



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 481**

51 Int. Cl.:

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01983540 .4**

86 Fecha de presentación : **10.10.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1324741**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2003**

54 Título: **Método para la tinción de fibras que contienen queratina.**

30 Prioridad: **12.10.2000 CH 2006/00**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
Klybeckstrasse 141
4057 Basel, CH

72 Inventor/es: **Möckli, Peter**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 269 481 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la tinción de fibras que contienen queratina.

5 El presente invento se refiere a un método para la tinción de fibras que contienen queratina, especialmente cabello humano, utilizando colorantes de imidazol azo catiónicos.

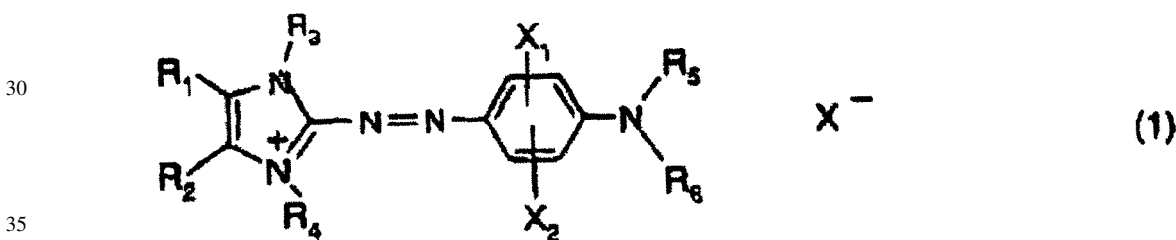
10 Son ya conocidos colorantes de imidazol azo catiónicos y su empleo para teñir cabello, por ejemplo, a partir de WO 95/01772 Y EP-A-714 954. Estos colorantes son especialmente apropiados para teñir cabello no dañado, puesto que son aptos para penetrar en la raíz del cabello de forma relativamente fácil debido a su bajo peso molecular. Exhiben también buena solidez al lavado sobre cabello no dañado, pero se lavan de cabello severamente dañado (acla-

15 La US 3.649.162 describe composiciones de tinción de nylon que comprenden colorantes monoazo biscatiónicos de rojo a rubio que sean apropiados para teñir cabello.

20 La C.A. 88, 1977 n° 191316 describe colorantes azo catiónicos con 2-amino-4,5-dicianoimidazol que son útiles para fibras de acetato y fibras acrílicas.

Se ha encontrado ahora que los colorantes de la fórmula (1) que sigue son especialmente apropiados para teñir cabello y que las tinciones obtenidas se distinguen especialmente por buena solidez a las propiedades de lavado.

25 El presente invento se refiere por tanto a un método para teñir fibras conteniendo keratina que comprende utilizar un colorante de fórmula



en donde

40 R₁ y R₂ son cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno o nitro, R₃ y R₄ son cada uno independientemente alquilo C₁-C₄ no sustituido o alquilo

C₁-C₄ sustituido por OH, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, CN o por fenilo,

45 X₁ y X₂ son cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo

C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o halógeno,

50 R₅ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R₆ es alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₅-C₈ cada uno no sustituido o sustituido por OH, alcoxilo C₁-C₄ halógeno, CN o fenilo, o R₆ es alquilo C₁-C₄ sustituido por fenilo o por cicloalquilo C₅-C₈,

55 o en donde R₅ y R₆ junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza forman un anillo de piperacina, que está sustituido, en el átomo de nitrógeno que no está enlazado al grupo fenilo, por alquilo C₅-C₈ o fenilo, o que está cuaternizado en dicho átomo de nitrógeno por dos grupos de esta índole, estando los radicales de alquilo C₁-C₈ y fenilo citados como sustituyentes en el átomo de nitrógeno del anillo de piperacina no sustituidos o sustituidos por OH, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, CN o fenilo, y en donde X⁻ es un anión.

60 De conformidad con el invento los radicales alquilo han de entenderse generalmente como radicales de alquilo de cadena lineal o ramificada, por ejemplo metilo, etilo, n- e iso-propilo y n-, sec- y ter-butilo.

Los radicales de alquilo y también los grupos de cicloalquilo pueden ser mono- o poli-sustituidos, por ejemplo por hidroxilo, carboxilo, halógeno, ciano o alcoxilo C₁-C₄.

65 Los radicales alcoxilo pueden contener de 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono. Estos son, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo, ter-butoxilo, n-pentiloxilo

ES 2 269 481 T3

o n-hexiloxilo. Los grupos alcoxilo, asimismo, pueden estar sustituidos, por ejemplo por los radicales citados como posibles sustituyentes para los grupos alquilo, especialmente por hidroxilo o alcoxilo C₁-C₄.

Los aniones apropiados X⁻ incluyen aniones inorgánicos y orgánicos, por ejemplo haluro, tal como cloruro, bromuro o yodo, sulfato, hidrosulfato, metil sulfato, tetrafluoruro de boro, aminosulfonato, perclorato, carbonato, bicarbonato, fosfato, nitrato, bencensulfonato, formato, acetato, propionato, lactato y aniones complejos, tal como el anión de una sal doble de cloruro de zinc.

El anión se predetermina generalmente por el proceso de preparación. De preferencia están presentes cloruros, hidrosulfatos, sulfatos, metosulfatos, fosfatos, formatos, lactatos o acetatos.

Halógeno ha de entenderse como flúor, bromo o yodo o, especialmente, cloro.

Cada uno de R₁ y R₂ es de preferencia metilo y especialmente hidrógeno.

Cada uno de X₁ y X₂ es de preferencia metoxilo, metilo, cloro o especialmente hidrógeno.

R₅ es de preferencia hidrógeno, metilo o etilo, especialmente hidrógeno o metilo, De preferencia R₅ es hidrógeno.

Radicales alquilo C₅-C₁₂ R₆ son de preferencia radicales alquilo correspondientemente no sustituidos, especialmente radicales alquilo C₅-C₈ y de preferencia radicales alquilo C₆-C₈.

Radicales cicloalquilo C₅-C₈ R₆ son de preferencia radicales cicloalquilo correspondientemente no sustituidos, especialmente radicales ciclohexilo.

Alquilo C₁-C₄ fenil sustituido o cicloalquil C₅-C₈ sustituido es de preferencia alquilo C₁-C₄ fenil sustituido o ciclohexil-sustituido, especialmente alquilo C₁-C₄ fenil sustituido.

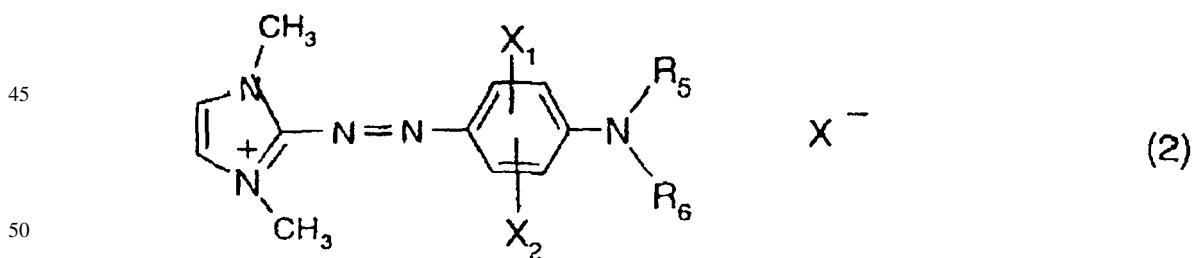
Como anillos de piperacina formados por R₅ y R₆ junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza se da preferencia a aquellos que están sustituidos, en el átomo de nitrógeno que no está enlazado al grupo de fenilo, por alquilo C₁-C₈, especialmente alquilo C₁-C₄ o por fenilo.

R₆ es de preferencia, especialmente, alquilo C₅-C₈; o ciclohexilo;

o alquilo C₁-C₄ fenil sustituido, como bencilo;

o R₅ y R₆ junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados forman un anillo de piperacina que está sustituido, en el átomo de nitrógeno que no está enlazado al grupo fenilo, por alquilo C₁-C₄ o por fenilo.

Colorantes especialmente preferidos utilizados e conformidad con el invento son los de la fórmula



en donde

X₁ y X₂ son cada uno independientemente hidrógeno, metilo o metoxilo,

R₅ es hidrógeno,

R₆ es bencilo, alquilo C₆-C₈ o ciclohexilo,

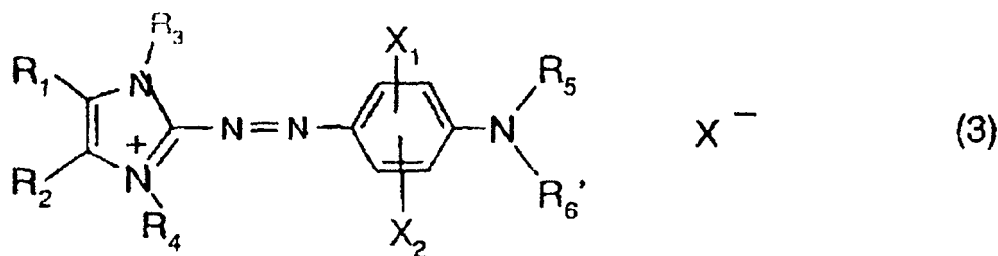
o en donde R₅ y R₆ junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza forman un anillo de piperacina, que está sustituido, en el átomo de nitrógeno que no está enlazado al anillo de fenilo, por alquilo C₁-C₄ o fenilo, y

X⁻ es un anión.

Mas especialmente preferidos son los colorantes de fórmula (2) en donde R₆ es bencilo, alquilo C₆-C₈ o ciclohexilo.

Algunos de los colorantes de la fórmula (1) son conocidos, por ejemplo por la EP-A-714 954.

Son nuevos los compuestos de la fórmula



15 en donde

R₁ y R₂ son cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno o nitro,

20 R₃ y R₄ son cada uno independientemente alquilo C₁-C₄ no sustituido o alquilo C₁-C₄ sustituido por OH, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, CN o por fenilo,

X₁ y X₂ son cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo

25 C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o halógeno,

R₅ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R₆' es alquilo C₅-C₁₂; cicloalquilo C₅-C₈ o alquilo C₁-C₄ sustituido por fenilo;

30 o en donde R₅ y R₆ junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza forman un anillo de piperacina, que está sustituido, en el átomo de nitrógeno que no está enlazado al grupo fenilo, por alquilo C₅-C₈ o fenilo,

y X⁻ es un anión.

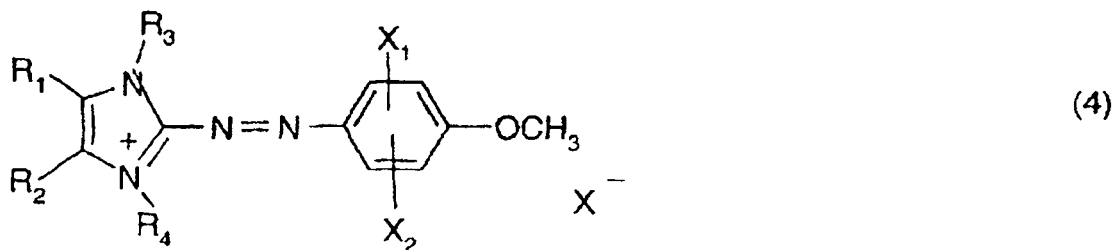
35 Con respecto a los sustituyentes son aplicables las preferencias indicadas antes, y con respecto a R₆' son aplicables las preferencias antes indicadas para R₆.

R₆' es especialmente de preferencia alquilo C₅-C₈, alquilo C₁-C₈ fenilo sustituido o cicloalquilo C₅-C₈.

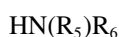
40 El invento se refiere también a los compuestos de fórmula (3).

Los colorantes de fórmula (1) pueden prepararse de conformidad con métodos de por sí conocidos (véase, por ejemplo, EP-A-714 954).

45 Los colorantes de fórmula (1) pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



60 con una amina de la fórmula



65 en donde los sustituyentes tienen las definiciones y significados preferidos antes indicados. Alternativamente es también posible utilizar como compuestos de fórmula (4) aquellos compuestos que, en lugar del grupo metoxi indicado, contienen halógeno, por ejemplo cloro, o alcoxilo C₂-C₄. Los compuestos de las fórmulas (4) y (5) son conocidos o pueden prepararse en forma de por sí conocida. Por ejemplo los compuestos de fórmula (4) pueden obtenerse diazoando 4-alcoxianilinas, acoplado el producto con un imidazol y luego llevando a cabo alquilación y cuaternización.

ES 2 269 481 T3

La reacción de un compuesto de fórmula (4) con una amina de fórmula (5) puede llevarse a cabo, por ejemplo, a una temperatura entre alrededor de 40 y 100°C, de preferencia entre 40 y 70°C, opcionalmente bajo presión y/o en una atmósfera de gas inerte, y en un disolvente inerte, por ejemplo en agua o especialmente alcoholes alifáticos, por ejemplo alcoholes C₁-C₈, tal como metanol, etanol o especialmente isopropanol. Es también posible llevar a cabo la reacción en disolventes polares apróticos, tal como dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo. En el caso de aminas que son líquidas bajo las condiciones de reacción es posible, si se desea, prescindir de un disolvente.

Los compuestos de fórmula (1) están presentes en las composiciones de conformidad con el invento de preferencia en una cantidad de 0,001% a 5%, especialmente de 0,01% a 1% basado en el total de la composición tintórea.

La diversidad de tonos y la solidez del color de los colorantes de fórmula (1) utilizados en conformidad con el invento puede aumentarse mediante la combinación con otros colorantes utilizados en el campo de las composiciones de tinción del cabello. Estos pueden combinarse muy fácilmente con colorantes de oxidación y con colorantes directos, siendo posible para estos últimos que sean de naturaleza catiónica o también sin carga. Solo en el caso de colorantes directos aniónicos se requiere un cierto grado de precaución, puesto que puede producirse posiblemente en la formulación precipitación.

En todas las composiciones de tinción es también posible para una pluralidad de diferentes sustancias tintóreas el empleo conjunto, asimismo, es posible el empleo conjunto una pluralidad de diferentes precursores tintóreos de oxidación del grupo del revelador y compuestos de acoplamiento, por ejemplo compuestos aromáticos que tengan un grupo amino primario o secundario, heterocíclicos conteniendo nitrógeno, compuestos hidroxil aromáticos o aminoácidos, como se describe, por ejemplo, en la patente alemana 197 17 224.5.

Los colorantes de fórmula (1) de conformidad con el invento producen tonos de color en la gama de amarillento-rojizo a azulado-rojo, y las propiedades de solidez son excelentes. Es de notar que su propiedad facultada de que un cabello que ya se ha teñido de color oscuro sea alterado todavía de forma notable en su tono. En adición los colorantes se distinguen por una buena estabilidad al almacenamiento a valores de pH alcalinos, por ejemplo pH 9,5.

Para la tinción del cabello se utiliza de preferencia colorantes de fórmula (1) en mezcla con uno o más de otros colorantes catiónicos, por ejemplo en mezclas que comprenden un colorante de fórmula (1) y por lo menos uno de los colorantes descritos en WO 95/01772. Por ejemplo puede utilizarse uno, dos, tres o aún más colorantes de WO 95/01772. Puede citarse como ejemplos de estos colorantes el colorante amarillo de conformidad con el ejemplo 1, el colorante rojo de conformidad con el ejemplo 4 y el colorante naranja de conformidad con el ejemplo 46 de WO 95/01772. Son especialmente apropiadas mezclas colorantes que comprenden un colorante de fórmula (1) y el colorante amarillo de conformidad con el ejemplo 1 y/o el colorante rojo de conformidad con el ejemplo 4 y/o el colorante naranja de conformidad con el ejemplo de la WO 95/01772.

En otra modalidad, para los fines de ulterior modificación de tonos de color las composiciones colorantes de conformidad con el invento comprenden, en adición a los colorantes de fórmula (1) de conformidad con el invento, colorantes directos usuales, por ejemplo del grupo de las nitránilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenazinas, fenotiacinas, metinas o los compuestos conocidos como Arianors, tal como, por ejemplo, los compuestos conocidos por los nombres internacionales o marcas HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Basic Yellow 9, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, Basic Red 2, Basic Violet 14, Basic Blue 3, Basic Blue 6, Basic Blue 7, Basic Blue 9, Basic Blue 12, Basic Blue 26, HC Blue 2, HC Blue 7, Basic Blue 9, Basic Blue 12, Basic Blue 26, HC Blue 2, HC Blue 7, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Brown 16 y Basic Brown 17, y también ácido picrámico, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, ácido 4-amino-2-nitrodi-fenilamin-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, clorhidrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxietilamino)-2-nitrobenceno y 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenceno.

También muy apropiado para combinación con los colorantes de conformidad con el invento son colorantes de nitroanilina y antraquinona cationizados, por ejemplo los descritos en las patentes siguientes: US-5 298 029, especialmente en la columna 2, o línea 33 de la columna 5, línea 38; US-5 360 930, especialmente en la columna 2, línea 38 a columna 5, línea 49; US-5 169 403, especialmente en la columna 2, línea 30 a columna 5, línea 38; US-5 256 823, especialmente en la columna 4, línea 23 a columna 5, línea 15; US-5 135 543, especialmente en la columna 4, línea 24 a columna 5, línea 16; EP-A-818 193, especialmente en la página 2, línea 40 a página 3, línea 26; US-5 486 629, especialmente en la columna 2, línea 34 a columna 5, línea 29; y EP-A-758 547, especialmente en la página 7, línea 48 a página 8, línea 19.

Son asimismo muy apropiados para combinación también los colorantes azo catiónicos, por ejemplo de conformidad con GB-A-2 319 776, así como los colorantes de oxazina descritos en DE-A-299 12 327 y sus mezclas con los otros colorantes directos citados aquí.

Las composiciones del invento de conformidad con este invento contienen los colorantes de preferencia en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, basado en el total de la composición colorante.

En adición las composiciones colorantes de conformidad con el invento pueden comprender también colorantes que se encuentran en estado natural, tal como, por ejemplo, gena rojo, gena neutro, negro de gena, flor de camomila, madera de sándalo, té negro, corteza de frangula Rhamnus, salvia, madera de campeche, raíz de madder, catechu, sedre

ES 2 269 481 T3

y raíz de alkanet. Estos métodos colorantes se describen, por ejemplo, en la EP-A-404 868, especialmente página 3, línea 55 a página 4, línea 9.

Con respecto de otros componentes colorantes usuales se hace referencia expresamente a la serie "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basilea, 1986, Vol. 7. Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, páginas 248-250 (colorantes directos), y capítulo 8, páginas 264-267 (colorantes de oxidación), y a "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por The European Commission, obtenible en disquette del Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

No es necesario que los precursores de colorantes de oxidación, estén presentes, o que cada uno de los colorantes sean compuestos simples, sino que en vez pueden estar presentes en adición en las composiciones tintóreas de conformidad con el invento, en cantidades menores, otros componentes predeterminados por los procesos de preparación para los colorantes individuales, con la condición que estos componentes no tengan un efecto adverso sobre el resultado tintóreo o no precisen ser excluidos por otros motivos, por ejemplo por motivos toxicológicos.

Los colorantes de la fórmula (1) de conformidad con el invento pueden también utilizarse fácilmente en combinación con otros colorantes y/o coadyuvantes utilizados en la coloración del cabello, por ejemplo con

- agentes de oxidación para obtener coloración iluminada como se describe en WO 97/20545, especialmente en la página 9, líneas 5 a 9,
- agentes de oxidación en forma de solución de fijación de ondulado permanente, como se describe en la DE-A-19 713 698, especialmente página 4, líneas 52 a 55, o EP-A-1 062 940, especialmente página 6, líneas 41 a 47, (y en la equivalente WO 99/40895).
- composiciones de tinción de oxidación, como se describe en la EP-A-850-636, especialmente página 5, línea 41 a página 7, línea 52, EP-A-850 637, especialmente página 6, línea 50 a página 8, línea 44, EP-A-850 638, especialmente página 7, línea 20 a página 9, línea 26, y EP-A-852 135, especialmente página 4, línea 54 a página 6, línea 53,
- composiciones de tinción de oxidación con acopladores catiónicos, como se describe en WO 99/48856, especialmente página 9, línea 16 a página 13, línea 8, y WO 99/48875, especialmente página 11, línea 20 a página 12, línea 13,
- colorantes de oxidación en presencia de enzima oxidorreductasa, como se describe en WO 99/17730, especialmente página 4, línea 11 a página 13, línea 28, y WO 99/36034, especialmente páginas 3 a 15,
- colorantes de oxidación autooxidables, como se describe en WO 99/20234 especialmente página 26, línea 16 a página 28, línea 15, o
- derivados de nitrobenzoceno, como se describe en WO 99/20235, especialmente página 26, línea 7 a página 30, línea 15,
- polioles o poliéteres, como se describe en EP-A-962219, especialmente página 27, líneas 14 a 38,
- polímeros de espesamiento, como se describe en EP-A-970684. especialmente página 48, línea 16 a página 51, línea 4,
- polímeros conteniendo azúcar, como se describe en EP-A-970 687, especialmente página 28, línea 17 a página 29, línea 23,
- sales de amonio cuaternario, como se describe en WO 00/10517, especialmente página 44, línea 16 a página 46, línea 23,
- tensoactivos aniónicos, como se describe en WO 00/10518, especialmente página 45, línea 11 a página 48, línea 3,
- tensoactivos aniónicos, como se describe en WO 00/10519, especialmente página 45, línea 11 a página 50, línea 12, o
- siliconas, como se describe en WO 00/12057, especialmente página 45, línea 9 a página 55, línea 2.

Las composiciones colorantes, de conformidad con el invento producen tinciones intensas aún a temperaturas fisiológicamente tolerables o inferiores a 45°C. Son por tanto apropiadas especialmente para la tinción de cabello humano. Para uso en cabello humano las composiciones de tinción pueden incorporarse usualmente en un vehículo cosmético acuoso. Vehículos cosméticos acuosos apropiados incluyen, por ejemplo, cremas, emulsiones, geles y también soluciones espumantes conteniendo tensoactivos, por ejemplo champús u otros preparados, que son apropiados para uso sobre

ES 2 269 481 T3

5 fibras conteniendo queratina. Estas formas de empleo se describen con detalle en Research Disclosure 42448 (Agosto 1999). De ser necesario es también posible incorporar las composiciones colorantes en vehículos anhidros, como se describe, por ejemplo, en US-3 369 970, especialmente columna 1, línea 70 a columna 3, línea 55. Las composiciones colorantes de conformidad con el invento son también excelentemente apropiadas para el método de tinción descrito en DE-A-3 829 870 utilizando un peine tintóreo o un cepillo de tinción.

10 Las composiciones colorantes de conformidad con el invento pueden comprender además cualquier ingrediente activo, aditivo o coadyuvante conocido para estos preparados. Las composiciones tintóreas en muchos casos comprenden por lo menos un tensoactivo, siendo apropiado en principio tensoactivos aniónicos y también zwitteriónicos, anfóliticos, no iónicos y catiónicos. Sin embargo, en muchos casos se ha demostrado ventajoso seleccionar los tensoactivos de tensoactivos aniónicos, zwitteriónicos y no iónicos.

15 Tensoactivos aniónicos apropiados para empleo en la preparaciones de conformidad con el invento incluyen cualquier sustancias tensoactiva aniónica que sea apropiada para uso sobre el cuerpo humano. Una sustancia de esta índole se caracteriza por un grupo aniónico que imparte solubilidad en agua, por ejemplo un carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipofílico que tiene aproximadamente de 10 a 22 átomos de carbono. En adición pueden estar presentes en la molécula grupos de éter glicólicos y poliglicólicos, éster, éter y grupos amida y también grupos hidroxilo. A continuación se exponen ejemplos de tensoactivos aniónicos apropiados, cada uno en forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales mono-, di- o tri-alcanoilamónicas que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:

- ácidos grasos lineales que tienen de 10 a 22 átomos de carbono (jabones),

25 - ácidos de éter carboxílicos de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, en donde R es un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 22 átomos de carbono y $x = 0$ o de 1 a 16,

- sarcósidos de acilo que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,

30 - acilauridas que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,

- acil isotionatos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo.

35 - mono- y di-alquil éstereas del ácido sulfosuccínico que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y monoalquilpolioxiéteres de ácido sulfosuccínico que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y de 1 a 6 grupos oxietilo,

- alcansulfonatos lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,

40 - α -olefin sulfonatos lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,

- metil ésteres del ácido α -sulfo graso que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,

45 - alquil sulfatos y alquil poliglicol éter sulfatos de la fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, en donde R' es de preferencia un grupo alquilo lineal que tiene de 10 a 18 átomos de carbono y $x' = 0$ o de 1 a 12,

- mezclas de hidroxisulfonatos tensoactivos de conformidad con DE-A-3 725 030,

- hidroxialquilpolietileno y/o hidroxialquilenpropileno glicol éteres sulfatados de conformidad con DE-A-3 723 354,

50 - sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen de 12 a 24 átomos de carbono y de 1 a 6 dobles enlaces de conformidad con DE-A-3 926 344,

55 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que son productos de adición de aproximadamente de 2 a 15 moléculas de óxido de etileno y/u óxido de propileno con alcoholes grasos con 8 a 22 átomos de carbono.

60 Tensoactivos aniónicos preferidos son alquil sulfatos, alquil poliglicol éter sulfatos y ácidos de éter carboxílicos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo y hasta 12 grupos de glicol éter en la molécula, y también especialmente sales de ácidos C_8-C_{22} carboxílicos saturados y especialmente insaturados, tal como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isosteárico y ácido palmítico.

65 El término "tensoactivos zwitteriónicos" denota compuestos tensoactivos que comportan por lo menos un grupo de amonio cuaternario y por lo menos un grupo $-COO^{(-)}$ o $SO^{(-)3}$ en la molécula. Tensoactivos Zwitteriónicos que son especialmente apropiados son las llamadas betainas, tal como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinas de NB-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiéter imidazolininas que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilo. Un tensoactivo zwitteriónico preferido es el derivado amídico de ácido graso conocido con el nombre CTFA cocamidopropil betaina.

ES 2 269 481 T3

Por tensoactivos anfólicos han de entenderse que significan compuestos tensoactivos que, en adición a un grupo C₈-C₁₈-alquilo o -acilo, contienen por lo menos un grupo amino libre y por lo menos un grupo -COOH o -SO₃H en la molécula y son aptos para formar sales internas. Ejemplos de tensoactivos anfólicos incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamido-
5 dopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, cada uno con aproximadamente 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Tensoactivos anfólicos a los que se da especial preferencia son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato y acilsarcosina C₁₂-C₁₈.

Tensoactivos no iónicos contienen como el grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo poliol, un grupo de polialquilen glicol éter o una combinación de grupos de poliol y poliglicol éter.
10

Estos compuestos son, por ejemplo:

15 productos de adición de 2 a 30 mol de óxido de etileno y/o de 0 a 5 mol de óxido de propileno con alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono y con alquilfenoles que tienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo.

- 20 - mono- y di-ésteres de ácido graso C₁₂-C₂₂ de productos de adición de 1 a 30 mol de óxido de etileno con glicerol,
- C₈-C₂₂alquil-mono- y -oligo-glicósido y sus análogos etoxilados,
- productos de adición de 5 a 60 mol de óxido de etileno con aceite de ricino y aceite de ricino hidrogenado,
- 25 - productos de adición de óxido de etileno con ésteres de ácido graso de sorbitan,
- productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácido graso.

Ejemplos de tensoactivos catiónicos que pueden utilizarse en las composiciones del tratamiento del cabello de conformidad con el invento son especialmente compuestos de amonio cuaternarios. Se da preferencia a haluros de amonio, tal como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de distearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio. Otros tensoactivos catiónicos que pueden utilizarse de conformidad con el invento son hidrolizados proteínicos cuaternizados.
30

35 También apropiados de conformidad con el invento son los aceites de silicona catiónicos, tal como, por ejemplo, los productos que se encuentran en el comercio Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsilomodimeticona estabilizada), emulsión Dow Corning 929 (que comprende una silicona hidroxilamino modificada, que se define también como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-550677 (fabricante: Wacker) y también Abil^R-
40 Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos dicuaternarios, quaternium-80).

Las alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido grasos, tal como estearilamidopropildimetilamina obtenibles bajo el nombre Tego Amid^R 18, se distinguen no solo por una buena actividad acondicionante sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.
45

Compuestos de éster cuaternarios, llamados "esterquats", gal como los metosulfatos de metil hidroxialquildialcoxilalquilamonio comercializados bajo la marca Stepantex^R, son también muy fácilmente biodegradables.

Un ejemplo de un derivado de azúcar cuaternario que puede utilizarse como tensoactivo catiónico es el producto comercial Glucquat^R 100, de conformidad con la nomenclatura CTFA un "cloruro de lauril metil glucet-10-hidroxi-
50 proipildimonio".

Los compuestos conteniendo grupo alquilo utilizados como tensoactivos pueden ser sustancias simples, pero el empleo como materiales de partida de materiales crudos naturales de origen vegetal o animal se prefiere generalmente en la preparación de estas sustancias, con el resultado de que las mezclas de sustancias obtenidas tienen diferentes longitudes de cadena de alquilo de conformidad con el material partida particular utilizado.
55

Los tensoactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno con alcoholes grasos o derivados de estos productos de adición pueden ser productos que tengan una distribución homóloga "normal" o productos con una distribución homóloga restringida. Por distribución homóloga "normal" ha de entenderse mezclas de homólogos obtenidas en la reacción de alcohol graso y óxido de alquilen utilizando metales alcalinos, hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino como catalizadores. Por otra parte se obtienen distribuciones homólogas restringidos cuando, por ejemplo, se utiliza como catalizadores hidrotalcitas, sales de metal alcalino de ácidos de éter carboxílicos, óxidos de metal alcalino, hidróxidos o alcoholatos. El empleo de productos que tienen distribución
65 homóloga restringida pueden ser preferidos.

Ejemplos de otros ingredientes activos, coadyuvantes y aditivos son como sigue:

ES 2 269 481 T3

- polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/vinil acrilato, copolímeros de polivinil-pirrolidona y vinilpirrolidona/vinil/acetato y polisiloxanos,

5 - polímeros catiónicos, tal como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, como se encuentra en el comercio bajo la marca Merquat^R 280 y cuyo empleo en la tinción del cabello se describe, por ejemplo, en DE-A-4 421 031, especialmente página 2, líneas 20 a 49, o EP-A-953 334, especialmente página 27, línea 17 a página 30, línea 11, copolímeros de cloruro de acrilamida/dimetildialilamonio, copolímeros de dimetilaminoetil metacrilato/vinilpirrolidona dietil-sulfato-cuaternizados, copolímeros de metacloruro de vinilpirrolidona/imidazolínio,

10 - alcohol polivinílico cuaternizado,

15 - polímeros zwitteriónicos y anfotéricos, tal como, por ejemplo, cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio/copolímeros de acrilato y copolímeros de octilamida/metil metacrilato/terbutilaminoetilmetacrilato/2-hidroxiopropil metacrilato,

20 - polímeros aniónicos, tal como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros de vinil acetato/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, copolímeros de vinil acetato/butil maleato/isobornil acrilato, copolímeros de metil vinil éter/anhídrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/etil acrilato/N-ter-butil acrilamida,

25 - espesantes, tal como agar, goma de guar, alginatos, goma de xantano, goma arábica, goma de karaya, harina de semilla de acacia, gomas de linaza, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo metil celulosa, hidroxialquil celulosa, hidroxietil etilcelulosa y carboximetil celulosa, fracciones de almidón y derivados, tal como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas, por ejemplo bentonita o hidrocoloides totalmente sintéticos tal como, por ejemplo alcohol polivinílico,

30 - agentes estructurantes, tal como glucosa y ácido maleico,

35 - compuestos de acondicionamiento del cabello, tal como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo, y cefalinas, aceites de silicona, y también compuestos de acondicionamiento, por ejemplo tal como los descritos en DE-A-19 729 080, especialmente página 2, líneas 20 a 49, EP-A-834 303, especialmente página 2, línea 18 a página 3, línea < 2, o EP-A-312 343, especialmente página 2, línea 59 a página 3, línea 11,

40 - hidrolizados proteínicos, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína de leche, proteína de soja e hidrolizados de proteína de trigo, sus productos de condensación con ácidos grasos y también hidrolizados proteínicos cuaternizados, y fosfolípidos, como cerámica,

45 - aceites esenciales, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas, solubilizantes, tal como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y dietilenglicol,

- ingredientes activos anti-caspa, tal como pirocetonas, olaminas y Omadina de zinc,

50 - sustancias adicionales para ajustar el valor pH,

- ingredientes activos tales como pantenol, ácido pantoténico, alantoina, ácidos pirrolidoncarboxílicos y sus sales, extractos de plantas y vitaminas,

55 - colesterol,

- estabilizadores de luz y absorbedores de UV, como se describe, por ejemplo, en EP-A-819 422, especialmente página 4, líneas 34 a 37, y WO-A-01/36396, especialmente los compuestos de las páginas 4 y 5,

60 - reguladores de consistencia, tal como ésteres de azúcar, poliol ésteres o poliol alquil éteres,

- grasas y ceras, tal como espermaceti, cera de abeja, cera montan, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácido graso,

65 - alcanolamidas de ácido graso,

- polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50 000, por ejemplo tales como los descritos en EP-A-801 942, especialmente página 3, líneas 44 a 55,

- agentes acomplejantes, tal como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,

- sustancias intumescentes y de penetración, tal como polioles y poliol éteres, como se expone extensivamente, por ejemplo, en EP-A-962 219, especialmente página 27, líneas 18 a 38, por ejemplo glicerol, propilenglicol, propilengli-

ES 2 269 481 T3

col monoetil éter, butil glicol, alcohol bencílico, carbonatos, hidrogencarbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol,

- opacificantes, tal como látex,

- agentes perleizantes, tal como etilen glicol mono- y di-estearato,

- propulsores, tal como mezclas de propano-butano, N₂O, éter dimetílico, CO₂ y aire, y también

- antioxidantes.

Los constituyentes del vehículo acuoso se utilizan en la preparación de las composiciones tintóreas de conformidad con el invento en las cantidades usuales para dicha finalidad; por ejemplo se utilizan emulgentes en concentraciones de 0,5 a 30% en peso y espesantes en concentraciones de 0,1 a 25% en peso del total de la composición tintórea.

El valor pH de los preparados tintóreos listos para el uso es usualmente de 2 a 11, de preferencia de 5 a 10.

Para la tinción de fibras que contienen queratina, especialmente para teñir cabello humano, las composiciones tintóreas se aplican usualmente al cabello en una cantidad de 50 a 100 g en forma de una mezcla con el vehículo cosmético acuoso, se dejan sobre el cabello durante aproximadamente 30 minutos y luego se enjuagan o lavan con un champú del comercio.

Los compuestos utilizados de conformidad con el invento y, cuando se utilizan, los precursores de colorante de oxidación, pueden aplicarse a las fibras conteniendo queratina de forma simultánea o en sucesión, no siendo importante del orden con que se aplican.

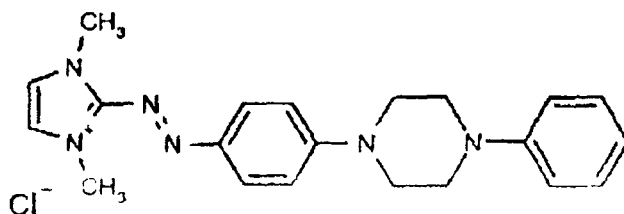
Los compuestos utilizados de conformidad con el invento y, cuando se utilizan, los precursores de colorantes de oxidación de las composiciones de conformidad con el invento pueden almacenarse por separado conjuntamente, en un preparado líquido o pastoso (acuoso o no acuoso) o en forma de un polvo seco. Cuando los componentes se almacenan conjuntamente en un preparado líquido, el preparado debe ser sustancialmente anhidro con el fin de reducir la reacción de los componentes. Cuando estos se almacenan por separado los componentes reactivos se mezclan íntimamente entre sí solo inmediatamente antes del uso. En el caso de almacenamiento en seco, antes de uso se adiciona usualmente una cantidad definida de agua caliente (de 50 a 80°C) y se prepara una mezcla homogénea.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento sin limitarlo.

A menos que se indique de otro modo las partes y porcentajes se refieren al peso.

Ejemplo 1 de aplicación

Una solución fuertemente alcalina al 10% de un tensoactivo no iónico (Plantaren 2000, Henkel) se ajusta a pH 9,5 utilizando ácido cítrico. 0,1% del colorante de fórmula



se disuelve y un filamento de cabello humano, aclarado, se trata con la solución colorante a temperatura ambiente. Después de solo un corto periodo de tiempo se ha teñido el filamento a un tono rojo, que es todavía muy intenso aún después de diez lavados con champú. El colorante tiene también una fuerte afinidad para el cabello no dañado. En este caso, también, es muy buena la solidez al lavado.

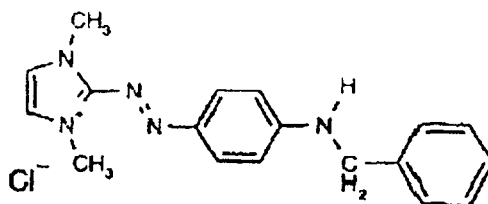
ES 2 269 481 T3

Ejemplo 2 de aplicación

Se aplica durante 20 minutos una solución al 0,1% del colorante de conformidad con el invento de fórmula

5

10



15

en una base de tensoactivo constituida por cocoamfoglucinato al 10% y agua al 90% a un filamento cada uno de cabello humano blanco aclarado y sin aclarar ("Italian white virgin" IMHAIR Ltd.), enjuagado y lavado con champú una vez. Se obtienen tinciones escarlata vibrante muy intensas de tono idéntico en ambas calidades de cabello. Sorprendentemente tanto la consistencia del color como la solidez al lavado con excelentes y muy similares para ambas calidades de cabello, lo que manifiesta la buena capacidad de igualación de este producto.

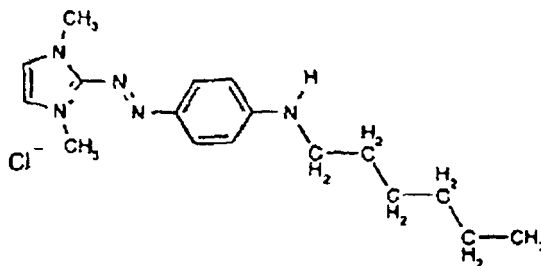
20

Ejemplo 3 de aplicación

Una emulsión colorante, conteniendo 0,1% del colorante de conformidad con el invento de fórmula

25

30



35

3,5% de cetearil alcohol

40

1,0% de cetareth 80

0,5% de gliceril mono-di-estearato

3,0% de estearamida DEA

45

1,0% de estearamfopropil sulfonato

0,5% de polyquaternium-6 y

50

agua hasta el 100%

se aplica durante 30 minutos, a temperatura ambiente, a cabello humano aclarado, se enjuaga y se lava con champú una vez. El resultado de una tinción roja vibrante muy atractiva que tiene buena solidez al lavado. Se obtiene una tinción roja muy interesante sobre cabello humano no dañado.

55

Ejemplo 4 de aplicación

El ejemplo 4 ilustra un método para "iluminar" tinciones como se describe también en WO 97/20545.

60

Se prepara la solución colorante siguiente:

1 g del colorante de conformidad con el invento del ejemplo 3

10 g del colorante de conformidad con el invento del ejemplo 3

65

10 g de una solución amoniacal al 20%

agua hasta 100 g.

ES 2 269 481 T3

La solución se combina con el mismo peso de una solución de peróxido de hidrógeno al 6% y se aplica la mezcla inmediatamente a un filamento de cabello europeo natural rubio oscuro. Después de 5 minutos la hebra de cabello se lava y se seca.

5 La melamina naturalmente presente se lixivia con el peróxido de hidrógeno, mientras que el colorante de conformidad con el invento casi no se afecta. Se entenderá que esto puede obtenerse también utilizando un proceso de dos etapas, pero una de las ventajas importantes de los colorantes de conformidad con el invento es que, debido a su extraordinaria estabilidad del pH las dos etapas pueden llevarse a cabo de modo simultáneo, lo que no es posible con la mayoría de colorantes directos. Se obtienen resultados similares si se utiliza un colorante de conformidad con el ejemplo de aplicación 1 o 2.

Ejemplo 5 de aplicación

15 Se prepara una formulación colorante a partir de

0,1 g del colorante de conformidad con el invento del ejemplo 2

1,0 g de carboximetil cleuosa ("Blanose 7 M", Societe AQUALON)

20

10 g de etanol y

agua hasta 100 g.

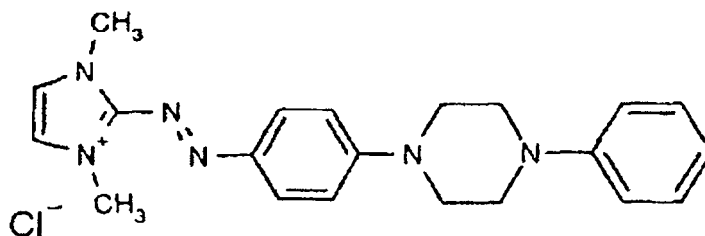
25 Se ajusta el pH de la solución hasta 9 utilizando 2-amino-2-metil-1-propanol.

La solución se aplica durante 30 minutos a filamentos de cabello humano gris cuyo 90% es blanco. Se obtiene una tinción roja intensa muy brillante.

30 Se obtienen resultados similares si se utiliza un colorante del ejemplo de aplicación 1 o 3.

Preparación del ejemplo 1

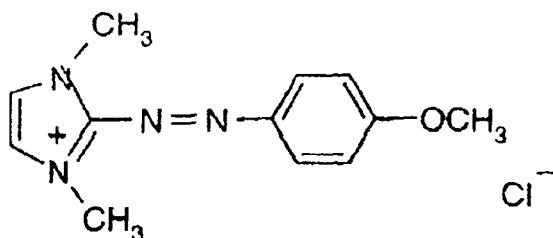
35



45

53,2 g del educto de la fórmula

50



(101)

55

60 se suspende en 40 g de 2-propanol a temperatura ambiente. Luego se eleva la temperatura hasta 45-50°C y se adicionan 40 g de N-fenilpiperacina. Se agita la mezcla durante 30 horas. Luego se diluye la masa reaccional con 140 g de metil-etil-cetona, se enfría hasta temperatura ambiente, cuando se produce la cristalización. Se separa por filtración la suspensión cristalina, se lava dos veces con 20 g de metil-etil-cetona y se seca en secador de vacío para dar 63 g de polvo oscuro.

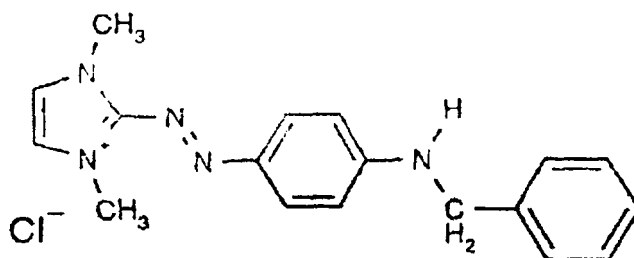
65

ES 2 269 481 T3

Preparación del ejemplo 2

5

10



15

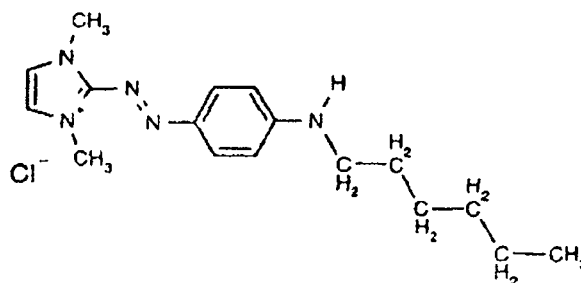
Se suspenden 60,6 g del educto de fórmula (101) en 43 g de 2-propanol a temperatura ambiente. Luego se eleva la temperatura hasta 45-50°C y se adicionan 30,3 g de bencil amina. Se agita la mezcla durante 20 horas para el completado de la reacción. Luego se diluye la masa de reacción en 0,5 horas con 140 g de metil-etil-cetona, se enfría durante 3 horas hasta temperatura ambiente, cuando se produce la cristalización. Se separa la suspensión cristalina mediante filtración, se lava dos veces con 20 g de metil-etil-cetona, luego con 20 g de 2-propanol y se seca bajo vacío, lo que da 53 g de un polvo oscuro.

20

Preparación del ejemplo 3

25

30



35

Se suspenden 60 g del educto de fórmula (101) en 45 g de 2-propanol. Luego se eleva la temperatura hasta 45-50°C y se adicionan 20 g de n-hexilamina. Se agita la mezcla durante 17 horas. Luego se diluye la masa reaccional con 140 g de metil-etil-cetona, se enfría durante 3 horas hasta temperatura ambiente, cuando se produce la cristalización. Se separa la suspensión cristalina mediante filtración, se lava dos veces con 20 g de metil-etil-cetona y se seca en vacío para obtener unos 50 g de un polvo oscuro.

40

45

50

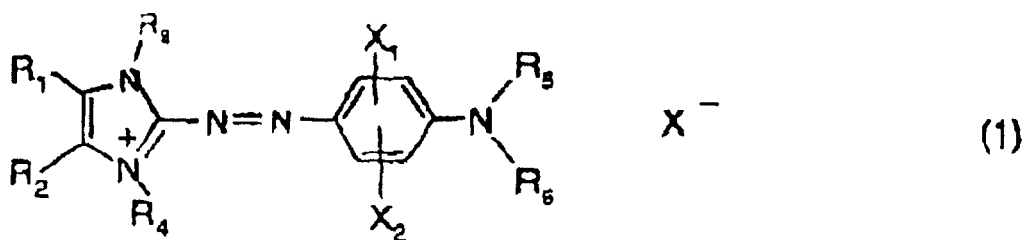
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para teñir fibras conteniendo queratina que comprende utilizar un colorante de fórmula



15 en donde

R₁ y R₂ son cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno o nitro, R₃ y R₄ son cada uno independientemente alquilo C₁-C₄ no sustituido o alquilo

20 C₁-C₄ sustituido por OH, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, CN o por fenilo,

X₁ y X₂ son cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo

25 C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o halógeno,

R₅ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

30 R₆ es alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₅-C₈ cada uno no sustituido o sustituido por OH, alcoxilo C₁-C₄ halógeno, CN o fenilo, o R₆ es alquilo C₁-C₄ sustituido por fenilo o por cicloalquilo C₅-C₈,

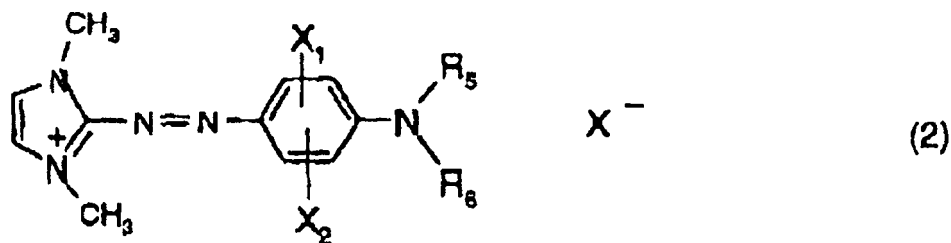
35 o en donde R₅ y R₆ junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza forman un anillo de piperacina, que está sustituido, en el átomo de nitrógeno que no está enlazado al grupo fenilo, por alquilo C₅-C₈ o fenilo, o que está cuaternizado en dicho átomo de nitrógeno por dos grupos de esta índole, estando los radicales de alquilo C₁-C₈ y fenilo citados como sustituyentes en el átomo de nitrógeno del anillo de piperacina no sustituidos o sustituidos por OH, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, CN o fenilo, y en donde X⁻ es un anión.

2. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, que comprende utilizar un colorante de fórmula (1) en donde cada uno de R₁ y R₂ es metilo o especialmente hidrógeno.

3. Un método, de conformidad con la reivindicación 1 o reivindicación 2, que comprende utilizar un colorante de la fórmula (1) en donde cada uno de R₂ y R₄ es etilo, hidroxietilo o metilo.

4. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende utilizar un colorante de la fórmula (1) en donde cada uno de X₁ y X₂ es metoxilo, metilo, hidrógeno o cloro.

5. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, que comprende utilizar un colorante de fórmula



en donde

60 X₁ y X₂ son cada uno independientemente hidrógeno, metilo o metoxilo,

R₅ es hidrógeno,

65 R₆ es bencilo, alquilo C₆-C₈ o ciclohexilo,

o en donde R₅ y R₆ junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza forman un anillo de piperacina, que está sustituido, en el átomo de nitrógeno que no está enlazado al anillo de fenilo, por alquilo C₁-C₄ o fenilo, y

ES 2 269 481 T3

X^- es un anión.

6. Un método, de conformidad con la reivindicación 5, en donde R_6 es bencilo, alquilo C_6-C_8 o ciclohexilo.

5 7. Un método, de conformidad con la reivindicación 6, en donde R_6 es bencilo.

8. Un método, de conformidad con la reivindicación 6, en donde R_6 es alquilo C_6-C_8 .

10 9. Un método, de conformidad con la reivindicación 6, en donde R_6 es ciclohexilo.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65