especialmente em
10 torno de 10:1 a 1:1.

Catalisadores apropriados são, por exemplo, um metal álcali $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilóxido, tal como sódio-, potássio ou lítio $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilóxido, preferencialmente sódio, metóxido, metóxido potássio ou metóxido lítio, ou etóxido sódio, etóxido potássio, ou etóxido lítio, ou aminas terciárias, por exemplo,
15 tais como quinuclidina, N-metilpiperidina, piridina, trimetilamina, trietilamina, trioctilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, quinuclidina, N-metilpiperidina; ou acetato de metal álcali, por exemplo tais como acetato de sódio, acetato de potássio, ou acetato de lítio.

Acetato de potássio, metóxido de sódio, piridina e 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano são preferidos.
20

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

Solventes são solventes orgânicos e água, ou uma mistura de
25 solventes orgânicos ou um mistura de solventes orgânicos e água.

Solventes orgânicos são, por exemplo, solventes orgânicos polares próticos ou apróticos, tais como álcoois, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol ou glicóis, especialmente isopropanol, ou nitrila, tal como acetonitrila ou propionitrila, ou amida, tal como dimetilformamida,
30 dimetilacetamida ou N-metilpiridina, N-metilpirrolidona, ou sulfóxido, tal como dimetilsulfóxido, ou misturas do mesmo.

O produto preparado de acordo com o processo da presente in-

venção pode ser vantajosamente produzido e isolado e, se desejado, purificado.

Habitualmente, a produção começa decrescendo a temperatura da mistura de reação em torno de 6,85 a 26,85°C (280 a 300 K), especialmente em torno de 16,85 a 26,8°C (290 a 300 K).

Pode ser vantajoso decrescer a temperatura vagorosamente, por exemplo, sobre o período de várias horas.

Geralmente, o produto de reação é filtrado e depois lavado com água ou uma solução de sal e subsequente, seco.

A filtração é normalmente administrada em um equipamento de filtragem padrão, por exemplo, funis Büchner, prensas de filtro, filtros de sucção pressurizada, preferivelmente a vácuo.

A temperatura para a secagem é dependente da pressão aplicada. A secagem é, normalmente, administrada a vácuo a 5-20 Pa (50-200 mbar).

A secagem é, geralmente administrada a uma temperatura em torno de 39,85 a 89,85°C (313 a 363 K), especialmente 49,35 a 79,85°C (323 a 353 K), e, mais especialmente em torno de 54,85 a 74,85°C (328 a 348 K).

Vantajosamente o produto é purificado por recristalização após isolamento.

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

Os corantes da fórmula (1), de acordo com a invenção, são apropriados para tingir materiais orgânicos, tais como queratina contendo fibras, lã, couro, seda, celulose ou poliamidas, algodão ou náilon, e preferencialmente cabelo humano. Os corantes obtidos são distinguidos por sua profundidade ou sombra e suas propriedades de boa rapidez para lavagem, tal como, por exemplo, rapidez para clareamento, ensaboamento e esfregação. A estabilidade, em particular a estabilidade de armazenamento dos corantes, de acordo com a invenção, é excelente.

Geralmente, agentes de corante de cabelo em uma base sintática podem ser classificados em três grupos:

- agentes de secagem temporária
- agentes de secagem semipermanente e
- 5 - agentes de secagem permanente.

A multiplicidade de sombras dos corantes pode ser aumentada por combinações com outros corantes.

Portanto, 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 por oxidação; combinações de precursores de corante de um composto acoplador tal como um composto um composto diazotizado, ou um composto terminado diazotizado; e/ou corante de catiônico reativo.

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

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

Corantes diretos não requerem nenhum aditivo de um agente oxidante para desenvolverem seus efeitos de corante. Em conformidade, os resultantes são menos permanentes que aqueles obtidos com composições de corante permanentes. Corantes diretos são, portanto, preferencialmente usados para corantes semipermanentes de cabelo.

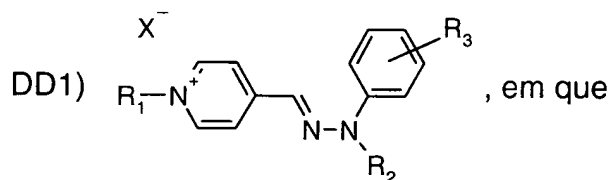
Exemplos de corantes diretos são descritos em "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Deququer Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviaqu, The Science of Hair Care, capítulo 7, pp. 248-250, and in "Europäisches Inventar der Kosmetiqurohstoffe", 1996, publicado por The European Commission, obténível em forma da Indústria Bundesverband der deutschen- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und QUörperpflegemittel e.V., Mannheim.

Corantes diretos mais preferidos os quais são úteis para a com-

binação com, pelo menos, um único corante da fórmula (1), especialmente
 para corante semipermanente, são: 2-amino-3-nitrofenol, sulfato de 2-amino-
 4-hidroxietilamina-anisol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hi-
 droxietileno-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxietil-picrâmico, 2,6-diamino-3-
 5 ((piridina-3il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilanelina, 3-metilamino-4-nitro-
 fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilenoamina-2'-carboxílico, 6-nitro-
 1,2,3,4,-tetrahydroquinoxalina, cloridrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxietilami-
 no-2-nitrobenzeno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenzeno, 3-nitro-p-
 hidroxietil-aminofenol, 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxipropilamina-3-nitrofenol,
 10 hidroxiantrilaminopropilmetila morfolina metossulfato, 4-nitrofenil-aminoetil-
 réia, 6-nitro-p-toluidina, Ácido Azul 62, Ácido Azul 9, Vermelho Ácido 35, Á-
 cido Vermelho 87 (Eosina), Ácido Violeta 43, Ácido Amarelo 1, Azul Básico
 3, Azul Básico 6, Azul Básico 7, Azul Básico 9, Azul Básico 12, Azul Básico
 26, Azul Básico 99, Marrom Básico 16, Marrom Básico 17, Vermelho Básico
 15 2, Vermelho Básico 22, Vermelho Básico 76, Violeta Básico 14, Amarelo Bá-
 sico 57, Amarelo Básico 9, Azul Disperso 3, Laranja Disperso 3, Vermelho
 Disperso 17, Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, e preto Disperso 9, Ver-
 de Rápido FCF, HC Azul 2, HC Azul 7, HC Azul 8, HC Azul 12, HC Laranja
 1, HC Laranja 2, HC Vermelho 1, HC Vermelho 10-11, HC Vermelho 13, HC
 20 Vermelho 16, HC Vermelho 3, HC Vermelho BN, HC Vermelho 7, HC Violeta
 1, HC Violeta 2, HC Amarelo 2, HC Amarelo 5, HC Amarelo 5, HC Amarelo
 6, HC Amarelo 7, HC Amarelo 9, HC Amarelo 12, HC Vermelho 8, hidroxietil-
 2-nitro-p-toluidina, N,N-Bis-(2-Hidroxietila)-2-nitro-p-fenilenodiamina, HC Vio-
 leta BS, Ácido Picramico, Solvente Verde 7.

25 Além do mais, os corantes da fórmula (1) podem ser combina-
 dos com, pelo menos, um corante azo catiônico, por exemplo, o composto
 descrito em GB-A-2 319 776 tais como os corantes oxazina descritos em
 DE-A-299 12 327 e misturas do mesmo com o outro corante direto mencio-
 nado anteriormente, e, ainda mais preferido com corantes catiônico tal como
 30 Amarelo Básico 87, Laranja Básico 31 ou Vermelho Básico 51, ou com co-
 rantes catiônicos como descritos em WO 01/66646, especialmente exemplo
 4, ou com corantes catiônicos como descritos em WO 02/31056, especial-

mente exemplo 6 (composto da fórmula 106); ou o corante catiônico da fórmula (3) como descrito em EP-A-714,954, ou com um corante catiônico amarelo da fórmula



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

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

X⁻ é um ânion; e preferivelmente um composto da fórmula (DD1),

10 em que

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

em que

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

em que

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

Além do mais, nitroanilina catiônica e corantes de antraquinonas são úteis para a combinação com um corante da fórmula (1), por exemplo, os corantes como descritos nas seguintes especificações de patentes: US-5 298 029, especialmente na col 2, l. 33 a col 5, l. 38; US-5 360 930, especialmente na col 2, l. 38 a col 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente na col 2, l. 30 a col 5, l. 38; US-5 256 823, especialmente na col 4, l. 23 a col 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente na col 4, l. 24 a col 5, l. 16; EP-A-818 193, especialmente na p. 2, l. 40 a p. 3, l. 26; US-5 486 629, especialmente na col 2, l. 34 a col 5, l. 29; e EP-A-758 547, especialmente na p. 7, l. 48 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 dos nomes internacionais (Índice de Cor), ou nomes comerciais.

30 Corantes ácidos preferidos os quais são úteis para a combinação com um corante de fórmula (1) são descritos na patente U.S. 6.248.314.

Eles incluem Cor vermelha No. 120, Cor amarela No. 4, Cor amarela No. 5, Cor vermelha No. 201, Cor vermelha No. 227, Cor laranja No. 205, Cor marrom No. 201, Cor vermelha No. 502, Cor vermelha No. 503, Cor vermelha No. 504, Cor vermelha No. 506, Cor laranja No. 402, Cor amarela No. 402, 5 Cor amarela No. 406, Cor amarela No. 407, Cor vermelha No. 213, Cor vermelha No. 214, Cor vermelha No. 3, Cor vermelha No. 104, Cor vermelha No. 105(1), Cor vermelha No. 106, Cor verde No. 2, Cor verde No. 3, Cor laranja No. 207, Cor amarela No. 202(1), Cor amarela No. 202(2), Cor azul No. 202, Cor azul No. 203, Cor azul No. 205, Cor azul No. 2, Cor amarela 10 No. 203, Cor azul No. 201, Cor verde No. 201, Cor azul NO. 1, Cor vermelha No. 230(1), Cor vermelha No. 231, Cor vermelha No. 232, Cor verde No. 204, Cor verde No. 205, Cor vermelha No. 401, Cor amarela No. 403(1), Cor verde No. 401, Cor verde No. 402, Cor preta No. 401 e Cor púrpura No. 401, especialmente, Cor preta No. 401, Cor púrpura 401, Cor laranja No. 205.

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

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

As composições de corante para cabelo as quais compreendem um corante ácido têm um pH de 2-6, preferivelmente 2-5, mais preferivelmente 2,5-4,0.

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

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

30 - as composições de corante para cabelo ácidas, compreendendo vários tipos de solventes orgânicos representados por álcool benzílico como um solvente penetrante, têm boa penetrabilidade no cabelo, como

descrito nos pedidos de patente japonesa abertos à inspeção pública Nos. 210023/1986 e 101841/1995;

5 - as composições de corante para cabelo ácidas com um polímero solúvel em água ou os similares para prevenir o enfraquecimento da composição de corante para cabelo como descrito, por exemplo, nos pedidos de patente japonesa abertos à inspeção pública Nos. 87450/1998, 255540/1997 e 245348/1996;

10 - as composições de corante para cabelo ácidas com um polímero solúvel em água de álcoois aromáticos, carbonatos de alqueno inferior, ou os similares como descrito no pedido de patente japonesa aberto à inspeção pública No. 53970/1998 e invenção de patente japonesa No. 23911/1973.

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

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

Os corantes de oxidação, os quais, no estado inicial, não são corantes mas precursores de corantes são classificados de acordo com suas propriedades químicas nos compostos reveladores e acopladores.

20 Os corantes de oxidação adequados são descritos, por exemplo, em

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

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

30 Compostos reveladores preferidos são, por exemplo, aminas primárias aromáticas, as quais são substituídas na posição para- ou orto- com um resíduo amino ou hidróxi substituído ou não substituído, ou derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, ou aldeídos insaturados como descrito em DE 19 717 224, especialmente na p. 2, l. 50 a l. 66 e na p.

3 l. 8 a l. 12, ou compostos reveladores catiônicos como descrito em WO 00/43367, especialmente na p., 2 l. 27 a p. 8, l. 24, em particular na p. 9, l. 22 a p. 11, l. 6.

Além disso, os compostos reveladores na sua forma de sal de
5 adição de ácido compatível fisiológica, tal como cloridrato ou sulfato podem ser usados. Os compostos reveladores, os quais têm radicais OH aromáticos são também adequados na sua forma de sal junto com uma base, tal como fenolatos de metal de álcali.

Os compostos reveladores preferidos saço descritos em
10 DE 19959479, p. 2, l. 8 – 29.

Os compostos reveladores mais preferidos são p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m- o-aminofenol, sulfato de N,N-bis-(2-hidroxietyl)-p-fenilenodiamina, sulfato de 2-amino-4-hidroxietylaminooanisol, hidroxietyl-3,4-metilenodioxianilina, 1-(2'-hidroxietyl)-2,5-diaminobenzeno, 2,6-dimetóxi-3,5-diamino-piridina, cloridrato de hidroxietyl-bis-(N-hidroxietyl-p-fenilenodiamina), sulfato de hidroxietyl-p-fenilenodiamina, 4-amino-3-metilfenol, sulfato de 4-metilaminofenol, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietyl)-1H-pirazol, 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
20 4-hidróxi-2,5,6-triaminopirimidina.

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

25 Os corantes de fórmula (1) podem também ser usados junto com aldeídos insaturados como descrito em DE 19 717 224 (p. 2, l. 50 a l. 66 e na p. 3 l. 8 a l. 12) os quais podem ser usados como corantes diretos ou, alternativamente junto com os precursores de corante de oxidação.

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

- A combinação revelador / acoplador 2,4,5,6-tetraaminopirimidina e 2-metilresorcina para avaliar os tons de vermelho;

- p-toluenodiamina e 4-amino-2-hidroxitolueno para avaliar os tons de azul-violeta;

- p-toluenodiamina e 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para avaliar os tons de azul;

5 - p-toluenodiamina e 2,4-diamino-fenoxietinol para avaliar os tons de azul;

- metil-4-aminofenol e 4-amino-2-hidroxitolueno para avaliar os tons de laranja;

10 - p-toluenodiamina e resorcina para avaliar os tons de marrom-verde;

- p-toluenodiamina e 1-naftol para avaliar os tons de azul-violeta, ou

- p-toluenodiamina e 2-metilresorcina para avaliar os tons de marrom-ouro.

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

Compostos auto-oxidáveis são compostos aromáticos com mais do que dois substituintes no anel aromático, os quais têm um potencial redox muito baixo e serão, portanto, oxidados quando expostos ao ar. As tinturas obtidas com estes compostos são muito estáveis e resistentes ao xampu.

20 Os compostos auto-oxidáveis são, por exemplo, benzeno, indol, ou indolina, especialmente 5,6-dihidroxiindol ou derivados de 5,6-dihidroxiindolina como descrito em WO 99/20234, especialmente na p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15, ou em WO 00/28957 na p. 2, terceiro parágrafo.

25 Os 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-dihidroxibenzeno, e os sais destes compostos, os quais são acessíveis com ácido.

30 Os derivados de indol auto-oxidáveis preferidos são 5,6-dihidroxiindol, 2-metil-5,6-dihidroxiindol, 3-metil-5,6-dihidroxiindol, 1-metil-5,6-dihidroxiindol, 2,3-dimetil-5,6-dihidroxiindol, 5-metóxi-6-dihidroxiindol, 5-acetóxi-

6-hidroxiindol, 5,6-diacetoxiindol, ácido de 5,6-dihidroxiindol-2-carbonáido, e os sais destes compostos, os quais são acessíveis com ácido.

Os corantes de fórmula (1) podem também ser usados em combinação com corantes de ocorrência natural, tais como vermelho cinzento, hena neutral, hena preta, flor de camomila, pau-sândalo, chá preto, casca de *Rhamnus frangula*, salva, *madeira campeche*, raiz de garança, cato, *sedre e* raiz de alcaná. Tais tingimentos são descritos, por exemplo, na EP-A-404 868, especialmente na p. 3, l. 55 a p. 4, l. 9.

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

Os compostos diazotizados adequados são, por exemplo, os compostos de fórmulas (1) – (4) em WO 2004/019897 ("*bridging gages*" 1 e 2) e os componentes de acoplamento solúveis em água correspondentes (I) –(IV) como descritos na mesma referência na p. 3 a.

Corantes ou combinações de corantes ainda preferenciais os quais são úteis para a combinação com um corante de fórmula (1) de acordo com a presente invenção são descritos em:

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

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

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

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

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

ções col. 7, l. 47 a col. 9, l. 4;

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

5 (DC-07): EP 998.908, em que os tingimentos de oxidação compreendendo um corante direto catiônico e pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 – p. 4, l. 1) são descritos; formulações de tingimento p. 47, l. 25 a p. 50, l. 29;

(DC-08): FR-2788432, em que as combinações de corantes ca-
10 tiônicos com *Arianors* são descritas, especialmente p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23, mais especialmente p. 51 a 52, mais especialmente marrom básico 17, marrom básico 16, vermelho básico 76 e vermelho básico 118, e/ou pelo menos um amarelo básico 57, e/ou pelo menos um azul básico 99; ou combinações de *arianoren* e/ou corantes oxidativos, especialmente p. 2, l. 16 a p. 3, l. 16;
15 formulações de tingimento p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23;

(DC-09): DE-A-19 713 698, em que as combinações dos corantes diretos e fixação de ondas permanentes compreendendo um agente de oxidação, um corante de oxidação e um corante direto são descritos; especialmente p. 4, l. 65 a p. 5, l. 59;

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

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

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

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

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

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

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

21, l. 30 - p. 22, l. 57;

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

(DC-18): DE 197 172 24, em que os agentes de tingimento compreendendo aldeídos insaturados e compostos acopladores e compostos do grupo amino primário e secundário, compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, aminoácidos, oligopeptídeos, compostos hidróxi aromáticos, e/ou pelo menos um composto CH-ativo são descritos p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; formulações de tingimento p. 8, l. 25 – p. 9, l. 61.

Nas combinações de corante descritas nas referências (DC-01 – DC-18) acima, os corantes de fórmula (1) de acordo com a presente invenção podem ser adicionados às combinações de corante ou formulações de tingimento ou pelo menos um dos corantes descritos nestas referências pode ser substituído com pelo menos um corante de fórmula (1).

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

A presente invenção também se refere às formulações, as quais são usadas para o tingimento de materiais orgânicos, preferivelmente fibras contendo queratina, e mais preferivelmente cabelo humano, compreendendo pelo menos:

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

As formulações podem ser aplicadas sobre a fibra contendo queratina, preferivelmente o cabelo humano nas formas técnicas diferentes.

As formas técnicas de formulações são, por exemplo, uma solução, especialmente uma solução alcóolica aquosa ou aquosa espessa, um

creme, espuma, xampu, pó, um gel, ou uma emulsão.

Geralmente, as composições de tingimento são aplicadas à fibra contendo queratina em uma quantidade de 50 a 100 g.

As composições de tingimento da presente invenção são aplicadas ao cabelo em uma faixa de temperatura de 25 a 200, preferivelmente 18 a 80, e mais preferivelmente de 20 a 40°C.

As formas preferidas de formulações são composições prontas para uso ou dispositivos de tingimento de múltiplos compartimentos ou kits ou quaisquer dos sistemas de acondicionamento de múltiplos compartimentos com compartimentos como descrito, por exemplo, em US 6.190.421, col 2, l. 16 a 31.

O valor de pH das composições de tingimento prontas para o uso é geralmente de 2 a 11, preferivelmente de 5 a 10.

Preferivelmente, as composições de tingimento, as quais não são estáveis à redução, são preparadas com composições livres de agente de oxidação logo antes do processo de tingimento.

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

As formulações em pó são preferivelmente usadas se os problemas de estabilidade e/ou solubilidade forem como descrito, por exemplo, 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.

As formulações de cuidado com o cabelo cosméticas adequadas são preparações de tratamento para o cabelo, por exemplo, preparações de lavagem dos cabelos na forma de xampus e condicionadores, preparações de cuidado com o cabelo, por exemplo, preparações de pré-tratamento ou produtos "leave-on" tais como sprays, cremes, géis, loções, musses e óleos, tônicos capilares, cremes pra estilizar, géis para estilizar, pomadas, condicionadores de cabelo, pacotes de tratamento, tratamentos de cabelo intensivos, preparações para estruturação do cabelo, por exemplo, preparações para ondular os cabelos para ondas permanentes (onda quente, onda leve,

onda fria), preparações de alisamento de cabelo, preparações de fixação de cabelo líquidas, espumas de cabelo, sprays para cabelo, preparações alvejantes, por exemplo, soluções de peróxido de hidrogênio, xampus para amaciamento, cremes alvejantes, pós alvejantes, pastas alvejantes ou óleos, colorantes de cabelo permanentes, semipermanentes ou temporários, preparações contendo corantes auto-oxidantes, ou colorantes de cabelo naturais, tais como hena ou camomila.

Para uso no cabelo humano, as composições de tingimento da presente invenção podem geralmente ser incorporadas no veículo cosmético aquoso. Os veículos cosméticos aquosos adequados incluem, por exemplo, emulsões AO, O/A, O/A/O, A/O/A ou PIT e todos os tipos de microemulsões, cremes, sprays, emulsões, géis, pós e também soluções espumantes contendo tensoativo, por exemplo, xampus ou outras preparações, que são adequadas para o uso nas fibras contendo queratina. Tais formas de uso são descritas em detalhe em Research Disclosure 42448 (Agosto de 1999). Se necessário, é também possível incorporar as composições de tingimento em veículos anidros, como descrito, por exemplo, em US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. As composições de tingimento de acordo com a invenção são também excelentemente adequados para o método de tingimento descrito em DE-A-3 829 870 usando um pente de tingimento ou uma escova de tingimento.

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

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

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

- 0,01 a 5 % em peso de um corante de fórmula (1);
- 8 % em peso de PEG-5 laurilcitrato Sulfossuccinato de dissódio, Laureth sulfato de sódio;
- 20 % em peso de cocoanfoacetato de sódio;
- 5 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 PEG-200 gliceril palmato hidrogenado; PEG-7 gliceril cocoato;
- 0,5 % em peso de diestearato de PEG-150;
- 10 2,2. % em peso de ácido cítrico;
- perfume, conservantes; e
- água ad 100 %.

Os corantes de fórmula (1) podem ser armazenados em uma preparação do tipo pasta líquida (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 deve ser substancialmente anidra a fim de reduzir a reação dos compostos.

As composições de tingimento de acordo com a invenção podem compreender quaisquer ingredientes ativos, aditivos ou adjuvantes conhecidos para tais preparações, do tipo tensoativos, solventes, bases, ácido, perfumes, adjuvantes poliméricos, agentes de espessamento e estabilizantes de luz.

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

- polímeros não iônicos, por exemplo, copolímeros de vinilpirrolidona/ acrilato de vinila, copolímeros de polivinilpirrolidona e vinilpirrolidona/acetato de vinila e polissiloxanos;
- polímeros catiônicos, tais como éteres de celulose quaternizados, polissiloxanos tendo grupos quaternários, polímeros de cloreto de dimetildialilamônio, copolímeros de cloreto de dimetildialilamônio e ácido acrílico, como comercialmente disponível sob o nome comercial Merquat® 280 e o

uso dos mesmos no tingimento do cabelo como descrito, por exemplo, em DE-A-4 421 031, especialmente p. 2, l. 20 a 49, ou EP-A-953 334;

5 - copolímeros de cloreto de acrilamida/dimetildialilamônio, copolímeros de dietil-sulfato-metacrilato de dimetilaminoetila quaternizado/ metacrilato de dimetilaminoetila/vinilpirrolidona, copolímeros de metocloreto de vinilpirrolidona/imidazolínio;

- álcool polivinílico quaternizado:

10 - polímeros zwitteriônicos e anfotéricos, tais como copolímeros de cloreto de acrilamido-propiltrimetilamônio/acrilato e copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metila/metacrilato de terc-butilaminoetila/metacrilato de 2-hidroxipropila;

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

20 - agentes espessantes, tais como ágar, goma guar, alginatos, goma de xantano, goma arábica, goma karaia, farinha de alfarroba, gomas de linhaça, dextranos, derivados de celulose, por exemplo, metil celulose, hidroxialquil celulose e carboximetil celulose, frações de amido e derivados, tais como amilose, amilopectina e dextrans, argilas, por exemplo, bentonita ou hidrocolóides completamente sintéticos tais como, por exemplo, álcool de polivinila;

25 - agentes de estruturação, tais como glicose e ácido maléico;

30 - compostos de condicionamento de cabelo, tais como os fosfolípidos, por exemplo, lecitina de soja, lecitina de ovo, cefalinas, óleos de silicone, e compostos condicionantes, tais como aqueles descritos em DE-A-19 729 080, especialmente p. 2, l. 20 a 49, EP-A-834 303, especialmente p. 2, l. 18 - p. 3, l. 2, ou EP-A-312 343, especialmente p. 2, l. 59 - p. 3, l. 11;

- hidrolisados de proteína, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína do leite, proteína de soja e hidrolisados de proteína de

trigo, produtos de condensação dos mesmos com ácidos graxos e também hidrolisados de proteína quaternizados;

- óleos de perfume, dimetil isossorbitol e ciclodextrinas,
- solubilizantes, tais como etanol, isopropanol, etileno glicol, pro-

5 pileno glicol, glicerol e dietileno glicol,

- ingredientes ativos anticaspa, tais como piroctonas, olaminas e Omadina de zinco,

- substâncias para o ajuste do valor de pH;

- pantenol, ácido pantotênico, alantoína, ácidos pirrolidonacarbo-

10 xílicos e sais dos mesmos, extratos de plantas e vitaminas;

- colesterol;

estabilizantes de luz e absorvedores de UV como listado na Tabela abaixo:

Tabela 1: absorvedores de UV os quais podem ser usados nas composições de tingimento da presente invenção		
Nº	Nome Químico	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-dimeteil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
10	ciclohexil-2-hidróxi benzoato de 3,3,5-Trimetila	118-56-9
11	p-metoxicinnamato de isopentila	71617-10-2
12	Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	salicilato de mentila	89-46-3
14	2-Etilhexil 2-ciano,3,3-difenilacrilato	6197-30-4
15	4- (dimetilamino)benzoato de 2- etilhexila	21245-02-3

Tabela 1: absorvedores de UV os quais podem ser usados nas composições de tingimento da presente invenção		
Nº	Nome Químico	CAS Nº
16	4- metoxicinnamato de 2-etilhexila	5466-77-3
17	Salicilato de 2- etilhexila	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)-1,3,5-triazina	88122-99-0
19	Ácido Benzóico, 4-amino-, etil éster, polímero com oxirano	113010-52-9
20	2-Propenamida, homopolímero de N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2.2.1]hept-2-ilideno)metil]fenil]metila]-,	147897-12-9
21	Salicilatos de Trietanolamina	2174-16-5
22	2,2'-Metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-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-diil]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]dissiloxanil]propil]-	155633-54-8
26	Dimeticodietilbezalmalonato	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-metoxifenila)-	7753-12-0
29	1,3,5-Triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)óxi]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 antrafínico, p-ment-3-il éster	134-09-8

Tabela 1: absorvedores de UV os quais podem ser usados nas composições de tingimento da presente invenção		
Nº	Nome Químico	CAS Nº
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	Ácido Alfa-(2-oxoborn-3-ilideno)tolueno-4-sulfônico e seus sais	56039-58-8
39	N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-ilideno)metil]anilínio sulfato de metila;	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- biciclo[2.2.1]heptano- 1- metanossulfônico]	90457-82-2
43	Ácido 1H-Benzimidazol-4,6-dissulfônico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, sal de dissódio	180898-37-7
44	Ácido Benzenossulfônico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidróxi-5-(1-metilpropil)-, sal de monossódio	92484-48-5
45	1-Dodecanamínio, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil] N,N-dimetil-, sal com 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
48	1-Propanamínio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimeteil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-, sulfato de metila (sal)	340964-15-0
49	Sal de monossódio de ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-benzimidazol-4,6-dissulfônico ou tetrassulfonato de fenil dibenzimidazol de dissódio ou Neoheliopan AP	349580-12-7,

O uso de absorvedores de UV pode proteger eficazmente o cabelo natural ou artificial contra os raios do sol prejudiciais e aumentar a resistência à lavagem do cabelo tingido.

Além disso, os absorvedores de UV a seguir ou as combinações

podem ser usadas nas composições de tingimento de acordo com a invenção:

5 - absorvedores de UV de benzotriazol catiônicos como, por exemplo, descrito em WO 01/36396 especialmente na p. 1, l. 20 a p. 2, l. 24, e preferido na p. 3 a 5, e na p. 26 a 37;

- UV de benzotriazol catiônico em combinação com os antioxidantes como descrito em WO 01/36396, especialmente na p. 11, l. 14 a p. 18;

10 - absorvedores de UV em combinação com os antioxidantes como descrito na patente U.S. 5 922 310, especialmente na col. 2, l. 1 a 3;

- absorvedores de UV em combinação como os antioxidantes como descrito na patente U.S. 4 786 493, especialmente na col. 1, 42 a col. 2, l. 7, e preferido na col. 3, 43 a col. 5, l. 20;

15 - combinação de absorvedores de UV como descrito na patente US 5 830 441, especialmente na col 4, l. 53 a 56;

- combinação de absorvedores de UV como descrito em WO 01/36396, especialmente na p. 11, l. 9 a 13; ou

20 - derivados de triazina como descrito em WO 98/22447, especialmente na p. 1, l. 23 a p. 2, l. 4, e preferido na p. 2, l. 11 a p. 3, l. 15 e mais preferido na p. 6 a 7, e 12 a 16.

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

25 - reguladores de consistência, tais como ésteres de açúcar, ésteres de polioliol ou alquil éteres de polioliol;

- gorduras e ceras, tais como *spermaceti*, cera de abelha, cera *montan*, parafinas, álcoois graxos e ésteres de ácido graxo;

- alcanolamida graxas;

30 - polietileno glicóis e polipropileno glicóis tendo um peso molecular de 150 a 50 000, por exemplo, tal como aqueles descritos em EP-A-801 942, especialmente p. 3, l. 44 a 55,

- agentes de complexação, tais como EDTA, NTA e ácidos fos-

fônicos,

- substâncias de intumescimento e penetração, tais como polióis e ésteres de polioliol, como listado extensivamente, por exemplo, em EP-A-962 219, especialmente p. 27, l. 18 a 38, por exemplo glicerol, propileno glicol, 5 monoetil éter de propileno glicol, butil glicol, álcool de benzila, carbonatos, hidrogeno carbonatos, guanidinas, uréias e também fosfatos primários, secundários e terciários, imidazóis, taninas, pirrol;

- opacificantes, tais como látex;

- agentes perolizantes, tais como mono- e diestearato de etileno 10 glicol;

- propelentes, tais como misturas de propano-butano, N₂O, dime- til éter, CO₂ e ar;

- antioxidantes; preferivelmente os antioxidantes fenólicos e os com- postos de nitroxila impedidos descritos em ip.com (IPCOM # 000033153D);

15 - polímeros contendo açúcar, como descrito em EP-A-970 687;

- sais de amônio quaternário, como descrito em WO 00/10517;

- agentes de inibição de bactérias, do tipo conservantes, que têm uma ação específica contra bactérias gram-positivas, tais como 2,4,4'- triclora-2'-hidroxidifenil éter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido) he- xano) ou TCC (3,4,4'-triclora-carbanilida). Um amplo número de substâncias 20 aromáticas e óleos etéreos também tem propriedades antimicrobianas. Os exemplos típicos são os ingredientes ativos eugenol, mentol e timol em ó- leo de cravo-da-índia, óleo de menta e óleo de timo. Um agente desodori- zante natural de interesse é álcool farnesol de terpeno (3,7,11 – trimetil- 2,6,10-dodecatrieno-1-ol), que está presente no óleo do florescer de visgo. Monoluarato de glicerol também tem comprovado ser um agente bacterios- 25 tático. A quantidade adicional de agentes inibidores de bactéria presente é geralmente a partir de 0,1 até 2% em peso, com base nos conteúdos sólidos das preparações.

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

Tensoativos adequados são zwitteriônicos ou anfólicos, ou

mais preferencialmente tensoativos aniônicos, não-iônicos e/ou catiônicos.

Tensoativos aniônicos adequados nas composições corantes de acordo com a presente invenção incluem todas as substâncias ativas na superfície aniônica que são adequadas para uso no corpo humano. Tais substâncias são caracterizadas por um grupo aniônico que transmite solubilidade na água, por exemplo, um grupo carboxilato, sulfonato ou fosfato, e um grupo alquila lipofílico tendo aproximadamente 10 a 22 átomos de carbono. Além disso, grupos glicol ou poliglicol éter, éster, éter e grupos amida e também grupos hidróxi podem estar presentes na molécula. Os seguintes são exemplos de tensoativos aniônicos adequados, cada um na forma de sais de sódio, potássio ou amônio ou sais mono-, di- ou trialcanolamônio tendo 2 ou 3 átomos de carbono no grupo alcanol:

- ácidos graxos lineares tendo de 10 a 22 átomos de carbono (sabonetes),
- ácidos éter carboxílicos da fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, em que R é um grupo alquila linear tendo de 10 a 22 átomos de carbono e $x = 0$ ou de 1 a 16,
- sarcosídeos de acila tendo de 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,
- taurídeos de acila tendo de 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,
- isotionatos de acila tendo de 10 a 18 átomos de carbono no grupo acila,
- mono- e dialquil ésteres sulfossuccínicos tendo de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e monoalquilpolioxietil ésteres sulfossuccínicos tendo de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila e de 1 a 6 grupos oxietila,
- alcano sulfonatos lineares tendo de 12 a 18 átomos de carbono,
- sulfonatos de α -olefina lineares tendo de 12 a 18 átomos de carbono,
- metil ésteres de ácido graxo α -sulfo de ácidos graxos tendo de

12 a 18 átomos de carbono,

- sulfatos de alquila e sulfatos de alquil poliglicol éter da fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, em que R' é um grupo alquila linear preferencial tendo de 10 a 18 átomos de carbono e $x' = 0$ ou de 1 a 12,

5 - misturas de hidroxissulfonatos de superfície ativa 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 a 62,

10 - sulfonatos de ácidos graxos não-saturados tendo de 12 a 24 átomos de carbono e de 1 a 6 ligações duplas de acordo com DE-A-3 926 344, especialmente p. 2, l. 36 a 54,

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

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

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

25 Compostos de superfície ativa que carregam pelo menos um grupo amônio quaternário e pelo menos um grupo $-COO^-$ ou $-SO_3^-$ na molécula são tensoativos zwitteriônicos terminados. Preferência é dada as assim chamadas betaínas, tais como os glicinatos de N-alquilN,N-dimetilamônio, por exemplo, glicinato de cocoalquildimetilamônio, glicinatos de N-acilamino-propil-N,N-dimetilamônio, por exemplo, glicinato de cocoacilaminopropil-dimetilamônio, e 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolina tendo de 8 a

30 18 átomos de carbono no grupo alquila ou acila e também glicinato de cocoacilaminoethylhidroxiethylcarboximetila. Um tensoativo zwitteriônico preferido é

o derivado de amida de ácido graxo conhecido pelo nome CTFA cocoamido-propil betaína.

Tensoativos anfólicicos são compostos ativos na superfície que, em adição a um grupo C₈-C₁₈-alquila ou -acila, contêm pelo menos um grupo amino livre e pelo menos um grupo -COOH ou -SO₃H na molécula e são capazes de formar sais internos. Exemplos de tensoativos anfólicicos adequados incluem N-alkilglicinas, ácidos N-alkilapropiônicos, ácidos N-alkilaminobutíricos, ácidos N-alkiliminodipropiônicos, N-hidroxi-etil-N-alkilamido-propilglicinas, N-alkilaurinas, N-alkilsarcosinas, ácidos 2-alkilaminopropiônicos e ácidos alkilaminoacéticos, cada um tendo aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila. Tensoativos anfólicicos aos quais é dada preferência especial são N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato e C₁₂-C₁₈acilsarcosina.

Tensoativos não-iônicos adequados são descritos em WO 00/10519, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Tensoativos não-iônicos contêm como grupo hidrofílico, por exemplo, um grupo poli-ol, um grupo éter de polialquilenol glicol ou uma combinação de grupos poli-ol e éter de poliglicol. Tais compostos são, por exemplo:

- produtos de adição de 2 a 30 mols de óxido de etileno e/ou 0 a 5 mols de óxido de propileno com álcoois graxos lineares tendo de 8 a 22 átomos de carbono, com ácidos graxos tendo de 12 a 22 átomos de carbono e com alkilfenóis tendo de 8 a 15 átomos de carbono no grupo alquila,

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

- C₈-C₂₂alkil-mono- e -oligoglicosídeos e análogos etoxilados do mesmo,

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

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

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

Os tensoativos que são produtos de adição de óxido de etileno e/ou propileno com álcoois graxos ou derivados de tais produtos de adição podem ser produtos tendo uma distribuição homóloga "normal" ou produtos tendo distribuição homóloga restrita. Distribuição homóloga "normal" são misturas de homólogos obtidas na reação de álcool graxo e óxido de alquile-
5 no usando metais alcalinos, hidróxidos de metal alcalino ou alcoolatos de metal alcalino como catalisadores. Distribuições homólogas restritas, por outro lado, são obtidas quando, por exemplo, hidrotalcitas, sais de metal al-
10 calino de ácidos éter carboxílicos, óxidos de metal alcalino, hidróxidos ou alcoolatos são usados como catalisadores.

O uso de produtos tendo distribuição homóloga restrita pode ser preferido.

Exemplos de tensoativos catiônicos que podem ser usados nas composições corantes de acordo com a invenção são especialmente com-
15 postos de amônio quaternário. Preferência é dada a haletos de amônio, tais como cloretos de alquiltrimetilamônio, cloretos de dialquildimetilamônio e cloretos trialquilmetilamônio, por exemplo, cloreto de cetiltrimetilamônio, clo-
reto de esteariltrimetilamônio, cloreto de distearildimetilamônio, cloreto de laurildimetilamônio, cloreto de laurildimetilbenzilamônio e cloreto de tricetil-
20 metilamônio. Tensoativos catiônicos adicionais que podem ser usados de acordo com a invenção são hidrolisatos de proteína quaternizada.

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

Alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido graxo, tais como a estearilamidopropildimetilamina obtida sob o Tego Amid[®] 18

também são preferidas como tensoativos nas presentes composições corantes. Elas são distinguidas não apenas por uma boa ação condicionante, mas também especialmente por sua boa biodegradabilidade.

Compostos éster quaternário, chamados "esterquats", tais como os metossulfatos de metil hidroxialquilalcoiloxialquilamônio marcados sob a marca Stepantex[®], são também facilmente biodegradáveis.

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

Os compostos contendo o grupo alquila usados como tensoativos podem ser substâncias simples, mas o uso das matérias-primas naturais de origem vegetal ou animal é geralmente preferido na preparação de tais substâncias, com o resultado que as misturas de substâncias têm diferentes comprimentos de cadeia de alquila de acordo com o material de partida particular usado.

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

Uma modalidade preferida adicional da presente invenção se refere a um método de tratar fibras contendo queratina com corantes de sulfeto da fórmula (1).

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

Agentes de redução preferidos são, por exemplo, ácido tioglicólico ou sais do mesmo, glicerina monotioglicolada, cisteína, homocisteína, ácido 2-mercaptopropiônico, 2-mercaptoetilamina, ácido tiolático e os sais dos mesmos, tioglicerina, sulfito de sódio, ditionita, sulfito de amônio, bissulfito de sódio, metabissulfito de sódio, hidroquinona ou fosfitos.

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

- tratar as fibras contendo queratina com um composto da fórmula (1),
- usar o cabelo colorido pelo período de tempo desejado,

c. remover a cor aplicada na etapa a) do cabelo através do contato do cabelo com uma composição de remoção de cor à base de água contendo um agente de redução capaz de romper as ligações -S-S- entre a molécula corante e a superfície da fibra do cabelo tornando a molécula corante desassociada da fibra do cabelo.

5

Ainda, a presente invenção se refere a um processo, compreendendo tratar o cabelo com

a) um agente de redução, e

10

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

c) com um agente de oxidação.

A seqüência das etapas de reação geralmente não é importante; o agente redutor pode ser aplicado primeiro ou na etapa final.

Preferido é um processo, que compreende tratar o cabelo

15

a₁) com pelo menos um único corante da fórmula (1), e

b₁) depois com um agente de redução; ou

um processo, que compreende tratar o cabelo

a₂) com um agente de redução e

20

b₂) depois com pelo menos um único corante de sulfeto da fórmula (1) como definido acima.

Na presente invenção, um processo é ainda preferido, que compreende colocar o cabelo em contato

a) com um agente de redução,

b) depois com pelo menos um corante da fórmula (1), e

25

c) depois com um agente de oxidação.

Um processo adicional da presente invenção compreende tratar o cabelo

a) com pelo menos um único corante da fórmula (1),

b) depois com um agente de redução, e

30

c) depois com um agente de oxidação.

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

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

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

5 Usualmente, as composições corante são aplicadas à fibra contendo queratina em uma quantidade de 50 a 100 g.

Os corantes da fórmula (1) são adequados para todo tingimento do cabelo, isto é quando do tingimento do cabelo em uma primeira ocasião, e também para retingir subseqüentemente, ou tingimento de mechas ou partes do cabelo.

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

15 Nos processos para tingimento de acordo com a invenção, se tingir ou não é para realizar na presença de um corante adicional irá depender do tom da cor desejada.

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

20 O processo de oxidação do tingimento usualmente envolve clarear, isto é, envolve aplicar às fibras contendo queratina, a pH básico, uma mistura de solução de peróxido de hidrogênio aquosa e de bases, deixando a mistura aplicada permanecer no cabelo e depois enxaguar o cabelo. Isto permite, particularmente no caso de tingimento de cabelo, a melanina ser clareada e o cabelo ser tingido.

Clarear a melanina tem o efeito vantajoso de criar um tingimento uniforme no caso de cabelo crisolho, e, no caso de cabelo naturalmente pigmentado, de trazer a cor, isto é, fazê-lo mais visível.

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

Agentes de oxidação são, por exemplo, persulfato ou soluções

de 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 uréias, peróxidos de melamina, ou fixações de alcalimetabromato são também aplicáveis se um pó tonalizante na base de corantes de cabelo diretos, semipermanentes é usado.

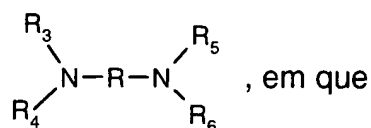
Agentes de oxidação também preferidos são

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

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

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

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



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

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

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

Um método preferido para aplicar formulações compreendendo os corantes da fórmula (1) na fibra contendo queratina, preferencialmente o
5 cabelo é tingido usando um dispositivo de tingimento de múltiplos compartimentos ou "kit" ou qualquer outro sistema de embalagem de múltiplos compartimentos, como descrito, por exemplo, em WO 97/20545 na p. 4, l. 19 a l. 27.

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

15 Geralmente, o cabelo é enxaguado após tratamento com a solução corante e/ou solução de onda permanente.

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

20 a. misturar pelo menos um corante da fórmula (1) e opcionalmente pelo menos um composto acoplador e pelo menos um composto revelador, e um agente de oxidação, que opcionalmente contém pelo menos um corante adicional, e

25 b. colocar em contato as fibras contendo queratina com a mistura como preparada na etapa a.

O valor de pH da composição livre de é usualmente de 3 a 11, e em particular de 5 a 10, e mais particular cerca de 9 a 10.

Preferencialmente, um composição pronta para uso é preparada de acordo com uma primeira modalidade preferida por um processo que
30 compreende uma etapa preliminar que envolve separadamente armazenar, por um lado, uma composição (A) compreendendo, em um meio que seja adequado para o tingimento, pelo menos um composto revelador, especial-

mente selecionado de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquilenodiaminas, e os sais de adição de ácido das mesmas, pelo menos um acoplador, especialmente selecionado de meta-fenilenodiaminas e os sais de adição de ácido das mesmas, e pelo menos um corante da fórmula (1), por outro lado, uma
5 composição (B) contendo, em um meio que seja adequado para tingimento, pelo menos um agente de oxidação e misturar (A) e (B) juntos imediatamente antes de aplicar esta mistura às fibras contendo queratina.

De acordo com uma segunda modalidade preferida para a preparação da composição corante pronta para uso,mo processo inclui uma
10 etapa preliminar que envolve armazenar separadamente, por um lado, uma composição (A) compreendendo, em um meio que seja adequado para tingimento, pelo menos um composto revelador, especialmente selecionado de para-fenilenodiaminas e bis(fenil)alquilenodiaminas, e os sais de adição de ácido das mesmas, pelo menos um composto acoplador, especialmente se-
15 lecionado de meta-fenilenodiaminas e os sais de adição de ácido das mesmas; por outro lado, uma composição (A') compreendendo, em um meio que seja adequado para tingimento, pelo menos um corante da fórmula (1), e, finalmente uma composição (B) contendo, em um meio que seja adequado para tingimento, pelo menos um agente de oxidação como definido acima, e
20 misturá-los juntos na hora do uso imediatamente antes de aplicar esta mistura às fibras contendo queratina.

A composição (A') usada de acordo com esta segunda modalidade pode opcionalmente ser em forma de pó, o(s) corante(s) da fórmula (1) (eles mesmos) constituindo, neste caso, toda a composição (A') ou opcio-
25 nalmente sendo disperso(s) 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 em particular de polímeros sintéticos reticulados e não-reticulados, polissacarídeos tais como celulosas
30 e amidos modificados e não-modificados, bem como produtos naturais tais como serragem e gomas de plantas (goma guar, goma carob, goma xantana, 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 e sílicas.

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

A composição em pó (A') também pode conter aglutinantes ou produtos de revestimento em uma quantidade que preferencialmente não exceda aproximadamente 3% b.w. relativo ao peso total da composição (A'). Estes aglutinantes são preferencialmente selecionados de óleos e substâncias graxas líquidas de origem inorgânicas, sintética animal ou vegetal.

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

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

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

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

O composto diazotizado coberto e composto acoplador e opcionalmente o agente de oxidação e composto revelador podem ser aplicados em qualquer ordem desejada sucessivamente ou simultaneamente.

Preferencialmente, o composto diazotizado coberto e o composto acoplador são aplicados simultaneamente, em uma composição única.

"Condições alcalinas" significam um pH na faixa de 8 a 10, preferencialmente 9 a 10, especialmente 9,5 a 10, que são alcançadas pela adi-

ção de bases, por exemplo, carbonato de sódio, amônia ou hidróxido de sódio.

5 As bases podem ser adicionadas ao cabelo, aos precursores do corante, o composto diazotizado coberto e/ou componente de acoplamento solúvel em água, ou às composições corante compreendendo os precursores do corante.

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

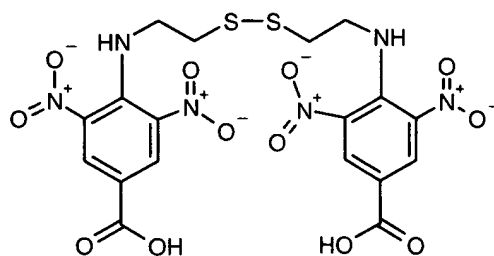
10 A razão da quantidade de composição corante alcalina aplicada no primeiro estágio daquela composição corante ácida aplicada no segundo estágio é preferencialmente de cerca de 1:3 a 3:1, especialmente cerca de 1:1.

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

Os exemplos seguintes servem para ilustrar os processos para tingir sem limitar os processos destes. A menos que especificado de outra maneira, partes e porcentagens referem-se ao peso. As quantidades de corante especificadas são relativas ao material a ser colorido.

Exemplos A - Preparação de novos compostos

Exemplo 1: Preparação do composto da fórmula (101)



2,0 g (8,1 mmols) de ácido 4-cloro-3,5-dinitro benzóico são trazidos em 6ml de acetona.

25 0,092 g (8,1 mmols) de cloridrato de cisteamina dissolvido em 10ml de H₂O é adicionado à solução resultante. O valor do pH desta mistura é ajustado para 9 com hidróxido de sódio a 10 N. A solução de reação é agi-

tada à temperatura ambiente sob atmosfera de nitrogênio. O valor do pH é controlado em intervalos distintos pela adição de hidróxido de sódio a 10 N e ajustado para 9.

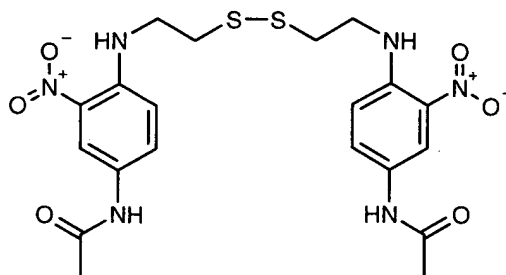
Após o tempo de reação de 6h, a mistura é acidificada com HCl a 2 N e o precipitado é filtrado. A torta de filtro é lavada com HCl (10 N) e depois com água destilada.

O sólido é recristalizado a partir de água/acetona.

1,5 g de um sólido amarelo-laranja é obtido.

Pf: 253 a 255°C.

10 Exemplo 2: Preparação do composto da fórmula (102)



5,66 g (25,2 mmols) de dicloridrato de cistamina são obtidos em 40 ml de dimetilsulfóxido.

8,46g (100,8 mmols) de hidrogenocarbonato de sódio são adicionados em etapas.

15 Então, 10,0 g (50,4 mmols) de 4-flúor-3-nitrofenilacetamida, dissolvida em 100 ml de dimetilsulfóxido são adicionados em gotas a 45°C.

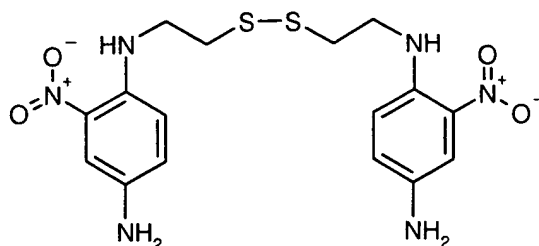
A mistura de reação é agitada por 7h a 80°C e resfriada à temperatura ambiente. A mistura de reação é colocada em uma mistura de água/gelo e ajustada a pH 3 pela adição de HCL concentrado.

20 O precipitado resultante é filtrado, lavado várias vezes com água e secado a vácuo.

12,4g (97%) de um corante vermelho são obtidos.

Pf: 199 a 201°C.

Exemplo 3: Preparação do composto da fórmula (103)



5,00 g (9,8 mmols) de dissulfeto de di 2-[4-acetamino-2-nitrofenil]etila são fornecidos em 50ml de ácido clorídrico a 20%.

A suspensão obtida é submetida a refluxo por 4h, onde a mistura de reação muda de vermelho para laranja.

5 Então, a mistura de reação heterogênea é resfriada à temperatura ambiente e o pH é ajustado para 4 com NaOH a 20%.

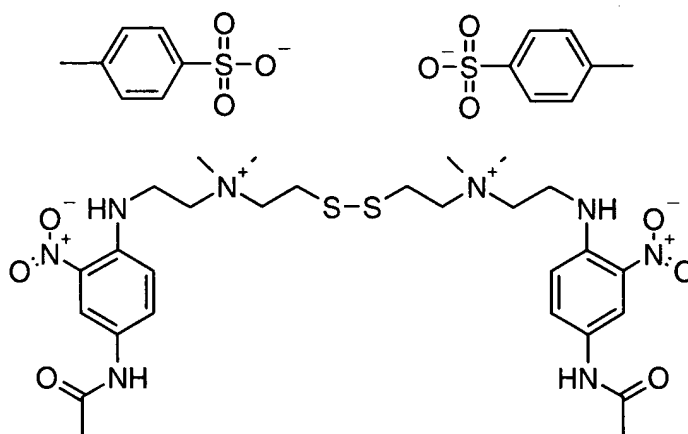
O precipitado é filtrado e lavado com hidrogenocarbonato de sódio a 10% e depois neutralizado com água.

3,5 g (84%) de um corante violeta são obtidos.

10 Pf: 193 a 195°C

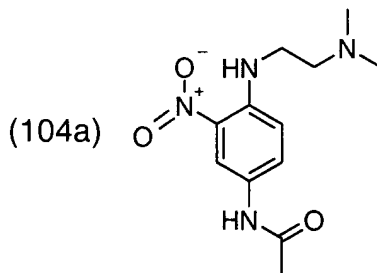
Exemplo 4: Preparação do composto da fórmula

(104)



15 a. 20 g de 4-flúor-3-nitrofenilacetamida, 8,48 g de carbonato de potássio e 9,07 g de N,N-dimetil-etilenodiamina são dissolvidos em 50 ml de sulfóxido de dimetila. A mistura de reação é agitada por 3 dias a 80°C e depois resfriada à temperatura ambiente. A suspensão resultante é derramada em 300 ml de gelo e filtrada. O sólido coletado e secado em vácuo durante a noite a 60°C para render 23,79 g de um pó vermelho.

EM (ES-): m/z 265 (M-1). UV/VIS [nm] (água): $\lambda_{\text{máx}}$ 458



- b. 34 g do composto da fórmula (104a) e 30 g de bis(toluolsulfonato) de (2-hidroxietil)-dissulfeto (RN 69981-39-1; preparado como descrito em Delacroix et al., Bull. Soc. Chim. França (1978), (9-10, Pt. 2), 481-4) são suspenso em 80 ml de NMP e agitados por 3 dias a 45°C.
- 5 Então, 1 l de terc-butil metil éter é adicionado lentamente à mistura de reação e o precipitado resultante é coletado por filtração. Então, o produto bruto é redissolvido em 200 ml de etanol e precipitado novamente pela adição de 150 ml de terc-butil metil éter. P sólido é coletado por filtração e secado *in*
- 10 *vácuo* para render 22,6 g de um pó laranja que corresponde ao composto da fórmula (104).

EM (ES+): m/z 326 (M^{2+}), UV/VIS [nm] (água): $\lambda_{\text{máx}}$ 466.

Exemplo B/ Exemplos de Aplicação

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

- 15 Solução 1 (loção permanente, pH 8,2):

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

20

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

Baseado em:

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

25

Solução 3 (solução corante):

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

5 Exemplo B1:

Solução 3 compreendendo 0,1% do composto da fórmula (104) é aplicada no cabelo seco (dois cabelos loiros, dois loiro médio e dois danificados) à temperatura ambiente e permitida permanecer por 20 minutos à temperatura ambiente.

10 Depois os fios são enxaguados sob água corrente (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; c: 5 a 6 l/min.) e secados por 12 horas.

Velocidade da lavagem: 10 x lavados com xampu.

<u>Resultados:</u>		
<u>Fio</u>	<u>Resultado da cor</u>	<u>Velocidade da lavagem</u>
loiro	Amarelo/bom	4
Loiro médio	Amarelo/bom	4
danificado	Amarelo/bom	3
danificado	Laranja/bom	3

Exemplo B2

15 Uma solução 1 (loção permanente) é aplicada em cabelo com xampu (dois cabelos loiros, dois loiro médio e dois danificados) à temperatura ambiente e permitida permanecer por 10 minutos.

20 Então os fios são enxaguados sob água corrente (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão da água: 5 a 6 l/min.) e os fios secos com toalha são tratados com a solução material de coloração a 0,1 % em peso compreendendo o composto da fórmula (104) para permanecer por 20 minutos a depois enxaguados sob água corrente (temperatura da água: 37°C +/- 1°C ; vazão da água: 5 a 6 l/min.)

25 Então, os fios secos com toalha são tratados com a solução 2 (fixação permanente) à temperatura ambiente e permitida permanecer por 10 minutos.

Então os fios são enxaguados sob água corrente (temperatura

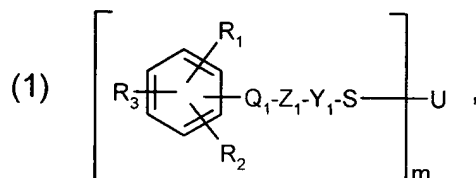
da água: 37°C +/- 1°C ; vazão da água: 5 a 6 l/min.) e secados 12 horas à temperatura ambiente

Washing fastness: 10 x washed with shampoo.

<u>Resultados:</u>		
<u>Fio</u>	<u>Cor</u>	Velocidade da lavagem
loiro	Amarelo/bom	5
Loiro médio	Amarelo/bom	5
danificado	Amarelo/bom	5

REIVINDICAÇÕES

1. Método para tingir fibras contendo queratina, caracterizado pelo fato de que compreende tratar a fibra com pelo menos um corante de sulfeto da fórmula



5 seus sais, isômeros, hidratos e outros solvatos, na qual

R_1 , R_2 , R_3 , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{20} alquila ou C_1 - C_{20} alcóxi, que pode ser substituído por um ou mais C_1 - C_5 alcóxi, halogênio, $-\text{NH}_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-\text{NO}_2$ ou hidróxi; C_3 - C_6 cicloalquila; $-\text{C}(\text{O})\text{H}$; $-\text{C}(\text{O})$ - C_1 - C_5 alquila; $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$;
10 $-\text{C}(\text{O})\text{O}$ - C_1 - C_5 alquila; halogênio; NO_2 ; OH ; SH ; fenila, que pode ser substituída por uma ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxi, halogênio, $-\text{NH}_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-\text{NO}_2$ ou hidróxi; ou em radical da fórmula (1a) $-\text{NR}_4\text{R}_5$, em que

R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12}
15 alquila, que pode ser substituída por uma ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 -alcóxi, hidróxi ou $-(\text{CO})\text{H}$; $-(\text{CO})$ - C_1 - C_5 alquila; fenila ou fenil- C_1 - C_4 alquila, em que a porção fenila pode ser substituída por uma ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxi, halogênio, $-\text{NH}_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-\text{NO}_2$, carbóxi ou hidróxi; ou um radical da fórmula $-\text{X}_1-\overset{\text{R}_6}{\underset{\text{R}_8}{\text{N}^+}}-\text{R}_7$; em que pelo

20 menos um dos radicais R_1 , R_2 ou R_3 é NO_2 ;

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

Z_1 é a ligação direta; $^-\overset{\text{R}_7}{\underset{\text{R}_8}{\text{N}^+}}^+$; ou um birradical catiônico de um

grupo saturado, aromático ou heteroaromático;

25 Q_1 é $-\text{C}(\text{O})-$; $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; $-\text{OCO}-$; $-\text{N}(\text{R}_6)\text{-X}_2-$; $-\text{CON}(\text{R}_6)-$; $-(\text{R}_6)\text{NC}$

(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; ou -S(O)₂-;

X₁ e X₂ independentemente um do outro são a ligação direta; C₁-C₁₀ alquilenos; C₅-C₁₀ cicloalquilenos; C₅-C₁₀ arilenos; ou C₅-C₁₀ arileno-(C₁-C₁₀ alquilenos); e

5 R₆, R₇ e R₈ independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₁₄ alquila; C₂-C₁₄ alquenila; C₆-C₁₀ arila; C₆-C₁₀ aril-C₁-C₁₀ alquila; ou C₁-C₁₀ alquil (C₅-C₁₀ arila);

m é 1; ou 2;

U é hidrogênio, se m for 1; ou a ligação direta, se m for 2;

10 com a condição de que o método não compreenda colocar o cabelo em contato com uma enzima do tipo de uma proteína dissulfidomerase (EC 5.3.4.1).

2. Composição corante de cabelo, caracterizada pelo fato de que compreende:

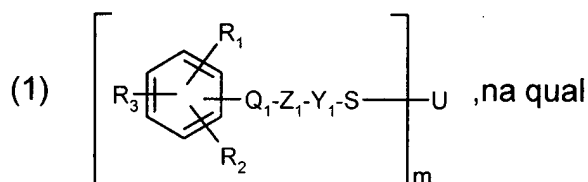
15 (a) 0.001 a 5 de pelo menos um corante da fórmula (1) de acordo com a reivindicação 1;

(b) 1 a 40 % b.w. de um solvente; e

(c) 0,01 a 20 % b.w. de um adjuvante.

3. Compostos, caracterizados pelo fato de que apresentam a

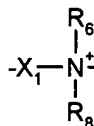
20 fórmula:



R₁, R₂, R₃, independentemente um do outro são hidrogênio; C₁-C₂₀ alquila ou C₁-C₂₀ alcóxi, que pode ser substituído por um ou mais C₁-C₅ alcóxi, halogênio, -NH₂, mono-C₁-C₅ alquilamino, di-C₁-C₅ alquilamino, -NO₂ ou hidróxi; C₃-C₆ cicloalquila; -C(O)H; -C(O)-C₁-C₅ alquila; -C(O)OH; -C(O)O-C₁-C₅ alquila; halogênio; NO₂; OH; SH; fenila, que pode ser substituída por um ou mais C₁-C₅ alquila, C₁-C₅ alcóxi, halogênio, -NH₂, mono-C₁-C₅ alquilamino, di-C₁-C₅ alquilamino, -NO₂ ou hidróxi; ou um radical da fórmula (1a) -NR₄R₅, em que

R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila, que pode ser substituída por um ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxi, hidróxi ou $-(CO)-H$; $-(CO)-C_1$ - C_5 alquila; fenila ou fenil- C_1 - C_4 alquila, em que a porção fenila pode ser substituída por um ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxi,

5 halogênio, $-NH_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-NO_2$, carbóxi ou hidróxi; ou um radical da fórmula



radicais R_1 , R_2 ou R_3 é NO_2 ;

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

10 Z_1 é a ligação direta; $^*-\overset{R_7}{\underset{R_8}{N^+}}-^*$; ou um birradical catiônico de um

grupo saturado, aromático ou heteroaromático;

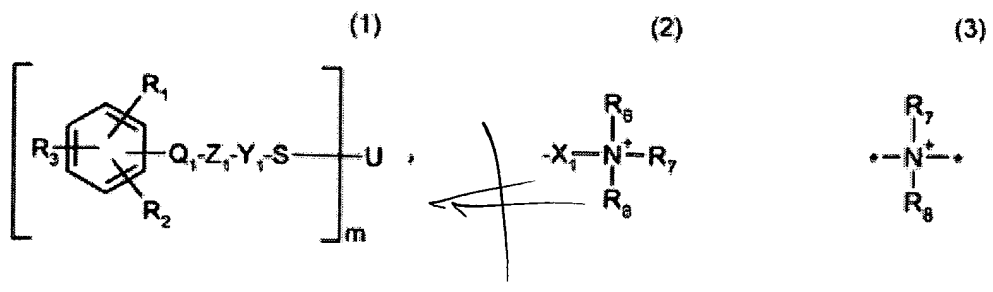
Q_1 é $-C(O)-$; $--C(O)O-$; $-OCO-$; $-N(R_6)-X_2-$; $-CON(R_6)-$; $-(R_6)NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; ou $-S(O)_2-$;

15 X_1 e X_2 independentemente um do outro são a ligação direta; C_1 - C_{10} alquileno; C_5 - C_{10} cicloalquileno; C_5 - C_{10} arileno; ou C_5 - C_{10} arileno- $(C_1$ - C_{10} alquileno); e

R_6 , R_7 e R_8 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{14} alquila; C_2 - C_{14} alquenila; C_6 - C_{10} arila; C_6 - C_{10} aril- C_1 - C_{10} alquila; ou C_1 - C_{10} alquil (C_5 - C_{10} arila);

20 m é 1; ou 2;

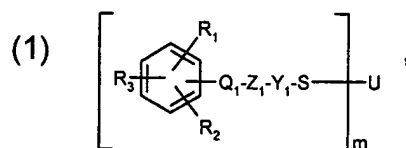
U é hidrogênio, se m for 1; ou a ligação direta, se m for 2.



RESUMO

Patente de Invenção: "MÉTODO PARA TINGIR FIBRAS CONTENDO QUERATINA, COMPOSIÇÃO CORANTE DE CABELO E COMPOSTOS NITROSSULFETO".

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



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

R_1 , R_2 , R_3 , independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{20} alquila ou C_1 - C_{20} alcóxi, que pode ser substituído por um ou mais C_1 - C_5 alcóxi, halogênio, $-\text{NH}_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-\text{NO}_2$ ou hidróxi; C_3 - C_6 cicloalquila; $-\text{C}(\text{O})\text{H}$; $-\text{C}(\text{O})$ - C_1 - C_5 alquila; $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; $-\text{C}(\text{O})\text{O}$ - C_1 - C_5 alquila; halogênio; NO_2 ; OH ; SH ; fenila, que pode ser substituída por um ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxi, halogênio, $-\text{NH}_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-\text{NO}_2$ ou hidróxi; ou um radical da fórmula (1a) $-\text{NR}_4\text{R}_5$, em que

15 R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidrogênio; C_1 - C_{12} alquila, que pode ser substituída por um ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 -alcóxi, hidróxi ou $-(\text{CO})-\text{H}$; $-(\text{CO})$ - C_1 - C_5 alquila; fenila ou fenil- C_1 - C_4 alquila, em que a porção fenila pode ser substituída por um ou mais C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxi, halogênio, $-\text{NH}_2$, mono- C_1 - C_5 alquilamino, di- C_1 - C_5 alquilamino, $-\text{NO}_2$, carbóxi

20 ou hidróxi; ou um radical da fórmula $-\text{X}_1-\text{N}^+(\text{R}_6)(\text{R}_7)(\text{R}_8)$; em que pelo menos um dos

radicais R_1 , R_2 ou R_3 é NO_2 ;

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

Z_1 é a ligação direta; $^*-\text{N}^+(\text{R}_7)(\text{R}_8)-^*$; ou um birradical catiônico de um

25 grupo saturado, aromático ou heteroaromático;