

20



343244

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: UNILEVER N.V.

Residencia: Museumpark 1, ROTTERDAM, HOLANDA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO DE TINCION DE UN  
MATERIAL QUERATINOSO".

Prioridad: de la solicitud de patente británica  
No. 33339/66 del 25 de Julio 1.966.

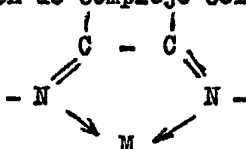
-----

IG.



Este invento se refiere a un procedimiento de tinción y composición al respecto, más particularmente para la tinción de material queratinoso.

5 En la solicitud asimismo pendiente 316.084 se describe un procedimiento para la tinción de material queratinoso en el cual éste se tiñe por medio de un catión de complejo que contiene la agrupación cromofórica consistente en un anillo de cinco elementos contentivo de un átomo metálico de transición, dos átomos de carbono contiguos entre sí, dos átomos de nitrógeno y enlaces dobles conjugados, estando ligados los dos átomos de nitrógeno al átomo de metal. Así pues el catión de complejo coloreado contiene la agrupación



15 en la cual M es un metal de transición.

Se ha comprobado que un grupo ventajoso de cationes de complejo para tinción de material queratinoso dentro de la clase de cationes definidos en la solicitud asimismo pendiente citada más arriba son los formados entre iones de cobalto y los enlaces que contienen la agrupación



20 en la cual N<sup>1</sup> y C<sup>1</sup> forman parte de un anillo heterocíclico (por ejemplo un anillo de piridina o quinolina). Se ha comprobado que este grupo de cationes de complejo muestra una estabilidad alcalina excepcionalmente buena. Las soluciones alcalinas de estos cationes de complejo pueden mantenerse durante periodos relativamente largos y no necesitan formarse por tanto justamente antes de ser utilizadas.

25 Los enlaces que contienen la citada agrupación pueden poseer la fórmula general:



30

343244

20 JUL 1954



5 en la cual  $N^1$  y  $C^1$  forman parte de un anillo heterocíclico;  $R^1$  es hidrógeno, un grupo alquilo que contiene por ejemplo 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo un grupo metilo, etilo o terco-butilo), un grupo alquil fenilo en el cual el constituyente alquilo contiene con preferencia 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo fenilo;  $R^2$  es un grupo amino;  $R^3$  es hidrógeno; o  $R^2$  y  $R^3$  junto con los átomos intermedios de carbono y nitrógeno forman un anillo heterocíclico (por ejemplo un anillo piridina, quinolina o quinoxalina). En los casos en que el grupo  $R^1$  consiste en o comprende un grupo fenilo, 10 éste puede contener sustituyentes, por ejemplo grupos nitro, amino, halo, hidroxil, ciano, alcoxi o alquilo (que contengan con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono). Sustituyentes como los que acaban de mencionarse pueden asimismo hallarse presentes en el anillo heterocíclico que comprende  $N^1$  y  $C^1$  o en el anillo heterocíclico que 15 puede formarse comprendiendo los grupos  $R^2$  y  $R^3$ .

En la siguiente Tabla se dan a conocer a título de ejemplo diversos enlaces que pueden formar los cationes de complejo alcalino-estable utilizados en el procedimiento de este invento. Los colores de los iones de complejo bis que se producen mediante reacción de estos enlaces con iones de cobalto (II) también se facilitan. Las fórmulas de varios de estos enlaces se indican en el diseño de fórmulas que se acompaña.

TABLA

<u>Enlace</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Color</u>
25 2,4-di(2-piridil)-3,4-diaza-2-buteno	I	rojo
Como el enlace de fórmula I pero reemplazando el grupo metilo por los grupos que se indican a continuación:		
fenilo	-	vino de Borgoña
4-nitro fenilo	-	rojo-pardo subido
30 4-amino fenilo	-	marrón claro

343244

20 JUL



TABLA (cont.)

	<u>Enlace</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Color</u>
	3-nitro fenilo	-	rojo-pardo pálido
	4-cloro-fenilo	-	vino de Borgoña
5	butilo terciario	-	rojo
	bencilo	-	rojo
	1-(6-metil-2-piridil)-3-(2-piridil)-2,3-diaza-1-propeno	II	rojo
10	1-(4-nitro-fenil)-1-(2-piridil)-3-(5-nitro-2-piridil)-2,3-diaza-1-propeno	III	vino de Borgoña
	4-(2-piridil)-2-(2-quinolil)-3,4-diaza-2-buteno	IV	lila
	Como el enlace de Fórmula IV pero reemplazando el grupo metilo por los grupos que se indican a continuación:		
15	hidrógeno	-	lila (menos azul)
	fenilo	-	lila
	4-(4-fenil-2-piridil)-2-(2-quinolil)-3,4-diaza-2-buteno	V	violeta pálido
	1,3-di(2-quinolil)-2,3-diaza-1-propeno	VI	lila
20	5-imino-2-(2-piridil)-3,4,6-triaza-2-hexeno	VII	amarillo
	Como el enlace de Fórmula VII pero reemplazando el grupo metilo por los grupos que se indican a continuación:		
	hidrógeno	-	amarillo brillante
	fenilo	-	amarillo naranja
25	3-nitro fenilo	-	amarillo pálido
	4-nitro fenil	-	amarillo pálido
	5-imino-2-(2-quinolil)-3,4,6-triaza-2-hexeno	VIII	amarillo
30	Como el enlace de Fórmula VIII pero reemplazando el grupo metilo por hidrógeno	-	naranja

343244



TABLA (Cont.)

<u>Enlace</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Color</u>
2-(2-piridil)-4-(2-quinoxalil)-3,4-diaza-2-buteno	IX	vino de Borgoña
5 Como el enlace de Formula IX pero reemplazando el grupo metilo por los grupos que se indican a continuación:		
hidrógeno	-	vino de Borgoña
4-amino-fenilo	-	violeta

10 Los enlaces citados pueden prepararse por métodos conocidos, por ejemplo calentando a reflujo una mezcla del aldehído o cetona apropiadas y un ligero exceso estequiométrico del derivado de hidrazina apropiado durante un corto tiempo en un disolvente apropiado, por ejemplo alcohol etílico o dimetil formamida. A continuación se añade una solución acuosa de la cantidad necesaria de una sal de cobalto(II) con preferencia nitrato de cobalto(II) al medio de reacción para formar el catión de complejo bis.

20 La sal de complejo puede obtenerse en una forma más pura separando en primer lugar el enlace del medio de reacción, y formando después una solución alcohólica del enlace y mezclando éste con una solución acuosa de una sal de cobalto.

25 El material queratinoso puede colorearse con estos cationes de complejo por los diversos métodos descritos en la solicitud asimismo pendiente mencionada. En vista de la buena estabilidad alcalina de estos cationes de complejo, resultan particularmente apropiados para ser aplicados a un material queratinoso a partir de soluciones acuosas con un valor pH de 8 a 12 o incluso más elevado. En particular pueden aplicarse al cabello humano a partir de soluciones con un valor pH aproximado de 10 a 11.

30 El presente invento se refiere también a composiciones apropiadas para la tinción de materiales queratinosos, en particular



343244

el cabello, comprendiendo las composiciones una solución acuosa alcalina de los citados cationes de complejo alcalino-estable contentivos de cobalto y un agente activo de superficie y/o un agente de espesamiento.

5

El agente activo de superficie puede ser un activador anfotérico o no iónico. Los ejemplos de activadores de superficie anfotéricos comprenden los que se venden bajo el nombre comercial de "Miranol". Los ejemplos de activadores de superficie no iónicos son alcanolamidas de ácido graso, óxido de alquileno (óxido de etileno u óxido de propileno) condensados de una base hidrofóbica tal como un alcohol graso de cadena larga, un alquil fenol o una alcanolamida de ácido graso, y amino óxidos, por ejemplo bis-(2-hidroxi-  
10 etil)-alquil amino óxido donde el grupo alquilo es laurilo o miristilo. La cantidad de agente activo de superficie puede variar en  
15 amplios límites, por ejemplo desde 0,25 a 15% en peso de la composición.

15

El agente espesante puede escogerse de los comúnmente utilizados en preparaciones de tinción aunque por supuesto debe tratarse de uno que sea compatible con los cationes de complejo. Ejemplos de agentes espesantes no iónicos apropiados son agentes espesantes  
20 celulósicos, por ejemplo hidroxietil e hidroxipropil celulosa y éteres de celulosa y condensados de óxido de etileno de alcoholes cetílico y estearílico. La cantidad de agente espesante puede variar en amplios límites, por ejemplo desde 0,1 a 10% en peso de la composición.  
25

25

La composición contiene de ordinario al menos 0,1% en peso de la sal de complejo de cobalto o mezcla de sales. La verdadera cantidad utilizada dependerá no obstante del efecto de colorido deseado.  
30

30

La composición, si es necesario, puede diluirse en agua

343244

20 JU



antes de ser utilizada.

Se ha descubierto también que los citados cationes de complejo contentivos de cobalto poseen una estabilidad relativamente buena al peróxido de hidrógeno. Esta propiedad los hace apropiados para ser utilizados en productos aclaradores de cabello. Tales productos se forman mezclando justamente antes de ser usados una solución de peróxido de hidrógeno con una solución alcalina que contenga uno o más de los citados cationes de complejo contentivos de cobalto.

5

Los siguientes ejemplos ilustran este invento.

10

Ejemplo 1

Se formó una solución acuosa espesa de nitrato de bis-[2,4-di-(2-piridil)-3,4-diaza-2-buteno]-cobalto disolviendo 0,6 partes en peso de esta sal de complejo en 99,4 partes en peso de una composición compuesta por

15

- 1,3% hidroxietil celulosa
- 2,0% nonilfenol-9-EO (1 mol nonilfenol 9 moles condensado óxido de etileno)
- 0,2% perfume
- 0,2% propil p:hidroxil benzoato
- 96,3% agua

20

siendo todos los porcentajes en peso. Se ajustó el valor pH de la solución entre 11 y 12 con una solución al 10% de hidróxido sódico. Se sumergió un pequeño mechón de cabello rubio en la solución alcalina del complejo durante 10 minutos y a continuación se lavó, se enjabonó, se lavó de nuevo y se secó. El mechón adquirió un color con matiz rojo.

25

Ejemplo II

Se repitió el ejemplo I excepto que la sal de complejo utilizada fue bis-[1-(6-metil-2-piridil)-3-(2-piridil)-2,3-diaza-1-propeno]-nitrato de cobalto. El mechón adquirió un tono de color rojo.

30



343244

Ejemplo III

Se repitió el ejemplo I excepto que la sal de complejo utilizada fue nitrato de bis- [1-(4-nitro-fenil)-1-(2-piridil)-3-(5-nitro-2-piridil)-2,3-diaza-1-propeno] -cobalto. El mechón adquirió un tono de color vino de Borgoña.

5

Ejemplo IV

Se repitió el ejemplo I excepto que la sal de complejo utilizada fue nitrato de bis- [4-(2-piridil)-2-(2-quinolil)-2,4-diaza-2-buteno] -cobalto. El mechón adquirió un color de un matiz lila.

10

Ejemplo V

Se repitió el ejemplo I excepto que la sal de complejo utilizada fue nitrato de bis- [4-(4-fenil-2-piridil)-2-(2-quinolil)-3,4-diaza-2-buteno] -cobalto. El mechón adquirió un tono de color violeta pálido.

15

Ejemplo VI

Se repitió el ejemplo I excepto que la sal de complejo utilizada fue nitrato de bis- [1,3-di(2-quinolil)-2,3-diaza-1-propeno] -cobalto. El mechón adquirió un tono de color lila.

20

Ejemplo VII

Se repitió el ejemplo I excepto que la sal de complejo utilizada fue nitrato de bis- [5-imino-2-(2-piridil)-3,4,6-triaza-2-hexeno] -cobalto. El mechón adquirió un tono de color amarillo verdoso.

25

Ejemplo VIII

Se repitió el ejemplo I excepto que la sal de complejo utilizada fue nitrato de bis- [5-imino-2-(2-quinolil)-3,4,6-triaza-2-hexeno] -cobalto. El mechón adquirió un color de un matiz amarillo.

Ejemplo IX

Se formó una solución acuosa espesa de nitrato de bis- [2-(2-piridil)-4-(2-quinoxalil)-3,4-diaza-2-buteno] -cobalto disolviendo

30

20 JUN 1972



343244

0,4 partes en peso de esta sal de complejo en 99,6 partes en peso de una composición compuesta por

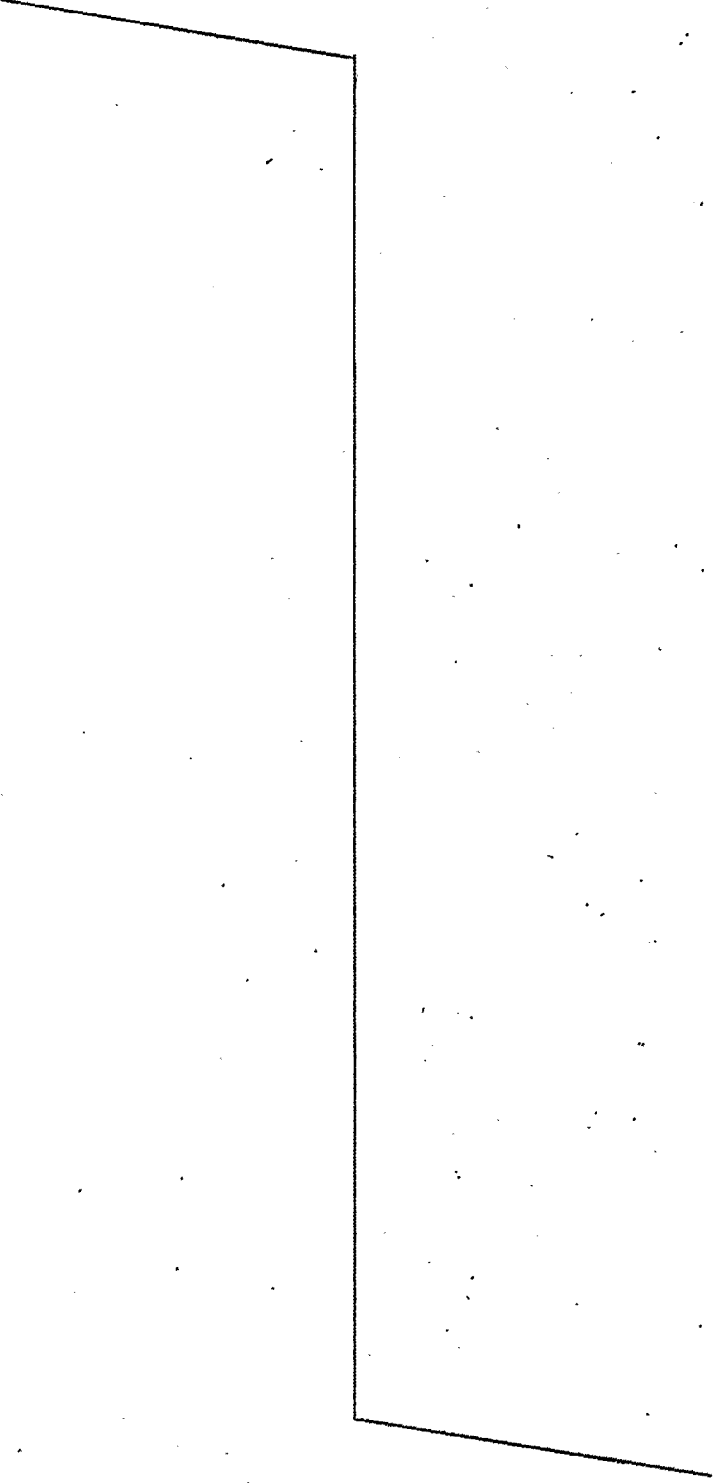
- 1,8% hidroxietil celulosa
- 2,0% nonilfenol-9-EO
- 5 0,2% perfume
- 0,2% propil p:hidroxi benzoato
- 95,8% agua

siendo todos los porcentajes en peso. Se ajustó el valor pH de la solución entre 10 y 11 con una solución al 5,4% de monoetanolamina. Se sumergió un pequeño mechón de cabello rubio en la solución alcalina del complejo durante 10 minutos y a continuación se lavó, se enjabonó, se lavó de nuevo y se secó. El mechón adquirió un tono de color vino de Borgoña.

A título ilustrativo, las pruebas llevadas a cabo para demostrar la buena estabilidad alcalina de los complejos contentivos de cobalto utilizados en este invento fueron las siguientes.

Se formaron soluciones alcalinas (valor pH aproximado 11) de nitrato de bis- [4-imino-1-(2-piridil)-2,3,5-triaza-1-penteno] -cobalto y nitrato de bis- [4-imino-1-(2-quinolil)-2,3,5-triaza-1-penteno] -cobalto (es decir, los enlaces de los complejos son similares a los de las Fórmulas VII y VIII pero en los cuales los grupos metilo se reemplazan por átomos de hidrógeno). Se almacenaron las soluciones a 15°C por 37°C durante seis meses. Incluso después de este almacenamiento prolongado, no se produjo ningún cambio notable en los colores de las soluciones.

En condiciones alcalinas los complejos bis de cobalto empleados en este invento son estables y mantienen su carácter catiónico. Se considera que con estos complejos se separa un protón del grupo amino secundario de uno de los residuos tridentes y que el átomo de cobalto se oxida hasta  $Co^{+++}$ .



para conocer sobre las siguientes:  
En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-

343244

20

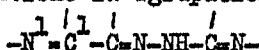




# 343244

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de tinción de un material queratinoso, caracterizado por el hecho de que se colorea dicho material queratinoso por medio de un catión de complejo formado entre un ión de cobalto y un enlace que contiene la agrupación:



en la cual  $N^1$  y  $C^1$  forman parte de un anillo heterocíclico.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el enlace posee la fórmula general



en la cual  $N^1$  y  $C^1$  forman parte de un anillo heterocíclico;  $R^1$  es hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo fenil alquilo o un grupo fenilo;  $R^2$  es un grupo amino;  $R^3$  es hidrógeno; o  $R^2$  y  $R^3$  junto con los átomos intermedios de carbono y nitrógeno forman un anillo heterocíclico.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que en la fórmula general  $N^1$  y  $C^1$  forman parte de un anillo piridina o quinolina;  $R^1$  es hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo bencilo o fenilo;  $R^2$  es un grupo amino;  $R^3$  es hidrógeno; o  $R^2$  y  $R^3$  junto con los átomos intermedios de carbono y nitrógeno forman un anillo piridina, quinolina o quinoxalina.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el material queratinoso se colorea mediante un tratamiento con una solución acuosa alcalina del catión de complejo.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la solución alcalina posee un valor pH de 8 a 12.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones



343244

27 MAY 1967

anteriores, caracterizado por el hecho de que el material queratinoso es cabello humano.

5

7. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que comprende una solución acuosa alcalina del catión de complejo y un agente activo de superficie y/o un agente espesante.

10

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que la sal de complejo de cobalto que proporciona el catión de complejo se halla presente en una cantidad de al menos 0,1% en peso.

9. Un procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por el hecho de que comprende 0,25 a 15% en peso de agente activo de superficie.

15

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por el hecho de que comprende 0,1 a 10% en peso de agente espesante.

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE TINCION DE UN MATERIAL QUERATINOSO".

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 20 de Julio de 1.967

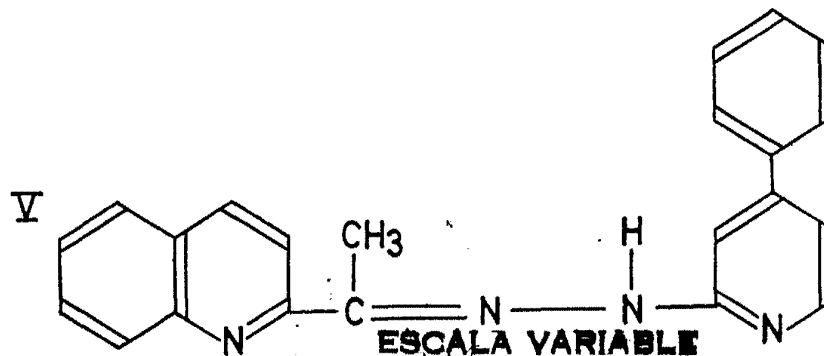
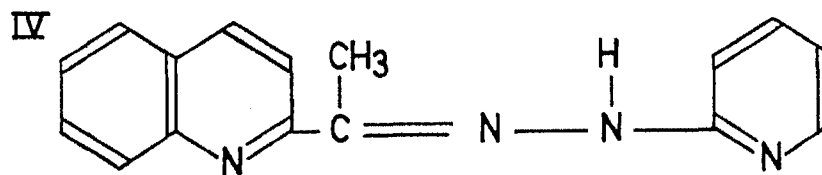
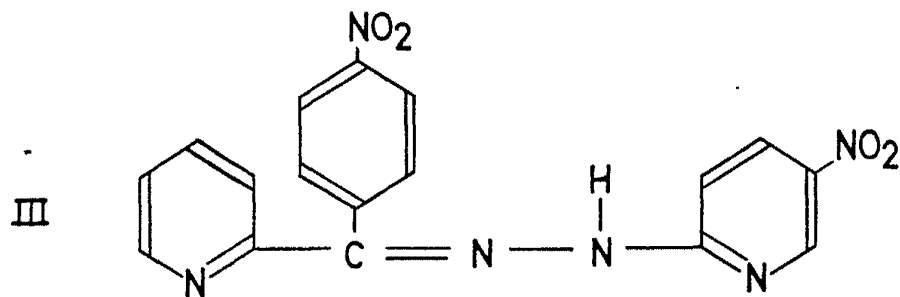
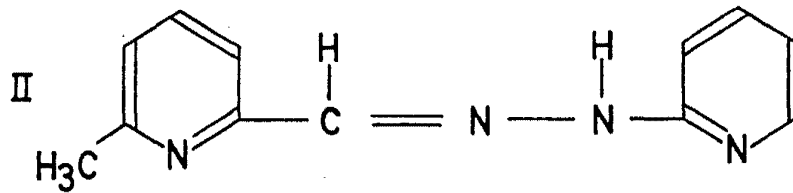
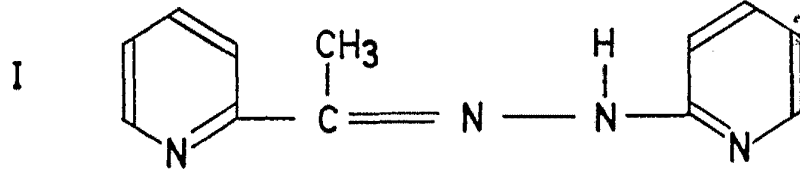
BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30

343244



ESCALA VARIABLE

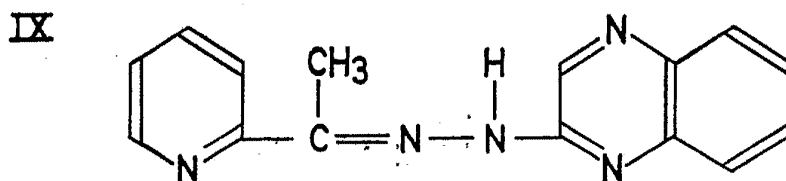
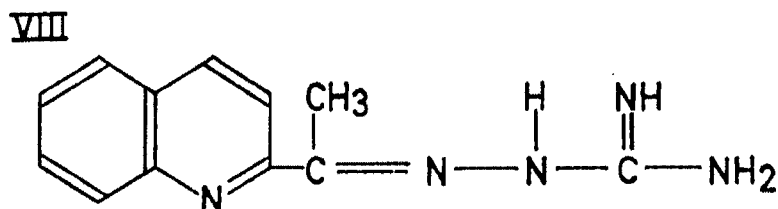
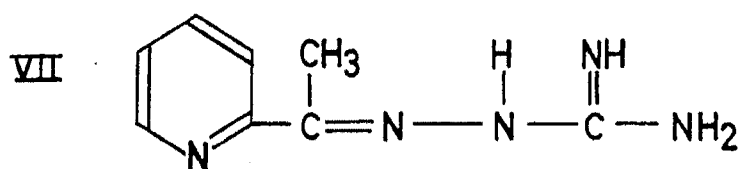
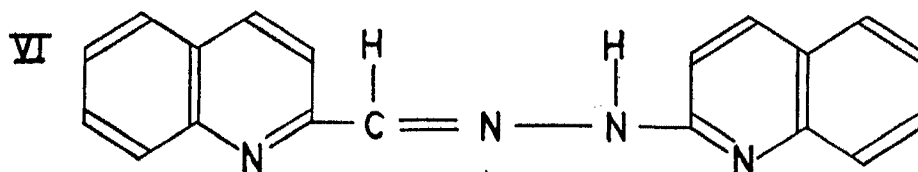
MADRID, 20 DE Julio DE 1967

BERNARDO UMERÍA

P. P.

343244

20

**ESCALA VARIABLE**

MADRID, 20 DE Julio DE 19 67

BERNARDO UNGERÍA

P. P.