

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 200**

51 Int. Cl.:

**C09B 23/14** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2014 PCT/EP2014/068242**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028543**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2014 E 14755839 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 3041904**

54 Título: **Colorantes de sulfuro de estirilo**

30 Prioridad:

**02.09.2013 EP 13182635**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.03.2021**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BACHMANN, FRANK;  
CREMER, CHRISTIAN;  
KNOBLOCH, MARKUS;  
FRÖHLING, BEATE y  
SPECKER, WERNER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 810 200 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**

Colorantes de sulfuro de estirilo

La presente invención se refiere a novedosos colorantes de sulfuro de estirilo y la preparación de estos compuestos.

5 Por ejemplo, a partir del documento WO 95/01772 se sabe que los colorantes catiónicos pueden ser usados para la tinción de material orgánico, por ejemplo queratina, seda, celulosa o derivados de celulosa, y también fibras sintéticas por ejemplo poliamidas. Los colorantes catiónicos exhiben tonos muy brillantes. Una desventaja es su insatisfactoria firmeza del color frente al lavado.

10 R. S. Asquith, P. Carthew y T. T. Francis describen en JSDC de mayo de 1973, páginas 168-172 que los colorantes de ortoazo disulfuro no conducen a enlaces covalentes con las fibras de queratina de la lana, y que los colorantes de paraazo disulfuro experimentaron algunos enlaces covalentes con lana, sólo a una elevada concentración. El documento US20130074276 divulga procedimientos para teñir fibras humanas de queratina, que comprende la aplicación a las fibras de por lo menos un colorante fluorescente de disulfuro.

El problema técnico es suministrar colorantes que se distingan por una tinción profunda, teniendo buenas propiedades de firmeza del color respecto al lavado, la luz, la aplicación de champú y el frotamiento.

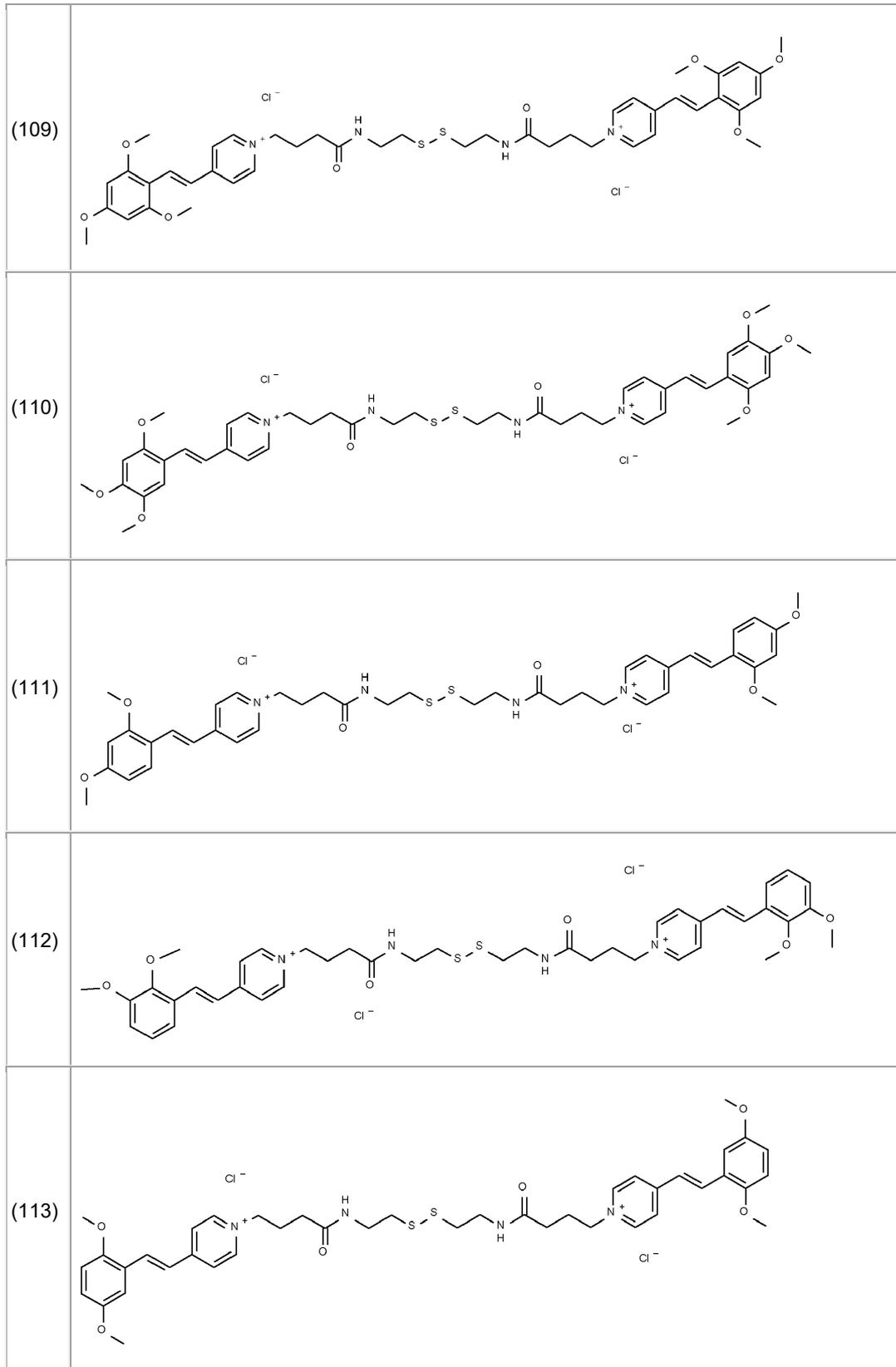
15 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere a un colorante de estiril disulfuro de la fórmula (110) como en la reivindicación 1.

Sólo el colorante de estirilo disulfuro de la fórmula (110) es parte de la invención en la tabla 1:

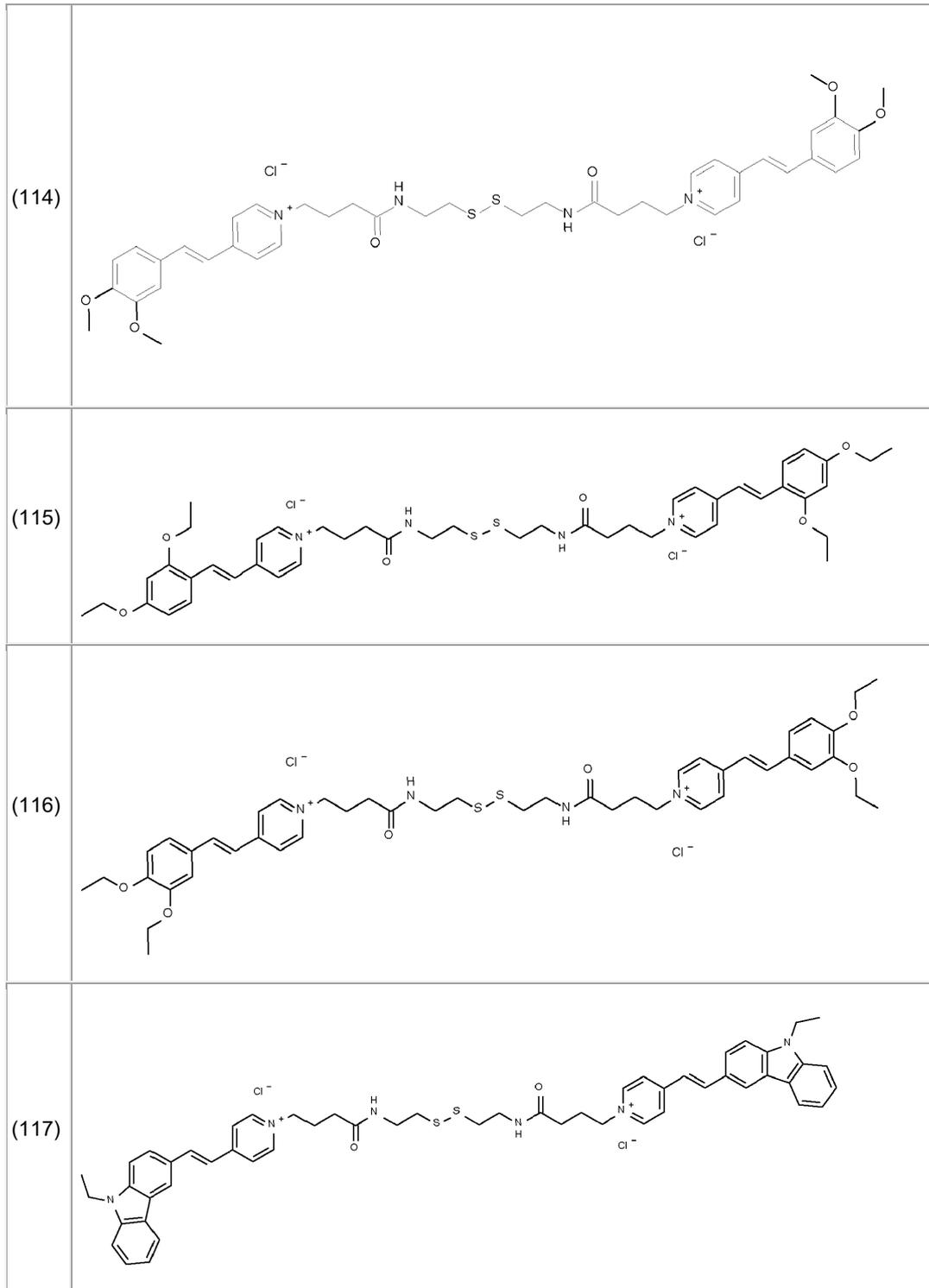
Comp.	Tabla 1: Colorantes de sulfuro de estirilo de acuerdo con la presente invención
(101)	
(102)	
(103)	
(continuación)	

Comp.	Tabla 1: Colorantes de sulfuro de estirilo de acuerdo con la presente invención
(104)	
(105)	
(106)	
(107)	
(108)	

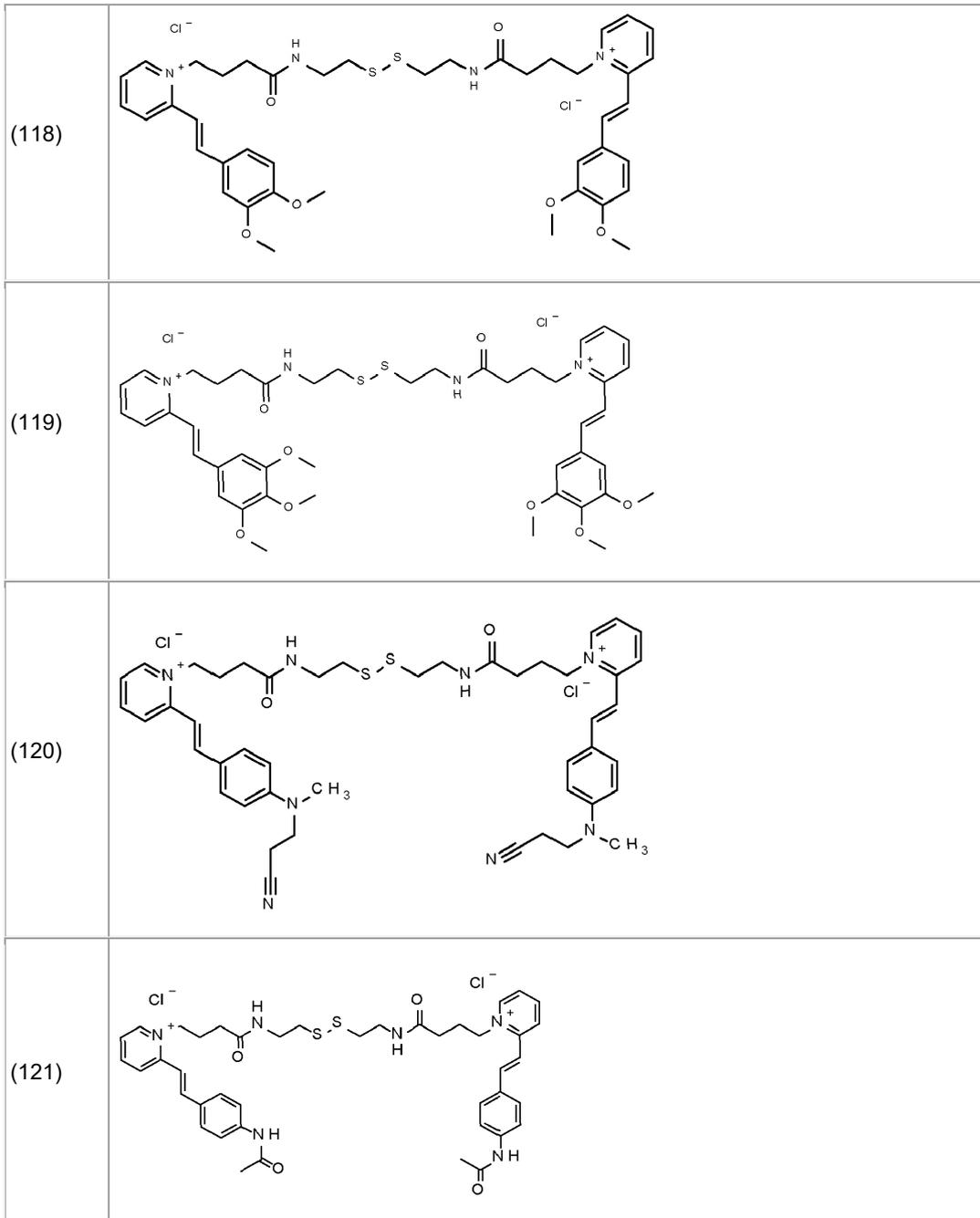
(continuación)



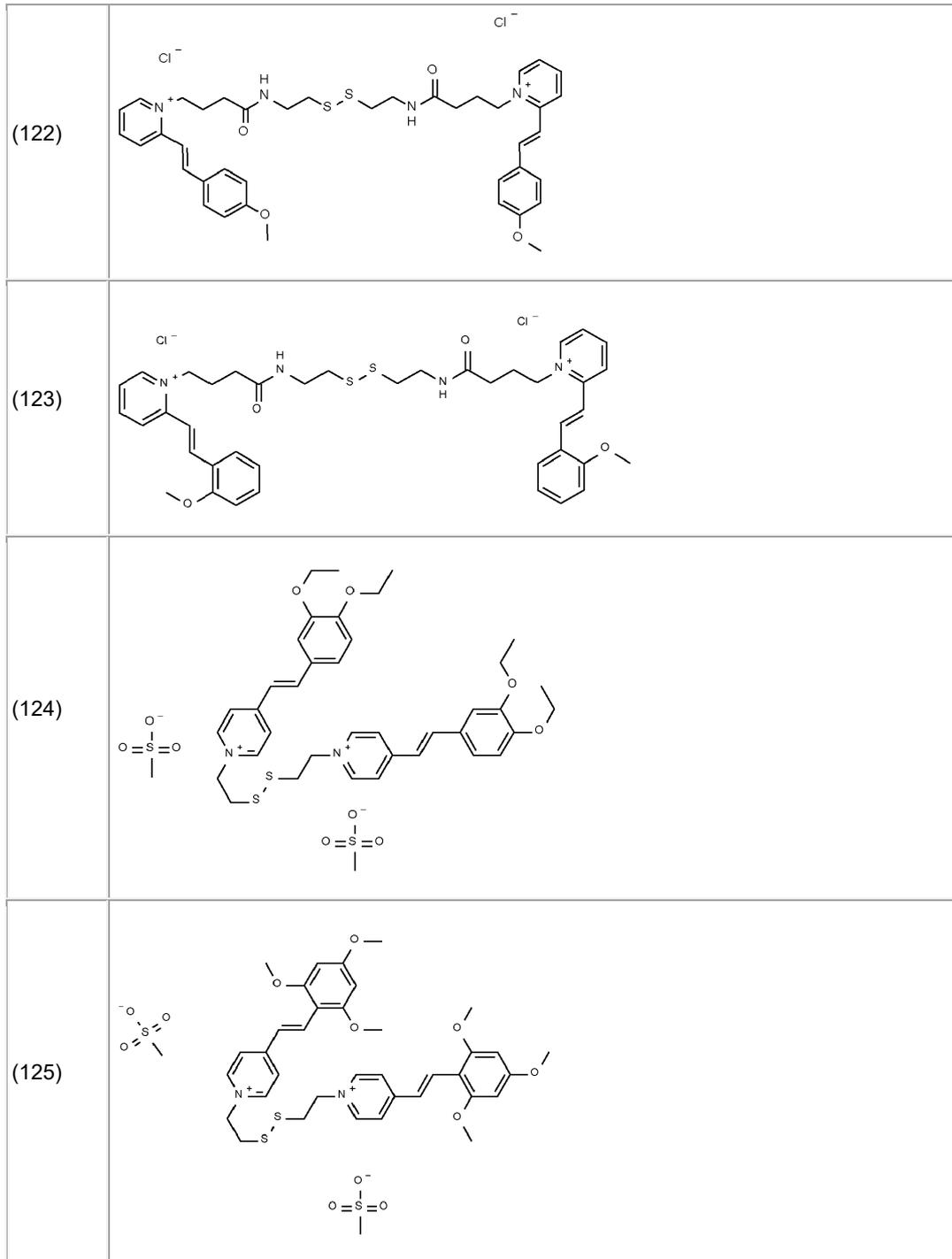
(continuación)



(continuación)



(continuación)



Una realización adicional de la presente invención se refiere a procesos para la preparación de los colorantes de la presente divulgación.

- 5 El procedimiento estándar de síntesis del novedoso disulfuro de estilil piridinio comprende tres pasos de síntesis. Como material de partida de disulfuro, se usa cistamina o ditiolano.

I: Ruta de síntesis vía cistamina (esquema 1)

El paso 1 es la funcionalización del grupo amino de cistamina con un derivado reactivo de ácido alifático, para preparar el agente de alquilación. Un ejemplo de un derivado reactivo de ácido alifático es cloruro de clorobutirilo. La

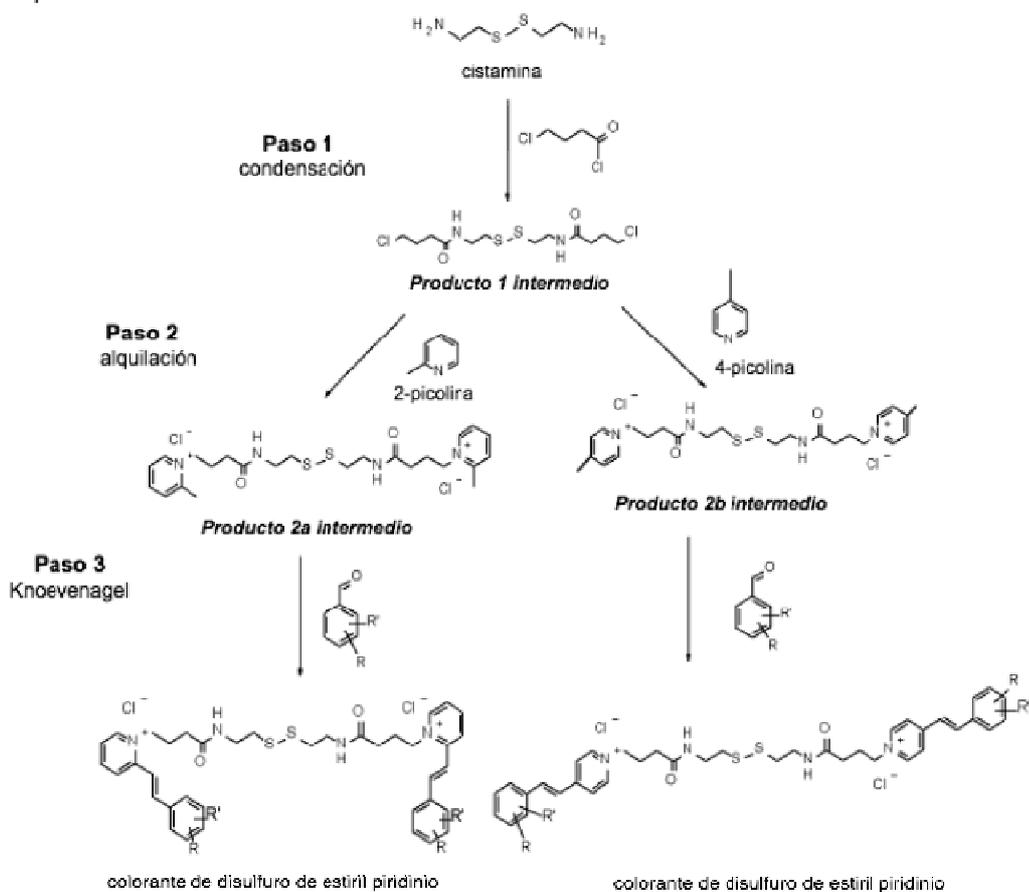
condensación de cistamina y cloruro de clorobutirilo hasta el producto I intermedio halogenado es realizada bajo condiciones alcalinas, de acuerdo con los procedimientos de la literatura.

El paso 2 es la alquilación de una 2-picolina o 4-picolina reactiva con el agente de alquilación preparado en el paso 1. El etanol es usado como un solvente y la reacción es realizada bajo reflujo. Se obtiene un derivado (producto II intermedio) de picolina cargado transformado en cuaternario.

El paso 3 es una condensación de Knoevenagel con un aldehído aromático sustituido adecuado. Esta reacción es ejecutada en solución alcohólica en presencia de una amina secundaria. Como solvente se prefiere etanol o metanol, como amina secundaria se prefiere pirrolidina.

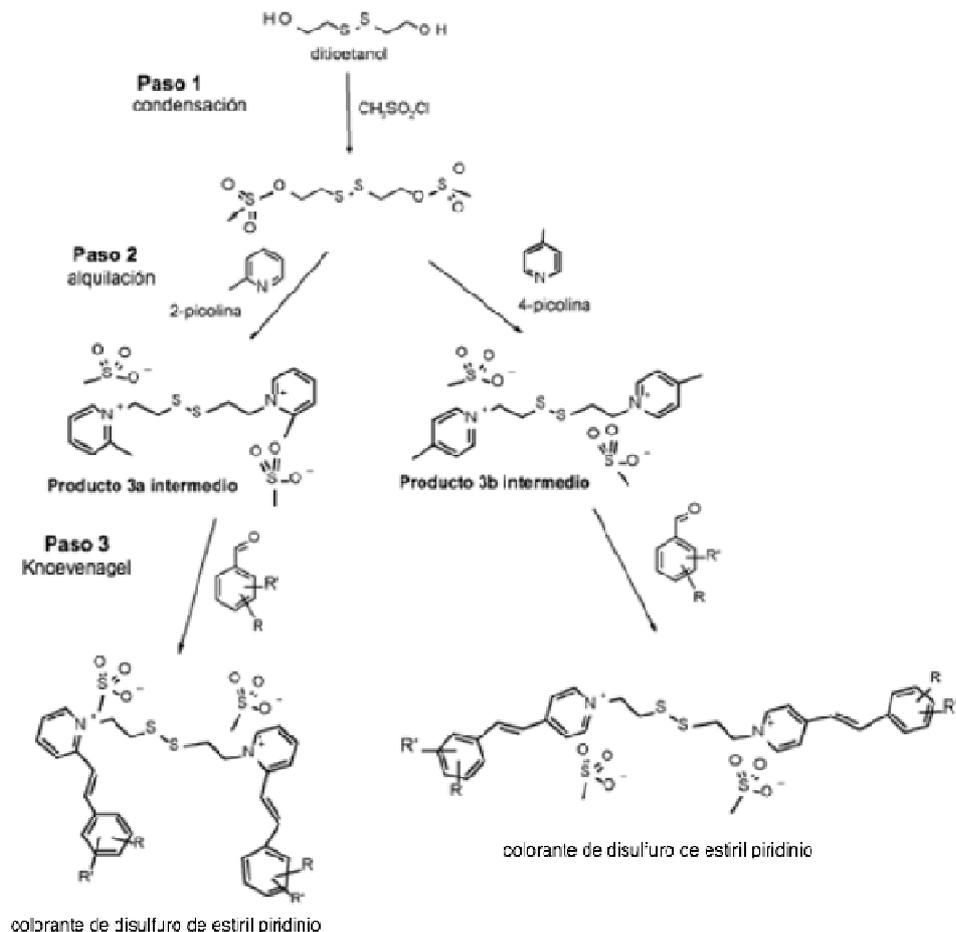
Todos los pasos de síntesis pueden ser ejecutados con elevado rendimiento y la purificación puede ser lograda mediante precipitación; no se requiere columna de cromatografía.

Esquema 1



De manera similar, aquellos colorantes de disulfuro de diestiril piridinio pueden ser preparados a partir de ditioetanol siguiendo una ruta de reacción muy similar (esquema 2). El ditioetanol puede ser transformado (paso 1) en el bis-mesilato reactivo. Con ese agente de alquilación, reaccionan (paso 2) los derivados de picolina. Los productos intermedios cargados correspondientes son tratados con un benzaldehído modificado adecuado, para obtener los colorantes de disulfuro de diestiril piridinio

Esquema 2



5 El colorante de acuerdo con la presente invención es adecuado para teñir materiales orgánicos, tales como fibras que contienen queratina, lana, cuero, seda, celulosa o poliamidas, algodón o nylon, y preferiblemente cabello humano. Las tinciones obtenidas se distinguen por su profundidad de tono y sus buenas propiedades de firmeza del color frente al lavado, tales como por ejemplo, firmeza del color a la luz, a la aplicación de champú y al frotamiento. La estabilidad, en particular la estabilidad en el almacenamiento de los colorantes de acuerdo con la invención, es excelente.

En general, los agentes de tinción del cabello sobre una base sintética, pueden ser clasificados en tres grupos:

- 10
- agentes de tinción temporal
  - agentes de tinción semipermanente, y
  - agentes de tinción permanente.

15 La multiplicidad de tonos de los colorantes puede ser aumentada mediante combinación con otros colorantes. Por ello, el colorante de la presente invención puede ser combinado con colorantes de la misma o de otras clases de colorantes, especialmente con colorantes directos, colorantes de oxidación; combinaciones de precursor de colorante de un compuesto acoplador así como un compuesto diazotado, o un compuesto diazotado protegido y/o colorantes catiónicos reactivos.

Los colorantes directos son de origen natural o pueden ser preparados por vía sintética. Son no cargados, catiónicos o aniónicos, tales como los colorantes ácidos.

20 El colorante de la presente divulgación puede ser usado en combinación con por lo menos un colorante directo sencillo diferente.

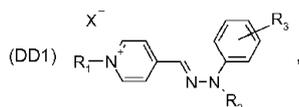
Los colorantes directos no requieren adición de ningún agente oxidante para desarrollar su efecto de tinción. De

acuerdo con ello, los resultados de tinción son menos permanentes que aquellos obtenidos con composiciones para tinción permanente. Por ello, los colorantes directos son usados preferiblemente para las tinciones semipermanentes de cabello.

5 Los ejemplos de colorantes directos son descritos en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, editorial Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, pp. 248-250, y en "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por The European Commission, obtenible en forma de disquete del Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

10 Los colorantes directos más preferidos que son útiles para la combinación con por lo menos un colorante sencillo de la fórmula (1), especialmente para tinción semipermanente, son: 2-amino-3-nitrofenol, 2-amino-4-hidroxietilamino-anisol sulfato, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-5-nitro-N-hidroxietilen-p-fenilendiamina, ácido 2-hidroxietil-picrámico, 2,6-diamino-3-((piridina-3il)-azo)piridina, 2-nitro-5-gliceril-metilaminina, 3-metilamino-4-nitro-fenoxietanol, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4,-tetrahydroquinoxalina, clorhidrato de 4-N-etil-1,4-bis(2'-hidroxietilamino-2-nitrobenceno, 1-metil-3-nitro-4-(2'-hidroxietil)-aminobenceno, 3-nitro-p-hidroxietil-aminofenol, 15 4-amino-3-nitrofenol, 4-hidroxi-propilamina-3-nitrofenol, hidroxiantrilaminopropilmetil morfolino metosulfato, 4-nitrofenil-aminoetilurea, 6-nitro-p-toluidina, Azul Acido 62, Azul Acido 9, Rojo Acido 87 (eosina), Violeta Acido 43, Amarillo Acido 1, Azul Básico 3, Azul Básico 6, Azul Básico 7, Azul Básico 9, Azul Básico 12, Azul Básico 26, Azul Básico 99, Marrón Básico 16, Marrón Básico 17, Rojo Básico 2, Rojo Básico 22, Rojo Básico 76, Violeta Básico 14, Amarillo Básico 57, Amarillo Básico 9, Azul Disperso 3, Naranja Disperso 3, Rojo Disperso 17, 20 Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, Negro Disperso 9, Verde Firme FCF, HC Azul 2, HC Azul 7, HC Azul 8, HC Azul 12, HC Naranja 1, HC Naranja 2, HC Rojo 1, HC Rojo 10-11, HC Rojo 13, HC Rojo 16, HC Rojo 3, HC Rojo BN, HC Rojo 7, HC Violeta 1, HC Violeta 2, HC Amarillo 2, HC Amarillo 5, HC Amarillo 5, HC Amarillo 6, HC Amarillo 7, HC Amarillo 9, HC Amarillo 12, HC Rojo 8, hidroxietil-2-nitro-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-2-nitro-p-fenilendiamina, HC Violeta BS, ácido picrámico, Verde Solvente 7.

25 Además, el colorante de la divulgación puede ser combinado con por lo menos un colorante azo catiónico, por ejemplo los compuestos divulgados en el documento GB-A-2 319 776 así como los colorantes de oxazina descritos en el documento DE-A-299 12 327 y mezclas de ellos, con los otros colorantes directos mencionados allí, e incluso más preferido con colorantes catiónicos tales como Amarillo Básico 87, Naranja Básico 31 o Rojo Básico 51, o con colorantes catiónicos como los descritos en el documento WO 01/66646, especialmente el ejemplo 4, o con colorantes catiónicos como los descritos en el documento WO 02/31056, especialmente el ejemplo 6 (compuesto de 30 la fórmula 106); o el colorante catiónico de la fórmula (3) como se describe en el documento EP-A-714,954, o con un colorante catiónico amarillo de la fórmula



35 en la que

$\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son cada uno, independientemente uno de otro, un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ; o un bencilo sustituido o no sustituido;

$\text{R}_3$  es hidrógeno; alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ; alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ; cianuro; o haluro; preferiblemente hidrógeno; y

$\text{X}^-$  es un anión; y preferiblemente en compuesto de la fórmula (DD1), en la que

$\text{R}_1$  es metilo;  $\text{R}_2$  es bencilo;  $\text{R}_3$  es hidrógeno; y  $\text{X}^-$  es un anión; o en la que

40  $\text{R}_1$  es bencilo;  $\text{R}_2$  es bencilo;  $\text{R}_3$  es hidrógeno; y  $\text{X}^-$  es un anión; o en la que

$\text{R}_1$  es bencilo;  $\text{R}_2$  es metilo;  $\text{R}_3$  es hidrógeno; y  $\text{X}^-$  es un anión.

Además, los colorantes catiónicos de nitroanilina y antraquinona son útiles para una combinación con un colorante de la fórmula (1), por ejemplo los colorantes como se describen en los siguientes documentos de patente: US-5 298 029, especialmente en col 2, l. 33 a col 5, l. 38; US-5 360 930, especialmente en col 2, l. 38 a col 5, l. 49; US-5 169 403, especialmente en col 2, l. 30 a col 5, l. 38; US-5 256 823, especialmente en col 4, l. 23 a col 5, l. 15; US-5 135 543, especialmente en col 4, l. 24 a col 5, l. 16; EP-A-818 193, especialmente en la p. 2, l. 40 a p. 3, l. 26; US-5 486 629, especialmente en col 2, l. 34 a col 5, l. 29; y EP-A-758 547, especialmente en la p. 7, l. 48 a p. 8, l. 19.

El colorante de la divulgación puede ser combinado también con colorantes ácidos, por ejemplo los colorantes que son conocidos de los nombres internacionales (Color index), o nombres comerciales.

Los colorantes ácidos preferidos que son útiles para la combinación con un colorante de la fórmula (1) son descritos en el documento de patente 6,248,314. incluyen Color Rojo No. 120, Color Amarillo No. 4, Color Amarillo No. 5, Color Rojo No. 201, Color Rojo No. 227, Color Naranja No. 205, Color Marrón No. 201, Color Rojo No. 502, Color Rojo No. 503, Color Rojo No. 504, Color Rojo No. 506, Color Naranja No. 402, Color Amarillo No. 402, Color Amarillo No. 406, Color Amarillo No. 407, Color Rojo No. 213, Color Rojo No. 214, Color Rojo No. 3, Color Rojo No. 104, Color Rojo No. 105(1), Color Rojo No. 106, Color Verde No. 2, Color Verde No. 3, Color Naranja No. 207, Color Amarillo No. 202(1), Color Amarillo No. 202(2), Color Azul No. 202, Color Azul No. 203, Color Azul No. 205, Color Azul No. 2, Color Amarillo No. 203, Color Azul No. 201, Color Verde No. 201, Color Azul NO. 1, Color Rojo No. 230(1), Color Rojo No. 231, Color Rojo No. 232, Color Verde No. 204, Color Verde No. 205, Color Rojo No. 401, Color Amarillo No. 403(1), Color Verde No. 401, Color Verde No. 402, Color Negro No. 401 y Color Púrpura No. 401, especialmente Color Negro No. 401, Color Púrpura 401, Color Naranja No. 205.

Estos colorantes ácidos pueden ser usados como componente sencillo o en cualquier combinación de ellos. Las composiciones de colorante para el cabello que comprenden un colorante ácido son conocidas. Por ejemplo, son descritas en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, editorial Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente en la p. 253 y 254.

Las composiciones de colorante para el cabello que comprenden un colorante ácido tienen un pH de 2-6, preferiblemente 2-5, más preferiblemente 2.5-4.0.

El colorante de la divulgación de acuerdo con la presente invención puede ser usado también fácilmente en combinación con colorantes ácidos y/o adyuvantes, por ejemplo

- colorantes ácidos y un alquien carbonato, como se describe en el documento de EEUU 6,248,314, especialmente en los ejemplos 1 y 2;

- composiciones de colorante ácido para el cabello, que comprenden diferentes clases de solventes orgánicos representados por bencil alcohol como un solvente de penetración tienen buena penetrabilidad dentro del cabello, como se describe en la solicitud de patente japonesa de acceso público Nos. 210023/1986 y 101841/1995;

- composiciones de colorante ácido para el cabello con un polímero soluble en agua, o similar, para prevenir el deterioro de la composición de colorante para el cabello, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente japonesa de acceso público Nos. 87450/1998, 255540/1997 y 245348/1996;

- composiciones de colorante ácido para el cabello con un polímero soluble en agua de alcoholes aromáticos, alquien carbonatos menores, o similares como se describe en la solicitud de patente japonesa de acceso público No. 53970/1998 y documento japonés No. 23911/1973.

El colorante de la divulgación puede ser combinado también con colorantes no cargados, seleccionados por ejemplo del grupo de las nitroanilinas, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, antraquinonas, indofenoles, fenazinas, fenotiazinas, bispirazolonas, derivados de bispirazol aza y metinas.

Además, el colorante de la divulgación puede ser usado también en combinación con sistemas de colorante de oxidación.

Los colorantes de oxidación que, en el estado inicial, no son colorantes sino precursores de colorantes, están clasificados de acuerdo con sus propiedades químicas, en compuestos de desarrollo y compuestos de acoplamiento.

Los colorantes de oxidación adecuados son descritos por ejemplo en

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

- "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, editorial Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 8, en las páginas p. 264 - 267 (colorantes de oxidación).

Los compuestos de desarrollo preferidos son por ejemplo aminas aromáticas primarias, que están sustituidas en la posición para u orto con un radical sustituido o no sustituido con hidroxilo o amino, o derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, derivados de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, o aldehidos insaturados, como se describe en el documento DE 19 717 224, especialmente en p. 2, l. 50 a l. 66 y en p. 3 l. 8 a l. 12, o compuestos catiónicos de desarrollo como se describe en el documento WO 00/43367, especialmente en la p., 2 l. 27 a p. 8, l. 24, en particular en la p. 9, l. 22 a p. 11, l. 6.

Además, pueden usarse los compuestos de desarrollo en su forma de sal de adición ácida fisiológicamente compatible, tal como clorhidrato o sulfato. Los compuestos de desarrollo, que tienen radicales OH aromáticos son

adecuados también en su forma de sal junto con una base, tales como fenolatos de metal alcalino.

En el documento DE 19959479, p. 2, l. 8 - 29 se divulgan compuestos de desarrollo preferidos.

5 Los compuestos de desarrollo más preferidos son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-, m- o-aminofenol, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina sulfato, 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol sulfato, hidroxietil-3,4-metilendioxianilina, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenceno, 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, clorhidrato de hidroxipropil-bis-(N-hidroxietil-p-fenilendiamina), hidroxietil-p-fenilenediamina sulfato, 4-amino-3-metilfenol, 4-metilaminofenol sulfato, 2-aminometil-4-aminofenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-1H-pirazol, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 5-amino-6-cloro-cresol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina o 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina sulfato.

10 Los compuestos de acoplamiento preferidos son derivados de m-fenilendiamina, naftoles, resorcinol y derivados de resorcinol, pirazolona y derivados de m-aminofenol, y con máxima preferencia, los compuestos de acoplamiento divulgados en el documento DE 19959479, p.1, l. 33 a p. 3, l. 11.

El colorante de la divulgación puede ser usado junto con aldehídos insaturados como se divulga en el documento DE 19 717 224 (p. 2, l. 50 a l. 66 y en la p. 3 l. 8 a l. 12), los cuales pueden ser usados como colorantes directos o, de manera alternativa, junto con precursores de colorante por oxidación.

15 Los siguientes precursores de colorante por oxidación son preferidos adicionalmente para una combinación con el colorante de la divulgación:

- la combinación de agentes de desarrollo/agente de acoplamiento 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y 2-metilresorcina para establecer tonos rojos;

- p-toluenodiamina y 4-amino-2-hidroxitolueno para evaluar tonos violeta;

20 - p-toluenodiamina y 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol para evaluar tonos azules;

- p-toluenodiamina y 2,4-diamino-fenoxietinol para evaluar tonos azules;

- metil-4-aminofenol y 4-amino-2-hidroxitolueno para evaluar tonos naranja;

- p-toluenodiamina y resorcina para evaluar tonos marrón-verde;

- p-toluenodiamina y 1-naftol para evaluar tonos azul-violeta, o

25 - p-toluenodiamina y 2-metilresorcina para evaluar tonos marrón-oro.

Además, en combinación con el colorante de la divulgación pueden usarse compuestos autooxidables.

Los compuestos autooxidables son compuestos aromáticos con más de dos sustituyentes en el anillo aromático, que tienen un muy bajo potencial rédox y por ello serán oxidados cuando sean expuestos al aire. Las tinciones obtenidas con estos compuestos son muy estables y resistentes al champú.

30 Los compuestos autooxidables son por ejemplo benceno, indol, o indoleno, especialmente 5,6-dihidroxiindol o derivados de 5,6-dihidroxiindoleno como se describe en el documento WO 99/20234, especialmente en la p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15, o en el documento WO 00/28957 en la p. 2, tercer párrafo.

35 Los derivados autooxidables de benceno preferidos son 1,2,4-trihidroxibenceno, 1-metil-2,4,5-trihidroxibenceno, 2,4-diamnio-6-metilfenol, 2-amino-4-metilaminofenol, 2,5-diamino-4-metil-fenol, 2,6-diamino-4-dietilaminofenol, 2,6-diamino-1,4-dihidroxibenceno, y las sales de estos compuestos, que son accesibles con ácido.

Los derivados autooxidables preferidos de indol son 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-metoxi-6-dihidroxiindol, 5-acetoxi-6-hidroxiindol, 5,6-diacetoxiindol, ácido de 5,6-dihidroxiindol-2-carbónico, y las sales de estos compuestos, que son accesibles con ácido.

40 El colorante de la divulgación puede ser usado también en combinación con colorantes de ocurrencia natural, tales como rojo henna, henna neutra, negro de henna, flor de manzanilla, sándalo, te negro, corteza de Rhamnus frangula, salvia, madera de campeche, raíz de rubia roja, catecú, cedro amargo y raíz de alcaneta. Por ejemplo, en EP-A-404 868, especialmente en la p. 3, l. 55 a p. 4, l. 9, se describen tales tinciones.

45 Además, el colorante de la divulgación puede ser usado también en combinación con compuestos diazotados protegidos.

Son compuestos diazotados adecuados por ejemplo los compuestos de las fórmulas (1) - (4) en el documento WO

## ES 2 810 200 T3

2004/019897 (garantías 1 y 2 de enlace) y los correspondientes componentes (I)-(IV) de acoplamiento solubles en agua como se divulgan en la misma referencia.

Colorantes o combinaciones de colorantes preferidos adicionalmente que son útiles para la combinación con un colorante de la fórmula (1) de acuerdo con la presente invención, son descritos en

- 5 (PC-01): WO 95/01772, en el que se divulgan mezclas de por lo menos dos colorantes catiónicos, especialmente p. 2, l. 7 a p. 4, l. 1, preferiblemente p. 4, l. 35 a p. 8, l. 21; formulaciones p. 11, último § - p. 28, l. 19;
- (DC-02): US 6,843,256, en el que se divulgan colorantes catiónicos, especialmente los compuestos de las fórmulas (1), (2), (3) y (4) (col. 1, l. 27 - col. 3, l. 20, y preferiblemente los compuestos como se preparan en los ejemplos 1 a 4 (col. 10, l. 1.42 a col. 13, l. 37; formulaciones col. 13, l. 38 a col. 15, l. 8;
- 10 (DC-03): EP 970 685, en el que se describen colorantes directos, especialmente p. 2, l. 44 a p. 9, l. 56 y preferiblemente p. 9, l. 58 a p. 48, l. 12; procesos para tefir de fibras que contienen queratina especialmente p. 50, l. 15 a 43; formulaciones p. 50, l. 46 a p. 51, l. 40;
- (DC-04): DE-A-19 713 698, en el que se describen colorantes directos, especialmente p. 2, l. 61 a p. 3, l. 43; formulaciones p. 5, l. 26 a 60;
- 15 (DC-05): US 6,368,360, en el que se divulgan colorantes directos (col. 4, l. 1 a col. 6, l. 31) y agentes oxidantes (col. 6, l. 37 -39); formulaciones col. 7, l. 47 a col. 9, l. 4;
- (DC-06): EP 1 166 752, en el que se divulgan colorantes catiónicos (p. 3, l. 22 - p. 4, l. 15) y sustancias aniónicas que absorben UV (p. 4, l. 27 - 30); formulaciones p. 7, l. 50 - p. 9, l. 56;
- (DC-07): EP 998,908, en el que se divulgan tinciones por oxidación que comprenden un colorante directo catiónico y pira-zolo-[1,5-a]-pirimidinas (p. 2, l. 48 - p. 4, l. 1); formulaciones de tinción p. 47, l. 25 a p. 50, l. 29;
- 20 (DC-08): FR-2788432, en el que se divulgan combinaciones de colorantes catiónicos con arianores, especialmente p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23, más especialmente p. 51 a 52, aún más especialmente Marrón Básico 17, Marrón Básico 16, Rojo Básico 76 y Rojo Básico 118, y/o por lo menos un Amarillo Básico 57, y/o por lo menos un Azul Básico 99; o combinaciones de arianores y/o colorantes oxidativos, especialmente p. 2, l. 16 a p. 3, l. 16; formulaciones de tinción en la página p. 53, l. 1 a p. 63, l. 23;
- 25 (DC-09): DE-A-19 713 698, en el que se divulgan las combinaciones de colorantes directos y fijación de onda permanente que comprenden un agente de oxidación, un colorante de oxidación y un colorante directo; especialmente p. 4, l. 65 a p. 5, l. 59;
- (DC-10): EP 850 638, en el que se divulgan compuestos de desarrollo y agentes oxidantes; especialmente p. 2, l. 27 a p. 7, l. 46 y preferiblemente p. 7, l. 20 a p. 9, l. 26; formulaciones de tinción p. 2, l. 3-12 y l. 30 a p. 14, y p. 28, l. 35 - p. 30, l. 20; preferiblemente p. 30, l. 25 - p. 32, l. 30;
- 30 (DC-11): US 6,190,421 en el que se divulgan mezclas extemporáneas de una composición (A) que contienen uno o más precursores de colorante de oxidación y opcionalmente uno o más agentes de acoplamiento, de una composición (B), en forma de polvo, que contiene uno o más colorantes directos (col. 5, l. 40 - col. 7, l. 14), opcionalmente dispersos en un excipiente pulverulento orgánico y/o un excipiente pulverulento mineral, y una composición (C) que contiene uno o más agentes oxidantes; formulaciones col. 8, l. 60 - col. 9, l. 56;
- 35 (DC-12): US 6,228,129, en el que se divulgan una composición lista para el uso que comprende por lo menos una base de oxidación, por lo menos un colorante catiónico directo y por lo menos una enzima del tipo oxidoreductasa de 2 electrones, en presencia de por lo menos un donador de la dicha enzima; especialmente col. 8, l. 17 - col. 13, l. 65; formulaciones de tinción en col. 2, l. 16 a col. 25, l. 55, en col. 26, l. 13 - 24 se describe un dispositivo de tinción de varios compartimientos;
- 40 (DC-13): WO 99/20235, en el que se describen composiciones de por lo menos un colorante catiónico y por lo menos un colorante de benceno nitrado con colorantes catiónicos directos y colorantes directos de nitro benceno; en la p. 2, l. 1 a p. 7, l. 9, y p. 39, l. 1 a p. 40 l. 11, preferiblemente 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 en la p. 36, l. 1 a p. 37;
- 45 (DC-14): WO 99/20234, en el que se divulgan composiciones que comprenden por lo menos un colorante catiónico directo y por lo menos un colorante autooxidable, especialmente se describen derivados de benceno, indol y indoleno, preferiblemente colorantes directos en la p. 2, l. 19 a p. 26, l. 4, y colorantes autooxidables como se divulgan especialmente en la p. 26, l. 10 a p. 28, l. 15; formulaciones de tinción especialmente en la p. 34, l. 5 a p. 35, l. 18;
- 50

(DC-15): EP 850 636, en el que se divulgan composiciones de tinción por oxidación que comprenden por lo menos un colorante directo y por lo menos un derivado de meta-aminofenol como componente de acoplamiento y por lo menos un compuesto de desarrollo y un agente oxidante, especialmente p. 5, l. 41 a p. 7, l. 52, formulaciones de tinción p. 19, l. 50 - p. 22, l. 12;

5 (DC-16): EP-A-850 637, en el que se divulgan composiciones de tinción por oxidación que comprenden por lo menos una base de oxidación seleccionada de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, por lo menos un agente de acoplamiento seleccionado de entre meta-difenoles, y las sales de adición ácida de las mismas, por lo menos un colorante catiónico directo, y por lo menos un agente oxidante, especialmente p. 6, l. 50 a p. 8, l. 44; tinción formulaciones p. 21, l. 30 - p. 22, l. 57;

10 (DC-17): WO 99/48856, en el que se divulgan composiciones de tinción por oxidación que comprenden agentes catiónicos de acoplamiento, especialmente p. 9, l. 16 - p. 13, l. 8, y p. 11, l. 20 - p. 12, l. 13; formulaciones de tinción p. 36, l. 7 - p. 39, l. 24;

15 (DC-18): DE 197 172 24, en el que se divulgan agentes de tinción que comprenden aldehídos insaturados y compuestos de acoplamiento y compuestos de grupos amino primarios y secundarios, compuestos heterocíclicos que tienen nitrógeno, aminoácidos, oligopéptidos, hidroxicompuestos aromáticos, y/o compuestos con por lo menos un CH activo p. 3, l. 42 - p. 5 l. 25; formulaciones de tinción p. 8, l. 25 - p. 9, l. 61.

En las combinaciones de colorante divulgadas arriba en las referencias (DC-01 - DC-18), el colorante de acuerdo con la presente invención puede ser añadido a las combinaciones de colorante o formulaciones de tinción. Las formulaciones de tinción para el cabello comprenden por lo menos

- 20 (a) 0.001 a 5, preferiblemente 0.005 a 4, más particularmente 0.2 a 3 % en peso de el colorante de la fórmula (110);  
 (b) 1 a 40, preferiblemente 5 a 30 % en peso de un solvente; y  
 (c) 0.01 a 20 % en peso de un adyuvante.

Las formulaciones pueden ser aplicadas sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello humano, en diferentes formas técnicas.

25 Son formas técnicas de las formulaciones por ejemplo una solución, especialmente una solución alcohólica acuosa o acuosa espesada, una crema, espuma, champú, polvo, un gel o una emulsión. Habitualmente, las composiciones para tinción son aplicadas a la fibra que contiene queratina en una cantidad de 50 a 100 g.

Las composiciones para tinción de la presente invención son aplicadas sobre el cabello en un intervalo de temperatura de 25 a 200, preferiblemente 18 a 80, y más preferiblemente de 20 a 40°C.

30 Las formas preferidas de formulaciones son composiciones listas para el uso o dispositivos o 'kits' de varios compartimientos para tinción o cualquiera de sistemas de empaquetado de varios compartimientos, con compartimientos como se describe por ejemplo en el documento US 6,190,421, col 2, l. 16 a 31.

35 Un procedimiento preferido para la aplicación de formulaciones que comprenden los colorantes de la fórmula (1) sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello, es el uso de un dispositivo o "kit" de varios compartimientos para tinción, o cualquier otro sistema de empaquetado de varios compartimientos, como se describe por ejemplo en el documento en WO 97/20545 en la p. 4, l. 19 a l. 27.

40 Por ejemplo, el primer compartimiento contiene el colorante de la fórmula (110) y opcionalmente además colorantes directos y un agente para dar carácter básico, y el segundo compartimiento contiene un agente oxidante; o en el primer compartimiento está el colorante de la fórmula (110) y opcionalmente además colorantes directos, en el segundo compartimiento un agente para dar carácter básico y en el tercer compartimiento un agente oxidante.

El valor de pH de las composiciones de tinción listas para el uso es usualmente de 2 a 11, preferiblemente de 5 a 10.

Preferiblemente las composiciones para tinción, que no son estables frente a la reducción, son preparadas con composiciones libres de agente oxidante, justo antes del proceso de tinción.

45 Las formulaciones adecuadas de colorantes son aquellas en las que el colorante de la fórmula (110) está en forma de polvo.

Las formulaciones en polvo son usadas preferiblemente si ocurren problemas de estabilidad y/o solubilidad, como se describe por ejemplo en el documento DE 197 13 698, p. 2, l. 26 a 54 y p. 3, l. 51 a p. 4, l. 25, y p. 4, l. 41 a p. 5 l. 59.

5 Las formulaciones cosméticas adecuadas para el cuidado del cabello son preparaciones para el tratamiento del  
 10 cabello, por ejemplo preparaciones para el lavado del cabello en la forma de champús y acondicionadores,  
 preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones para el pretratamiento o productos que  
 permanecen, tales como atomizados, cremas, geles, lociones, esponjados y aceites, tónicos para el cabello, cremas  
 para el peinado, geles para el peinado, pomadas, enjuagues para el cabello, empaques para tratamiento,  
 15 tratamientos intensivos para el cabello, preparaciones para dar estructura al cabello, por ejemplo preparaciones para  
 dar ondas al cabello para ondas permanentes (onda caliente, onda suave, onda fría), preparaciones para fortalecer  
 el cabello, preparaciones líquidas para asentar el cabello, espumas para el cabello, atomizados para el cabello,  
 20 preparaciones para blanquear, por ejemplo soluciones de peróxido de hidrógeno, champús para aclarar, cremas  
 para blanquear, polvos para blanquear, pastas o aceites para blanquear, colorantes temporales, semipermanentes o  
 permanentes para el cabello, preparaciones que contienen colorantes autooxidantes, o colorantes naturales para el  
 cabello, tales como henna o manzanilla.

15 Para uso en el cabello humano, las composiciones de tinción pueden ser incorporadas usualmente dentro de un  
 vehículo cosmético acuoso. Los vehículos cosméticos acuosos adecuados incluyen, por ejemplo emulsiones agua  
 en aceite, aceite en agua, aceite en agua en aceite, agua en aceite en agua o PIT y todas las clases de  
 microemulsiones, cremas, atomizados, emulsiones, geles, polvos y también soluciones que forman espuma que  
 contienen tensioactivos, por ejemplo champús u otras preparaciones, que son adecuadas para el uso sobre fibras  
 que contienen queratina. En Research Disclosure 42448 (August 1999) se describen en detalle tales formas de uso.  
 20 Si es necesario, también es posible incorporar las composiciones para tinción dentro de vehículos anhidros, como se  
 describe por ejemplo, en el documento US-3 369 970, especialmente col 1, l. 70 a col 3, l. 55. Las composiciones  
 para tinción son también excelentemente adecuadas para el procedimiento de tinción descrito en el documento DE-  
 A-3 829 870 , usando un peine de tinción o un cepillo de tinción.

25 Los constituyentes del vehículo acuoso están presentes en las composiciones para tinción en cantidades usuales,  
 por ejemplo en las composiciones para tinción pueden estar presentes emulsificantes, en concentraciones de 0.5 a  
 30 % en peso, y espesantes pueden estar presentes en concentraciones de 0.1 a 25 % en peso del total de la  
 composición para tinción.

Por ejemplo en "Dermatology", editado por Ch. Culnan, H. Maibach, editorial Marcel Dekker Inc., Nueva York,  
 Basilea, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, p. 248-250, especialmente en la p. 243, l. 1 a  
 p. 244, l. 12, se describen vehículos adicionales para composiciones para tinción.

30 Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

0.01 a 5 % en peso del colorante de la fórmula (1);

8 % en peso de PEG-5 lauril citrato Sulfosuccinato de disodio, Laureth sulfato de sodio;

20 20 % en peso de sodio cocoanfoacetato;

0.5 % en peso de metoxi PEG/PPG-7/3 aminopropil dimeticona;

35 0.3 % en peso de cloruro de hidroxipropil guar hidroxipropiltrimonio;

2.5 % en peso de PEG-200 gliceril palmato hidrogenado; PEG-7 gliceril cocoato;

0.5 % en peso de PEG-150 diestearato;

2.2. % en peso de ácido cítrico;

perfume, conservantes; y

40 agua hasta 100 %.

El colorante de la fórmula (110) puede ser almacenado en una preparación líquida a pastosa (acuosa o no acuosa) o  
 en la forma de un polvo seco.

Cuando los colorantes y adyuvantes son almacenados juntos en una preparación, la preparación debería ser  
 sustancialmente anhidra con objeto de reducir la reacción de los compuestos.

45 Las composiciones para tinción pueden comprender cualesquier ingrediente activo, aditivos o adyuvantes conocidos  
 para tales preparaciones, como tensioactivos, solventes, bases, ácidos, perfumes, adyuvantes poliméricos,  
 espesantes y estabilizantes livianos.

Los siguientes adyuvantes son usados preferiblemente en las composiciones para tinción del cabello de la presente

invención:

- polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/vinil acrilato, polivinilpirrolidona y copolímeros de vinilpirrolidona/vinil acetato y polisiloxanos;
- 5 -polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa transformados en cuaternarios, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, como están disponibles comercialmente bajo la marca Merquat® 280 y el uso de los mismos en tinción para el cabello como se describe, por ejemplo, en DE-A-4 421 031, especialmente p. 2, l. 20 a 49, o EP-A-953 334;
- copolímeros de acrilamida/cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de dimetilaminoetil metacrilato transformado en cuaternario con sulfato de dietilo/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolinio;
- 10 - polivinil alcohol transformado en cuaternario:
- polímeros zwitteriónicos y anfóteros, tales como copolímeros de cloruro de acrilamido-propiltrimetilamonio /acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metil metacrilato/tert-butilaminoetil metacrilato/2-hidroxipropil metacrilato;
- polímeros aniónicos, tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos entrecruzados, copolímeros de vinil acetato/ácido crotónico, copolímeros de vinilpirrolidona/vinil acrilato, copolímeros de vinil acetato/butil maleato/isobornil acrilato, copolímeros de metil vinil éter/anhídrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/etil acrilato/N-tert-butil acrilamida;
- 15 - espesantes, tales como agar, goma guar, alginatos, goma xantano, goma arábica, goma karaya, harina de algarrobo, gomas de linaza, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo metil celulosa, hidroxialquil celulosa y carboximetil celulosa, fracciones de almidón, y derivados, tales como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas, por ejemplo bentonita o hidrocoloides totalmente sintéticos tales como, por ejemplo, polivinil alcohol;
- 20 - agentes que quedan en estructura, tales como glucosa y ácido maleico;
- compuestos acondicionadores del cabello, tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo, cefalinas, aceites de silicona, y compuestos acondicionadores, tales como aquellos descritos en los documentos 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, o EP-A-312 343, especialmente p. 2, l. 59 - p. 3, l. 11;
- 25 - hidrolizados de proteína, especialmente hidrolizados de elastina, colágeno, queratina, proteína de leche, proteína de soja y proteína de trigo, productos de condensación de los mismos con ácidos grasos e hidrolizados de proteína transformada en cuaternarias;
- aceites de perfume, dimetil isosorbitol y ciclodextrinas,
- 30 - agentes de solubilidad, tales como as etanol, isopropanol, etilen glicol, propilen glicol, glicerol y dietilen glicol,
- ingredientes activos anticaspa, tales como piroctonas, olaminas y Omadina de zinc,
- sustancias para el ajuste del valor de pH;
- pantenol, ácido pantoténico, alantoina, ácidos pirrolidonacarboxílicos y sales de los mismos, extractos de plantas y vitaminas;
- 35 - colesterol;
- agentes estabilizantes contra la luz y sustancias que absorben UV, como se listan en la tabla abajo:

Tabla 2: Sustancias que absorben UV que pueden ser usadas en las composiciones para tinción de la presente invención

No.	Nombre químico	No. CAS
1	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metilen]biciclo-[2.2.1]heptan-2-ona	36861-47-9
2	1,7,7-trimetil-3-(fenilmetilen)biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	15087-24-8
3	(2-hidroxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona	1641-17-4

ES 2 810 200 T3

Tabla 2: Sustancias que absorben UV que pueden ser usadas en las composiciones para tinción de la presente invención		
No.	Nombre químico	No. CAS
4	2,4-dihidroxibenzofenona	131-56-6
5	2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-hidroxi-4-metoxi benzofenona;	131-57-7
7	2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
8	2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
9	1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propane-1,3-diona	70356-09-1
10	3,3,5-trimetil ciclohexil-2-hidroxi benzoato	118-56-9
11	Isopentil p-metoxi cinamato	71617-10-2
12	Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
13	Mentil salicilato	89-46-3
14	2-Etilhexil 2-ciano,3,3-difenilacrilato	6197-30-4
15	2-etilhexil 4-(dimetilamino)benzoato	21245-02-3
16	2-etilhexil 4-metoxicinnamato	5466-77-3
17	2-etilhexil salicilato	118-60-5
18	Ácido benzoico, 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'-oxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0
19	Ácido benzoico, 4-amino-, etil éster, polímero con oxirano	113010-52-9
20	2-propenamida, N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2.2.1]hept-2-iliden)metil]fenil]metil]-, homopolímero	147897-12-9
21	Trietanolamina salicilato	2174-16-5
22	2,2'-metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
23	2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)	187393-00-6
24	Ácido benzoico, 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]disiloxanil]propil]-	155633-54-8

ES 2 810 200 T3

Tabla 2: Sustancias que absorben UV que pueden ser usadas en las composiciones para tinción de la presente invención		
No.	Nombre químico	No. CAS
26	Dimeticodietilbezalmalonato	207574-74-1
27	Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, hexil éster	302776-68-7
28	1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(4-metoxifenil)-	7753-12-0
29	1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)oxi]fenil]-	208114-14-1
30	Ácido 2-propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3
31	Ácido benzoico, 2-hidroxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metil éster	94134-93-7
32	1,2,3-propanetriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
33	Ácido benceno acético, 3,4-dimetoxi-a-oxo-	4732-70-1
34	Ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, etil éster	5232-99-5
35	Ácido antralínico, p-ment-3-il éster	134-09-8
36	1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil)- o Uvasorb K2A	288254-16-0
37	Ácido 2-hidroxi-4-metoxi benzofenona-5-sulfónico	4065-45-6
38	Ácido alpha-(2-oxoborn-3-iliden)tolueno-4-sulfónico y sus sales	56039-58-8
39	Metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-iliden)metil]anilinio sulfato;	52793-97-2
40	Ácido 4- amino benzoico	150-13-0
41	Ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfónico	27503-81-7
42	Ácido 3,3'-(1,4-fenilenedimetilen)bis[7,7-dimetil-2-oxo-biciclo[2.2.1]heptano-1-metanosulfónico]	90457-82-2
43	Ácido 1H-bencimidazole-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenilen)bis-, sal de sodio	180898-37-7
44	Ácido bencenosulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-, sal de monosodio	92484-48-5
45	1-dodecanaminio, N-[3-[4-(dimetilamino)benzoil]amino]-propil]N,N-dimetil-, sal con ácido 4-metilbencenosulfónico (1:1)	156679-41-3
46	Cloruro de 1-propanaminio, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)-amino]-,	177190-98-6
47	Ácido 1H-bencimidazole-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenilen)bis-	170864-82-1

## ES 2 810 200 T3

Tabla 2: Sustancias que absorben UV que pueden ser usadas en las composiciones para tinción de la presente invención		
No.	Nombre químico	No. CAS
48	Metil sulfato de 1-propanaminio, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-	340964-15-0
49	Sal de mono sodio del ácido 2,2'-bis(1,4-fenilen)-1H-bencimidazole-4,6-disulfónico o disodio fenil dibencimidazol tetrasulfonato o Neoheliopan AP	349580-12-7,

Además, en las composiciones para tinción pueden usarse las siguientes combinaciones:

- sustancias catiónicas de benzotriazoles que absorben UV como se describen por ejemplo en el documento WO 01/36396 especialmente en la p. 1, l. 20 a p. 2, l. 24, y preferiblemente en la p. 3 a 5, y en la p. 26 a 37;
- 5 - sustancias catiónicas de benzotriazoles que absorben UV en combinación con antioxidantes, como se describe en el documento WO 01/36396, especialmente en la p. 11, l. 14 a p. 18;
- sustancias que absorben UV en combinación con antioxidantes como se describe en el documento de EEUU 5 922 310, especialmente en col 2, l. 1 a 3;
- 10 - sustancias que absorben UV en combinación con antioxidantes como se describe en el documento de EEUU 4 786 493, especialmente en col 1, 42 a col 2, l. 7, y preferido en col 3, 43 a col 5, l. 20;
- combinación de sustancias que absorben UV como se describe en el documento de EEUU 5 830 441, especialmente en col 4, l. 53 a 56;
- combinación de sustancias que absorben UV como se describe en el documento WO 01/36396, especialmente en la p. 11, l. 9 a 13; o
- 15 - derivados de triazina como se describe en el documento WO 98/22447, especialmente en la p. 1, l. 23 a p. 2, l. 4, y preferido en la p. 2, l. 11 a p. 3, l. 15 y más preferido en la p. 6 a 7, y 12 a 16. las preparaciones cosméticas adecuadas pueden contener usualmente de 0.05 a 40 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 20 % en peso, con base en el peso total de la composición, de una o más sustancias que absorben UV;
- reguladores de consistencia, tales como ésteres de azúcar, poliol ésteres o poliol alquil éteres;
- 20 - grasas y ceras, tales como espermaceti, cera de abejas, cera montana, parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos;
- alcanolamidas grasas;
- polietilen glicoles y polipropilen glicoles que tienen un peso molecular de 150 a 50 000, por ejemplo tales como los descritos en el documento EP-A-801 942, especialmente p. 3, l. 44 a 55,
- 25 - agentes de formación de complejos, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,
- sustancias de hinchamiento y penetración, tales como polioles y poliol éteres, como se listan de manera extensiva, por ejemplo, en EP-A-962 219, especialmente p. 27, l. 18 a 38, por ejemplo glicerol, propilen glicol, propilen glicol monoetil éter, butil glicol, bencil alcohol, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirroles;
- 30 - agentes de opacidad, tales como látex;
- agentes de perlado, tales como etilen glicol mono- y diestearato;
- propelentes, tales como mezclas de propano-butano, N<sub>2</sub>O, dimetil éter, CO<sub>2</sub> y aire;
- antioxidantes; preferiblemente los antioxidantes fenólicos y compuestos de nitroxilo impedidos divulgados en ip.com (IPCOM # 000033153D);
- 35 - polímeros que contienen azúcar, como se describen en el documento EP-A-970 687;

## ES 2 810 200 T3

- sales de amonio cuaternario, como se describen en el documento WO 00/10517;
- agentes que inhiben bacterias, como conservantes que tienen una acción específica contra bacterias gram-positivas, tales como 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, clorhexidina (1,6-di(4-clorofenil-biguanido)hexano) o TCC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Un gran número de sustancias aromáticas y aceites etéreos también tienen propiedades antimicrobianas. Son ejemplos típicos los ingredientes activos eugenol, mentol y timol en aceite de clavo, aceite de menta y aceite de tomillo. un agente desodorizante natural de interés es el alcohol de terpeno farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), que está presente en aceite de flor de lima. El monolaurato de glicerol ha probado también ser un agente bacteriostático. la cantidad de los agentes adicionales que inhiben bacterias, presentes es usualmente de 0.1 a 2 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la preparación.
- 5
- 10 Generalmente, las composiciones para tinción comprenden por lo menos un tensioactivo. Los tensioactivos adecuados son zwitteriónicos o anfólicos, o más preferiblemente tensioactivos aniónicos, no iónicos y/o catiónicos.  
  
Los tensioactivos aniónicos adecuados en las composiciones para tinción incluyen todas las sustancias aniónicas con actividad superficial que son adecuadas para uso en el cuerpo humano. Tales sustancias se caracterizan por un grupo aniónico que imparte solubilidad en agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipofílico que tiene aproximadamente 10 a 22 átomos de carbono. Adicionalmente, en la molécula pueden estar presentes grupos glicol o poliglicol éter, grupos éster, éter y amida y también grupos hidroxil. Los siguientes son ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados, cada uno en la forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales de mono-, di- o trialcanol amonio que tiene 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:  
  
- ácidos grasos lineales que tienen 10 a 22 átomos de carbono (jabones),  
  
15 - ácidos éter carboxílicos de la fórmula  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ , en la cual R es un grupo alquilo lineal que tiene 10 a 22 átomos de carbono y  $x = 0$  o de 1 a 16,  
  
- acil sarcósidos que tienen 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,  
  
- acil tauridas que tienen 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,  
  
- acil isotionatos que tienen 10 a 18 átomos de carbono en el grupo acilo,  
  
25 - mono- y dialquil ésteres de ácido sulfosuccínico que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y monoalquilpolioxiéteres sulfosuccínicos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y de 1 a 6 grupos oxietilo,  
  
- alcano sulfonatos lineales que tienen 12 a 18 átomos de carbono,  
  
-  $\alpha$ -olefin sulfonatos lineales que tienen 12 a 18 átomos de carbono,  
  
30 - metil ésteres de ácidos  $\alpha$ -sulfo grasos de ácidos grasos que tienen 12 a 18 átomos de carbono,  
  
- alquil sulfatos y alquil poliglicol éter sulfatos de la fórmula  $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$ , en la cual R' es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene 10 a 18 átomos de carbono y  $x' = 0$  o de 1 a 12,  
  
- mezclas de hidroxisulfonatos con actividad superficial, de acuerdo con DE-A-3 725 030;  
  
- hidroxialquilpolietilén y/o hidroxialquilenpropilén glicol éteres sulfatados de acuerdo con DE-A-3 723 354, especialmente p. 4, l. 42 a 62,  
  
35 - sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen 12 a 24 átomos de carbono y 1 a 6 enlaces dobles de acuerdo con DE-A-3 926 344, especialmente p. 2, l. 36 a 54,  
  
- 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 que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, o  
  
40 - tensioactivos aniónicos, como se describen en el documento WO 00/10518, especialmente p. 45, l. 11 a p. 48, l. 3.  
  
Los tensioactivos aniónicos preferidos son alquil sulfatos, alquil poliglicol étersulfatos y ácidos éter carboxílicos que tienen 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicol éter en la molécula, y también especialmente sales de ácidos carboxílicos  $C_8$ - $C_{22}$  saturados y especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.  
  
45 Son tensioactivos zwitteriónicos terminados los compuestos con actividad superficial que portan por lo menos un grupo amonio cuaternario y por lo menos un grupo  $-COO^-$  o  $-SO_3^-$  en la molécula. Se da preferencia a las

denominadas betainas, tales como los N-alquil N,N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoalquildimetilamonio glicinato, N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo cocoacilaminopropildimetilamonio glicinato, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolina que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también cocoacilaminoethylhidroxiethylcarboximetil glicinato. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido por el nombre CTFA cocoamidopropil betaina.

Los tensioactivos anfólicos son compuestos con actividad superficial que, adicionalmente un grupo alquilo o -acilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, contienen por lo menos un grupo amino libre y por lo menos un grupo -COOH o -SO<sub>3</sub>H en la molécula y son capaces de formar sales internas. Los ejemplos de tensioactivos anfólicos adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, en los que cada uno tiene aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfólicos a los cuales se da especial preferencia son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoethylaminopropionato y C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> acilsarcosina.

En el documento WO 00/10519 se describen tensioactivos no iónicos adecuados, especialmente p. 45, l. 11 a p. 50, l. 12. Los tensioactivos no iónicos contienen como grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo polioliol, un grupo polialquilen glicol éter o una combinación de grupos polioliol y poliglicol éter. Tales compuestos son, por ejemplo:

- productos de adición de 2 a 30 mol de óxido de etileno y/o 0 a 5 mol de óxido de propileno con alcoholes grasos lineales que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono y con alquifenoles que tienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,
- mono- y di-ésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> de productos de adición de 1 a 30 mol de óxido de etileno con glicerol,
- alquil C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> mono- y -oligoglicósidos y análogos de ellos etoxilados,
- productos de adición de 5 a 60 mol de óxido de etileno con aceite de ricino y aceite de ricino hidrogenado,
- productos de adición de óxido de etileno con ésteres de ácidos grasos de sorbitano,
- productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácidos grasos.

Los tensioactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/o propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden ser productos que tienen una distribución homóloga "normal" o productos que tienen una distribución homóloga restringida. La distribución homóloga "normal" son mezclas de homólogos obtenidos en la reacción de alcohol graso y óxido de alquilen, usando como catalizadores metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos. Por otro lado, se obtienen las distribuciones homólogas restringidas, cuando como catalizadores se usan, por ejemplo, hidrotalcitas, sales de metales alcalinos de ácidos etercarboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos.

Puede preferirse el uso de productos que tienen distribución homóloga restringida.

Los ejemplos de tensioactivos catiónicos que pueden ser usados en las composiciones para tinción son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a haluros de amonio, tales 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 tricetil-metilamonio. Otros tensioactivos catiónicos que pueden ser usados son los hidrolizados de proteína transformados en cuaternarios.

También son adecuados aceites catiónicos de silicona, tales como, por ejemplo, los productos disponibles comercialmente Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning 929 emulsion (que comprende una silicona modificada con hidroxilamino, que es denominada también como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) y también Abil@-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; poldimetilsiloxanos dicuaternarios, quaternium-80), o siliconas, como se describen en el documento WO 00/12057, especialmente p. 45, l. 9 a p. 55, l. 2.

Como tensioactivos en las presentes composiciones para tinción son preferidas también las alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácidos grasos, tales como la estearilamidopropil-dimetilamina obtenible bajo el nombre Tego Amid® 18. Se distinguen no sólo por un buen efecto acondicionador, sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

Son también muy fácilmente biodegradables los compuestos de éster cuaternarios, denominados "ésterquats", tales como los metil hidroxialquil-dialcooilalquilamonio metosulfatos comercializados bajo la marca registrada

Stepantex®.

Un ejemplo de un derivado cuaternario de azúcar que puede ser usado como tensioactivo catiónico, es el producto comercial Glucquat® 100, de acuerdo con la nomenclatura CTFA un "cloruro de lauril metil gluceth-10 hidroxipropil diamonio".

5 Los compuestos que contienen grupo alquilo usados como tensioactivos pueden ser sustancias individuales, pero generalmente en la preparación de tales sustancias se prefiere el uso de materias primas naturales de origen vegetal o animal, con el resultado de que las mezclas de sustancias obtenidas tienen diferentes longitudes de cadena alquilo, de acuerdo con el material de partida particular usado.

10 Las fibras que contienen queratina son tratadas preferiblemente con el colorante de la fórmula (110), en presencia de un agente reductor.

Los agentes reductores preferidos son por ejemplo ácido tioglicólico o sales del mismo, glicerina monotioglicolato, cisteína, homocisteína, ácido 2-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetilamina, ácido tioláctico y las sales del mismo, tioglicerina, sulfito de sodio, ditionito, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio, hidroquinona o fosfitos.

15 Son métodos preferidos:

a. tratamiento de las fibras que contienen queratina con el colorante de la fórmula (110),

b. uso por el período de tiempo deseado del cabello coloreado,

20 c. remoción del color aplicado en el paso a. del cabello, mediante contacto del cabello con una composición en base acuosa para la remoción del color, que contiene un agente reductor capaz de interrumpir los enlaces -S-S- entre la molécula del colorante y la superficie de la fibra de cabello, para causar que la molécula del colorante se disocie de la fibra de cabello.

Son otros métodos preferidos, el tratamiento del cabello con

a. un agente reductor, y

25 b. por lo menos un colorante individual de sulfuro de estirilo de la fórmula (110) como se definió anteriormente y, opcionalmente

c. con un agente oxidante.

Generalmente, la secuencia de los pasos de reacción no es importante, el agente reductor puede ser aplicado primero o en un paso final.

Se prefiere un proceso, que comprende el tratamiento del cabello

30 a1) con el colorante de la fórmula (110), y

b1) luego con un agente reductor; o

un proceso, que comprende el tratamiento del cabello

a2) con un agente reductor y

b2) luego con el colorante de la fórmula (110), como se definió anteriormente .

35 Se prefiere además un proceso, que comprende el tratamiento del cabello

a) con un agente reductor,

b) luego con el colorante de la fórmula (110), y

c) luego con un agente oxidante.

Un proceso adicional comprende el contacto del cabello

40 a) con el colorante de la fórmula (110),

b) luego con un agente reductor, y

c) luego con un agente oxidante.

Usualmente, el agente oxidante es aplicado junto con un ácido o una base.

El ácido es por ejemplo ácido cítrico, ácido fosfórico o tartrato ácido.

La base es por ejemplo hidróxido de sodio, amoníaco o monoetanolamina.

5 El colorante de la fórmula (110) es adecuado para tinción del cabello por todas partes, es decir cuando se tiñe el cabello por primera vez, y también para tinción repetida subsiguiente, o tinción de bucles o partes del cabello.

El colorante de la fórmula (110) es aplicado sobre el cabello por ejemplo mediante masaje con la mano, un peine, un cepillo o una botella, o una botella que se combina con un peine o una boquilla.

10 En los procesos para teñir, sea que la tinción es llevada a cabo o no en presencia de un colorante adicional, dependerá del tono de color que quiere obtenerse.

Se prefiere más un proceso para teñir fibras que contienen queratina, el cual comprende el tratamiento de la fibra que contiene queratina con el colorante de la fórmula (110), una base y un agente oxidante.

15 El proceso de tinción por oxidación involucra usualmente el aclaramiento, es decir involucra la aplicación a las fibras que contienen queratina, a pH básico, de una mezcla de base y solución acuosa de peróxido de hidrógeno, dejando permanecer sobre el cabello la mezcla aplicada y luego enjuagando el cabello. Esto permite, particularmente en el caso de tinción del cabello, que la melanina se aclare y el cabello sea teñido.

El aclaramiento de la melanina tiene el efecto ventajoso de crear una tinción unificada en el caso de cabello gris, y, en el caso de cabello pigmentado de modo natural, de resaltar el color, es decir hacerlo más visible.

20 En general, la composición que contiene agente oxidante es dejada sobre la fibra por 0 a 15 minutos, en particular por 0 a 5 minutos a 15 a 45°C, usualmente en cantidades de 30 a 200 g.

Son agentes oxidantes por ejemplo persulfato o soluciones diluidas de peróxido de hidrógeno, emulsiones de peróxido de hidrógeno o geles de peróxido de hidrógeno, también son aplicables peróxidos de metales alcalinotérreos, peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de urea, peróxidos de melamina, o fijaciones de bromato de metal alcalino, si se usa un polvo de matiz sobre la base de colorantes para el cabello semipermanentes directos.

25 Son agentes oxidantes preferidos adicionalmente

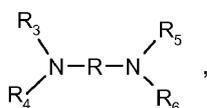
- agentes oxidantes para lograr coloración aclarada, como se describe en el documento WO 97/20545, especialmente p. 9, l. 5 a 9,

30 - agentes oxidantes en la forma de solución para la fijación de onda permanente, como se describe en el documento DE-A-19 713 698 , especialmente p. 4, l. 52 a 55, y l. 60 y 61 o EP-A-1062940, especialmente p. 6, l. 41 a 47 (y en el equivalente WO 99/40895).

El agente oxidante más preferido es peróxido de hidrógeno, usado preferiblemente en una concentración de aproximadamente 2 a 30 %, más preferiblemente aproximadamente 3 a 20%, y con máxima preferencia de 6 a 12% en peso de la composición correspondiente.

35 Los agentes oxidantes pueden estar presentes en las composiciones para tinción de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0.01 % a 6 %, especialmente de 0.01 % a 1 %, sobre la base de la totalidad de la composición para tinción.

40 En general, la tinción con un agente oxidante es llevada a cabo en presencia de una base, por ejemplo amoníaco, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalinotérreo (potasio o litio), alcohol aminas, tales como mono-, di- o trietanolamina, hidróxidos de metal alcalino (sodio), hidróxidos de metal alcalinotérreo o compuestos de la fórmula



en la que

R es un residuo de propileno, que puede estar sustituido con OH o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son independientemente o independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxil alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

5 El valor de pH de la composición que contiene agente oxidante es usualmente de aproximadamente 2 a 7, y en particular aproximadamente 2 a 5.

Un procedimiento preferido para la aplicación de formulaciones que comprenden los colorantes de la fórmula (1) sobre la fibra que contiene queratina, preferiblemente el cabello, es el uso de un dispositivo o "kit" de varios compartimientos para tinción o cualquier otro sistema de empaquetado de varios compartimientos, como se describe por ejemplo en el documento WO 97/20545 en la p. 4, l. 19 a l. 27.

10 El primer compartimiento contiene por ejemplo por lo menos un colorante de la fórmula (1) y opcionalmente además colorantes directos y un agente para dar carácter básico, y en el segundo compartimiento contiene un agente oxidante; o en el primer compartimiento por lo menos un colorante de la fórmula (1) y opcionalmente además colorantes directos, en el segundo compartimiento un agente para dar carácter básico y en el tercer compartimiento un agente oxidante.

15 Generalmente el cabello es enjuagado después del tratamiento con la solución de tinción y/o solución de onda permanente.

Un método adicional preferido de tinción del cabello con colorantes oxidantes comprende

20 a. mezcla del colorante de la fórmula (110) y opcionalmente por lo menos un compuesto de acoplamiento y por lo menos un compuesto de desarrollo, y un agente oxidante, que opcionalmente contiene por lo menos un colorante adicional, y

b. Contacto de las fibras que contienen queratina con la mezcla, como se preparó en el paso a.

El valor de pH de la composición libre de agente oxidante es usualmente de 3 a 11, y en particular de 5 a 10, y de modo más particular aproximadamente 9 a 10.

25 Preferiblemente, una composición lista para el uso es preparada de acuerdo con una primera realización preferida, mediante un proceso que comprende un paso preliminar que involucra el almacenamiento separado, por un lado, de una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para teñir, por lo menos un compuesto de desarrollo, especialmente seleccionado de para-fenilendiaminas y bis(fenil)-alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, por lo menos un agente de acoplamiento, especialmente seleccionado de meta-fenilendiaminas y las sales de adición ácida de las mismas, y por lo menos un colorante de la fórmula (1), por otro

30 lado, una composición (B) que contiene, en un medio que es adecuado para teñir, por lo menos un agente oxidante, y mezcla de (A) y (B) conjuntamente de manera inmediata antes de aplicar esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

35 De acuerdo con una segunda realización preferida para la preparación de la composición de colorante lista para uso, el proceso incluye un paso preliminar que involucra el almacenamiento separado, por un lado, de una composición (A) que comprende, en un medio que es adecuado para teñir, por lo menos un compuesto de desarrollo, seleccionado especialmente de para-fenilendiaminas y bis(fenil)alquilendiaminas, y las sales de adición ácida de las mismas, por lo menos un compuesto de acoplamiento, seleccionado especialmente de meta-fenilendiaminas y las sales de adición ácida de las mismas; por otro lado, una composición (A') que comprende, en un medio que es adecuado para teñir, por lo menos un colorante de la fórmula (1), y, finalmente, una composición (B) que contiene,

40 en un medio que es adecuado para teñir, por lo menos un agente oxidante como se definió anteriormente, y la mezcla conjunta de ellos en el momento del uso, inmediatamente antes de la aplicación de esta mezcla a las fibras que contienen queratina.

45 La composición (A') usada de acuerdo con esa segunda realización puede estar opcionalmente en forma de polvo, en la que el colorante de la fórmula (110) constituye, en este caso, toda la composición (A') u opcionalmente está disperso en un excipiente pulverulento orgánico y/o inorgánico. Cuando está presente en la composición A', el excipiente orgánico puede ser de origen sintético o natural y es seleccionado en particular de entre polímeros sintéticos entrecruzados y no entrecruzados, polisacáridos tales como celulosas y almidones modificados o no modificados, así como productos naturales tales como aserrín o gomas de planta (goma guar, goma de algarrobo, goma xantano, etc.). Cuando está presente en la composición (A'), el excipiente inorgánico puede contener óxidos

50 metálicos tales como óxidos de titanio, óxidos de aluminio, caolín, talco, silicatos, mica y sílices.

Un excipiente muy adecuado en las composiciones para tinción de acuerdo con la invención es aserrín. La composición (A') en polvo puede contener también aglutinantes o productos de recubrimiento, en una cantidad que

preferiblemente no excede aproximadamente 3% en peso, respecto al peso total de la composición (A'). Estos aglutinantes son seleccionados preferiblemente de aceites y sustancias grasas líquidas de origen inorgánico, sintético, animal o planta.

5 Además, se prefiere un proceso de tinción de fibras que contienen queratina, de los colorantes de la fórmula (1) con compuestos autooxidables y opcionalmente colorantes adicionales.

Además, se prefiere un proceso para teñir fibras que contienen queratina con el colorante de la fórmula (110) y compuestos diazotados protegidos, el cual comprende,

10 a. tratamiento de las fibras que contienen queratina bajo condiciones alcalinas con por lo menos un compuesto diazotado protegido y un compuesto de acoplamiento, y opcionalmente un compuesto de desarrollo y opcionalmente un agente oxidante, y opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y opcionalmente con el colorante de la fórmula (110); y

b. ajuste del pH en el intervalo de 6 a 2 mediante tratamiento con un ácido, opcionalmente en presencia de un colorante adicional, y opcionalmente el colorante de la fórmula (110), con la condición de que por lo menos en un paso a. o b. esté presente el colorante de la fórmula (110).

15 El compuesto diazotado protegido y compuesto de acoplamiento y opcionalmente el agente oxidante y compuesto de desarrollo, pueden ser aplicados en cualquier orden deseado, sucesivamente o simultáneamente.

Preferiblemente, el compuesto diazotado protegido y el compuesto de acoplamiento son aplicados simultáneamente, en una composición individual.

20 "Condiciones alcalinas" denota un pH en el intervalo de 8 a 10, preferiblemente 9-10, especialmente 9.5-10, que son logrados mediante la adición de bases, por ejemplo carbonato de sodio, amoníaco o hidróxido de sodio.

Las bases pueden ser añadidas al cabello, a los precursores de colorante, al compuesto diazotado protegido y/o al componente de acoplamiento soluble en agua o a las composiciones para tinción que comprenden los precursores de colorante.

25 Los ácidos son por ejemplo ácido tartárico o ácido cítrico, un gel de ácido cítrico, una solución amortiguadora adecuada, opcionalmente con un colorante ácido.

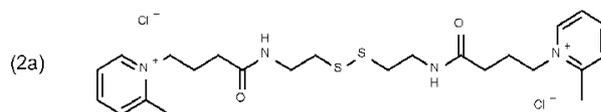
La relación de la cantidad de composición alcalina para tinción aplicada en la primera etapa a la de composición ácida para tinción aplicada en la segunda etapa es preferiblemente de aproximadamente 1:3 a 3:1, especialmente aproximadamente 1:1.

30 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se especifique de otro modo, las partes y porcentajes se refieren al peso. Las cantidades de colorante especificado están relacionadas con el material que es coloreado.

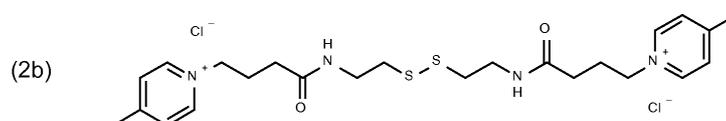
### A. Ejemplos de preparación

Procedimiento general para la preparación de colorantes de disulfuro de diestiril piridinio. Sólo el colorante de disulfuro de la fórmula 110 es parte de la invención.

35 Se disuelve 1 mol equivalente de producto intermedio



o



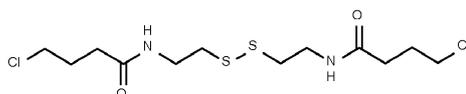
40 en 10 ml de etanol. Bajo agitación, a 20°C, se añade 2.1 equivalente molar de aldehído. Se mezclan 5 equivalentes molares de pirrolidina y 5.1 equivalentes molares de ácido acético, mientras se mantiene la temperatura de la

mezcla entre 0-5°C. La solución de reacción es enfriada a 0°C. Se añade gota a gota la solución de pirrolidina acetato, durante la solución se mantiene la temperatura entre 0-5°C. Se agita la mezcla de reacción por 30 minutos a 0-5°C y por otras 20 horas a 20°C. Cuando se forma un precipitado, se diluye la mezcla con una pequeña cantidad de etanol, se separa por filtración, se lava con acetona y se seca. Puede alcanzarse purificación adicional mediante suspensión del material crudo en una mezcla de 2-propanol/acetona/acetato de etilo (relación de volumen 1:1:1). Si no se forma precipitado, se coloca la mezcla de reacción dentro de 200 ml de acetato de etilo. Se separa por filtración el precipitado, se le lava con acetato de etilo frío y se seca bajo vacío elevado.

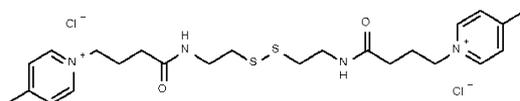
Se registran los espectros <sup>1</sup>H RMN en un Bruker Avance III/3000; Topspin 3.0.

### Ejemplo A1

#### 10 a) Síntesis de N,N-bis(4-clorobutilil)cistamina

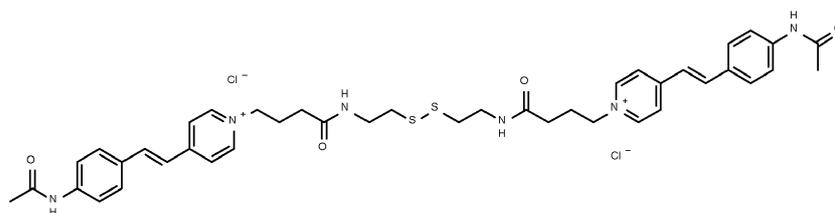


Se preparó N,N-bis(4-clorobutilil)cistamina de acuerdo con la literatura [J. Org. Chem. 64 (8)(1999) 2903]. b) dicloruro de 4-(4-metilpiridin-1-io-1-il)-N-[2-[2-[4-(4-metilpiridin-1-io-1-il)butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida (producto 2b intermedio)



La reacción es ejecutada bajo una atmósfera de nitrógeno. Se suspenden 10.0 g (0.0277 mol) de N,N-bis(4-clorobutilil)cistamina en 50 ml de tert. amilalcohol. Bajo agitación, se añaden 5.7 g (0.061 mol) de 4-picolina. Se calienta la suspensión de reacción a 105°C y se mantiene a aquella temperatura por 12 horas. Se enfría la mezcla de reacción a 20°C. En un intervalo de 10 minutos se añaden 50 ml de acetato de etilo enfriado con hielo. Se agita la mezcla de reacción por 30 minutos y se la coloca dentro de 400 ml de acetato de etilo enfriado con hielo. Se agita por 10 minutos la suspensión formada. Se decanta el solvente y se añaden nuevamente 200 ml de acetato de etilo enfriado con hielo. Se agita por 10 minutos la suspensión. Se separa por filtración y seca al vacío el precipitado. Rendimiento: 13 g (87 %).

#### 25 c) dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(4-acetamidofenil)vinil]piridin-1-io-1-il]-N-[2-[2-[4-[(E)-2-(4-acetamidofenil)vinil]piridin-1-io-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(101)

Se disuelven 1.5 g (0.0027 mol) de producto 2b intermedio y 0.9 g (0.002553 mol) de 4-acetamidobenzaldehído en 10 ml etanol. Se agita la mezcla de reacción y se enfría a 0-5°C. Se añade gota a gota una mezcla de 1.6 ml (0.0189 mol) de pirrolidina y 1.1 ml de ácido acético (0.0189 mol). Durante la adición, se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción entre 0-5°C. Se agita la mezcla de reacción por 30 minutos a 0-5°C y 20 horas a 20°C. La mezcla de reacción obtenida es colocada dentro de 190 ml de 2-propanol. Se agita por 3 horas a 0-5°C la suspensión amarilla. Se separa por filtración el precipitado formado, se lava con 2-propanol, dos veces con 100 ml de acetato de etilo y se seca bajo vacío elevado a 40°C. Rendimiento: 470 mg, sólido naranja.

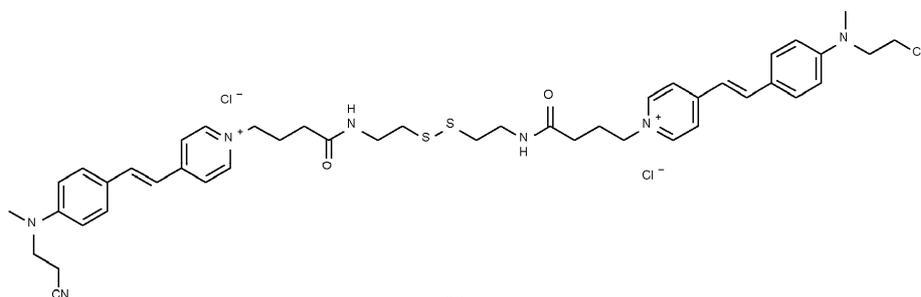
35 UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 370 nm.

<sup>1</sup>H RMN (MeOD): δ = 1.2 (s; CH<sub>3</sub>CO), 2.2 - 2.4 (m; br, traslapamiento de señales, CH<sub>2</sub>), 2.83 (m; CH<sub>2</sub>), 3.45 (m; CH<sub>2</sub>), 4.55 (t; NCH<sub>2</sub>), 7.4 y 7.9 (cada dd; CH=CH), 8.15 y 8.8 (cada m; aril-H) ppm.

MS (ESI) C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> (767.01), m/z<sub>hallado</sub> = 383.

### Ejemplo A2

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-[4-[2-cianoetil(metil)amino]fenil]vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[(E)-2-[4-[2-cianoetil(metil)amino]fenil]vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil-disulfanil]etil]butanamida



5 Se hacen reaccionar 1.5 g (0.0027 mol) de producto 2b intermedio y 1.04 g (0.00553 mol) de 4-cianoetil metilamino-benzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general. Rendimiento: 860 mg, sólido naranja.

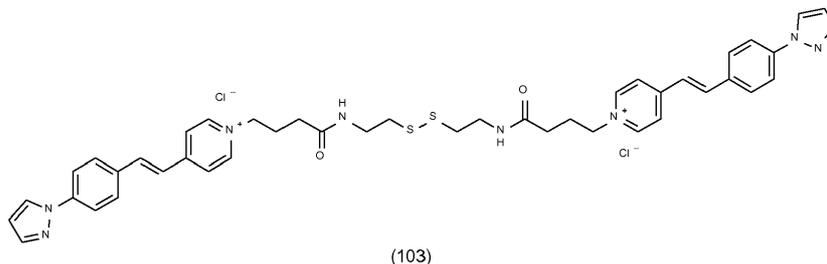
UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 460 nm.

<sup>1</sup>H RMN (MeOD): δ = 2.0, 2.2 - 2.4, 2.7 - 2.9, 3.2 (m; señales que se traslapan, CH<sub>2</sub>), 3.80 (m; NCH<sub>3</sub>), 4.50 (t; NCH<sub>2</sub>), 6.8 - 6.9 (m; aril-H), 7.1 y 7.8 (cada d; CH=CH), 7.6, 8.0 y 8.6 (cada m; aril-H) ppm.

MS (ESI) C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> (816.4), m/z<sub>hallado</sub> = 408.

#### 10 Ejemplo A3

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(4-pirazol-1-ilfenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[(E)-2-(4-pirazol-1-ilfenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil-disulfanil]etil]butanamida



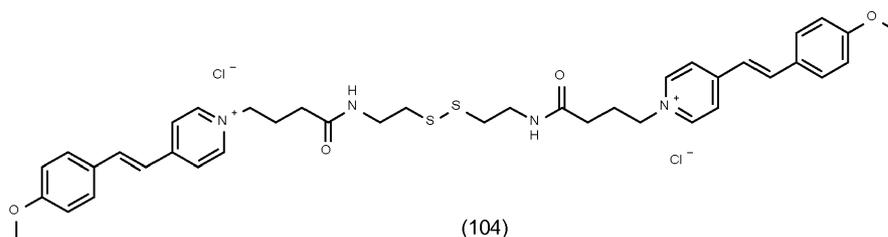
15 Se hacen reaccionar 1.5 g (0.0027 mol) de producto 2b intermedio y 1.00 (0.00553 mol) de 4-(1H-pirazol-1-il)benzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general. Rendimiento: 1.28 g, sólido amarillo.

UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 370 nm.

20 <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.19- 2.22 (m; CH<sub>2</sub>), 2.77(t; CH<sub>2</sub>), 3.29 (m; CH<sub>2</sub>), 4.55 (t; NCH<sub>2</sub>), 6.60 (m; aril-H); 7.81, 7.90, 7.98 (m; aril-H), 7.60 y 8.1 (cada d; CH=CH), 8.25 (d; aril-H), 8.31 (m; CONH), 8.62 y 8.98 (m; aril-H) ppm.

#### Ejemplo A4

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(4-metoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[(E)-2-(4-metoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil-disulfanil]etil]butanamida



25

Se hacen reaccionar 3.0 g (0.0055 mol) de producto (2b) intermedio y 1.53 g (0.0113 mol) de 4-metoxi-benzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general.

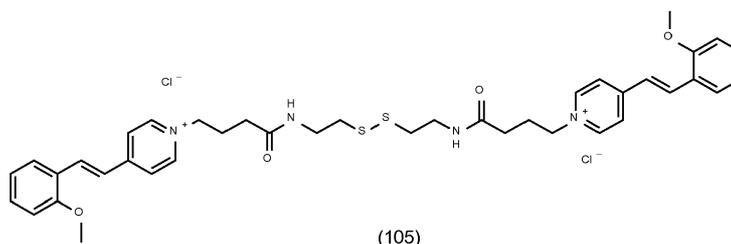
Rendimiento: 1.1 g, sólido amarillento.

UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 369 y 385 nm.

- 5 <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.3 - 1.4 (m; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.17 (m; CH<sub>2</sub>), 2.77 (t, CH<sub>2</sub>), 3.22 (m; CH<sub>2</sub>), 4.1 (m; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 4.52 (t; NCH<sub>2</sub>), 7.11 (d; aril-H); 7.37 y 8.00 (cada d; CH=CH), 7.70 (m; aril-H), 8.18 (d; aril-H), 8.37 (t; CONH), 8.93 (d; aril-H) ppm.

### Ejemplo A5

- 10 Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(2-metoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(2-metoxi-1-ilfenil)vinil]piridin-1-io-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



Se hacen reaccionar 3.0 g (0.0055 mol) de producto 2b intermedio y 1.53 g (0.0113 mol) de 2-metoxi-benzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general.

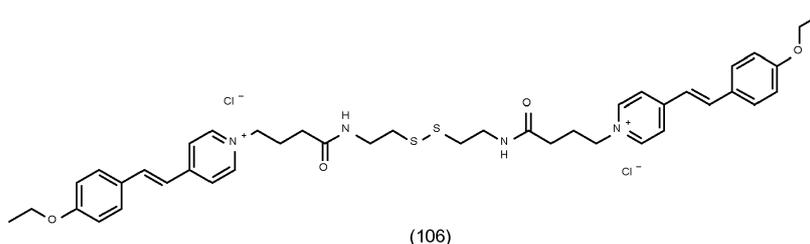
- 15 Rendimiento: 500 mg, sólido amarillento.

UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 370 y 385 nm.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.1- 2.2 (m; CH<sub>2</sub>), 2.76 (m; CH<sub>2</sub>), 3.30 (m; CH<sub>2</sub>), 3.90 (s; OCH<sub>3</sub>), 4.54 (t; NCH<sub>2</sub>), 7.05 (t; aril-H), 7.16 (d; aril-H), 7.40 (t; aril-H), 7.54 y 8.08 (cada d; CH=CH), 7.76 (d; aril-H), 8.24 (d; aril-H), 8.33 (m; CONH), 8.93 (d, aril-H) ppm.

### 20 Ejemplo A6

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(4-etoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(4-etoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



- 25 Se hacen reaccionar 3.0 g (0.0027 mol) de producto 2b intermedio y 1.7 g (0.0113 mol) de 4-etoxi-benzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general.

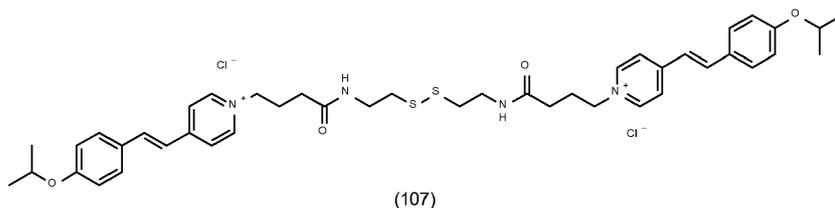
Rendimiento: 1.1 g, sólido amarillo.

UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 372 y 385 nm.

- 30 <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.15, 2.76 (cada m; CH<sub>2</sub>), 3.20 (m; señales que se traslapan, CH<sub>2</sub>), 3.83 (s; OCH<sub>3</sub>), 4.51 (t; NCH<sub>2</sub>), 7.05 (t; aril-H), 7.36 y 8.02 (cada d; CH=CH), 7.72 (d; aril-H), 8.18 (d; aril-H), 8.23 (m; CONH), 8.90 (d; aril-H) ppm.

### Ejemplo A7

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(4-isopropoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(4-isopropoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



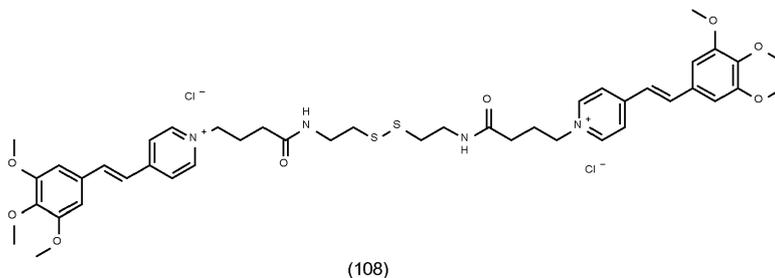
Se hacen reaccionar 1.5 g (0.0027 mol) de producto 2b intermedio y 0.91 g (0.00553 mol) de 4-isopropoxibenzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general.

5 Rendimiento: 1.3 g, polvo amarillo.

$^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.0 - 1.4 (cada t;  $\text{CH}_3$ ), 2.0 - 2.2 (m;  $\text{CH}_2$ ), 2.7 - 2.9 (m;  $\text{CH}_2$ ), 3.34 (m;  $\text{CH}_2$ ), 4.09 y 4.11 (cada q;  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 4.50 (t;  $\text{NCH}_2$ ), 7.05 (d; aril-H); 7.36 y 8.00 (cada d;  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 8.18 (m; aril-H), 8.3 (m;  $\text{CONH}$ ), 8.90 (d; aril-H) ppm.

### Ejemplo A8

10 Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(3,4,5-trimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(3,4,5-trimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



Se hacen reaccionar 3.0 g (0.0055 mol) de producto (2b) intermedio y 2.21 g (0.0113 mol) de 3,4,5-trimetoxibenzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general.

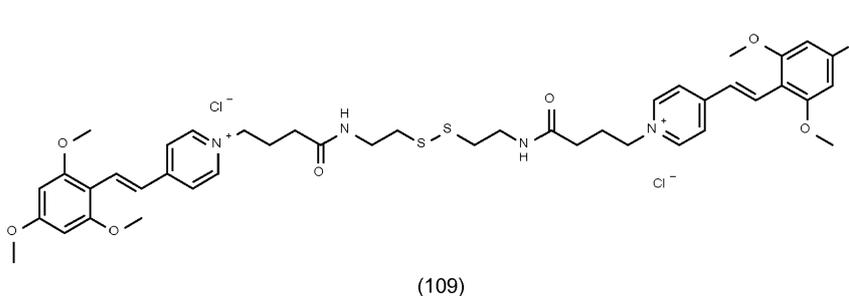
15 Rendimiento: 660 mg, sólido amarillo.

$\text{UV}_{\text{vis}}$ :  $\lambda_{\text{máx}}$  = 363 y 385 nm.

$^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.18, 2.77 y 3.30 (m;  $\text{CH}_2$ ), 3.73 y 3.87 (cada s;  $\text{OCH}_3$ ), 4.53 (t;  $\text{NCH}_2$ ), 7.11 (s; aril-H); 7.54 y 8.00 (cada d;  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 8.2 (d; aril-H), 8.32 (t;  $\text{CONH}$ ), 8.96 (d; aril-H) ppm.

### 20 Ejemplo A9

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(2,4,6-trimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(2,4,6-trimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



25 Se disuelve una mezcla de 6 g (0.011 mol) de producto 2b intermedio y 4.5 g (0.0285 mol) de 2,4,6-trimetoxibenzaldehído en 20 ml de etanol y se agita. En un periodo de 25 minutos, se añade en porciones una solución fría ( $T = 0-5^\circ\text{C}$ ) de 6.3 ml (0.077 mol) de pirrolidina y 4.6 ml (0.080 mol) de ácido acético. Se agita la mezcla de reacción a  $20^\circ\text{C}$  por 20 horas. Se añaden 40 ml de 2-propanol y después de ello 12 ml de HCl en etanol (1.25 M).  
30 Se separa por filtración el precipitado, se lava con 2-propanol y se seca al vacío a  $40^\circ\text{C}$ . Se recristaliza en agua el producto crudo. Rendimiento: 6.5 g (65 %), sólido amarillo.

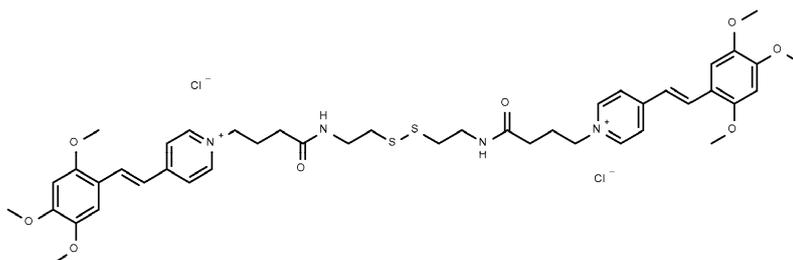
UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 410 nm.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.11 y 2.15 (m; CH<sub>2</sub>), 2.76 (t; CH<sub>2</sub>), 3.30 (m; CH<sub>2</sub>), 3.87 y 3.92 (cada s; OCH<sub>3</sub>), 4.48 (t; NCH<sub>2</sub>), 6.33 (s; aril-H); 7.54 y 7.97 (cada d; CH=CH), 8.08 (d; aril-H) 8.31 (t; CONH), 8.86 (d; aril-H) ppm.

MS (ESI) C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> (832.35), m/z<sub>hallado</sub> = 416.

## 5 Ejemplo A10

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(2,4,5-trimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(2,4,5-trimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(110)

10 Una mezcla de 2.7 g (0.0049 mol) de producto 2b intermedio y 1.9 g (0.01 mol) de 2,4,5-trimetoxibenzaldehído en 10 ml etanol es tratada con 1.8 g (0.025 mol) de pirrolidina y 1.5 g (0.0255 mol) de ácido acético, como se describe en el ejemplo 9. Se agita la mezcla de reacción por 20 horas a 20°C y se diluye con 5 ml de etanol y 10 ml de acetato de etilo. En un vaso, se enfría la mezcla de reacción (10°C). Se añaden gota a gota 100 ml de acetato de etilo. Se separa por filtración el precipitado, se lava con 30 ml acetato de etilo y se seca bajo elevado vacío a 20°C. Rendimiento: 39.1 g (87 %), sólido rojo

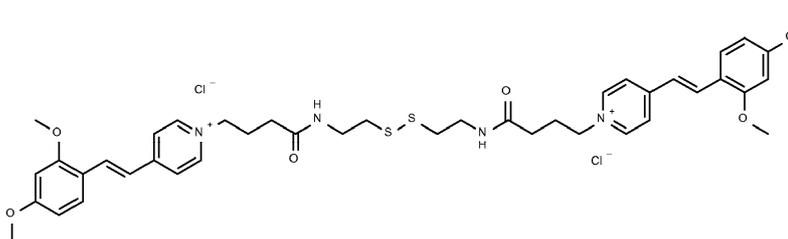
15 UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 427 nm.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.15 (m; CH<sub>2</sub>), 2.20 (m; CH<sub>2</sub>), 2.77 (t; CH<sub>2</sub>), 3.29 (m; CH<sub>2</sub>), 3.80 (s; OCH<sub>3</sub>), 3.89 y 3.92 (cada s; OCH<sub>3</sub>), 4.52 (t; NCH<sub>2</sub>), 6.77 (s; aril-H); 7.37 (s; aril-H), 7.45 y 8.04 (cada d; CH=CH), 8.13 (d; aril-H), 8.41 (t; CONH), 8.89 (d; aril-H) ppm.

MS (ESI) C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> (832.35), m/z<sub>hallado</sub> = 416.16.

## 20 Ejemplo A11

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(2,4-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(2,4-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(111)

25 Se agita a 20 °C una solución de 1.5 g (0.0027 mol) de producto 2b intermedio en 7 ml de etanol. A esta solución se añaden 0.92 g (0.0055 mol) de 2,4-dimetoxibenzaldehído. En un periodo de 5 minutos, se añade una solución enfriada (T = 5°C) de 1.6 ml de pirrolidina y 1.1 ml de ácido acético. Se agita la mezcla de reacción por 20 horas a 20°C y luego se la diluye con 7 ml de acetato de etilo. Se coloca esta solución de reacción dentro de 300 ml de acetato de etilo. Mediante decantación del solvente sobrenadante se aísla el precipitado adhesivo formado. El precipitado crudo es tratado con 100 ml de acetona y agitado por 2 horas a 40°C. Se separa por filtración el precipitado amarillo resultante, se le lava con acetona y se seca bajo elevado vacío a 50°C. Rendimiento: 400 mg, sólido amarillo.

UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 401 nm.

$^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.18 y 2.23 (cada m;  $\text{CH}_2$ ), 2.78 (t;  $\text{CH}_2$ ), 3.29 (m;  $\text{CH}_2$ ), 3.79 y 3.87 (s;  $\text{OCH}_3$ ), 4.58 (t;  $\text{NCH}_2$ ), 6.77 (s; aril-H); 7.03 (dd; aril-H), 7.08 (d; aril-H), 7.38 (d; aril-H), 7.63 y 8.05 (cada d;  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 8.25 (d, aril-H), 8.46 (t;  $\text{CONH}$ ), 9.01 (d; aril-H) ppm.

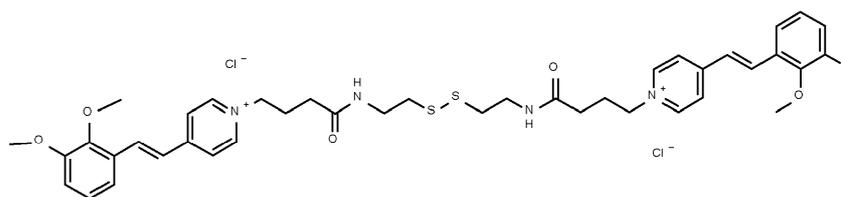
MS (ESI)  $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2^{2+}$  (772.3),  $m/z_{\text{hallado}} = 386.3$ .

### 5 Ejemplo A12

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(2,3-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(2,3-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida

Se hacen reaccionar 3.0 g (0.0027 mol) de producto 2b intermedio y 1.87 g (0.0113 mol) de 2,3-dimetoxibenzaldehído y se trabaja como se describió en el ejemplo 11.

10 Rendimiento: 400 mg, polvo amarillo.

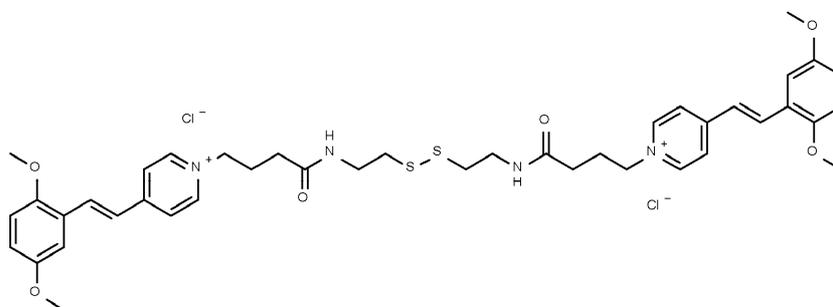


(112)

$^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.19, 2.76, 2.95, 3.36 (cada m;  $\text{CH}_2$ ), 4.56 (t;  $\text{NCH}_2$ ), 7.17 (d; aril-H); 7.41 (d; aril-H), 7.54 y 8.05 (cada d;  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 8.3 - 8.4 (m; señales que se traslapan, aril-H y  $\text{CONH}$ ), 8.98 (d; aril-H) ppm.

### Ejemplo A13

15 Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(2,5-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(2,5-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(113)

Se hacen reaccionar 2.9 g (0.0053 mol) de producto 2b intermedio y 1.8 g (0.0011 mol) de 2,5-dimetoxibenzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general.

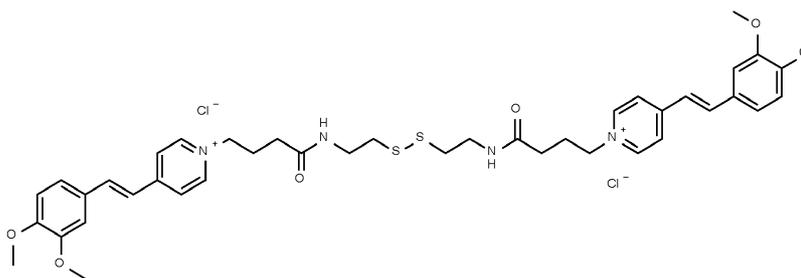
20 Rendimiento: 2.1 g, sólido amarillo.

$\text{UV}_{\text{vis}}$ :  $\lambda_{\text{máx}} = 332$  y  $401$  nm.

$^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.1 - 2.2 (m; señales que se traslapan,  $\text{CH}_2$ ), 2.77 (t;  $\text{CH}_2$ ), 3.37 (m;  $\text{CH}_2$ ), 3.87 y 3.92 (s;  $\text{OCH}_3$ ), 4.48 (t;  $\text{NCH}_2$ ), 6.34 (s; aril-H); 7.54 y 8.00 (cada d;  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 8.1 (d; aril-H), 8.33 (t;  $\text{CONH}$ ), 8.80 (d; aril-H) ppm.

### 25 Ejemplo A14

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(3,4-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(3,4-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(114)

Se hacen reaccionar 3.0 g (0.0055 mol) de producto 2b intermedio y 2.19 g (0.0113 mol) de 3,4-dimetoxibenzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general.

5 Rendimiento: 1.6 g, sólido amarillo.

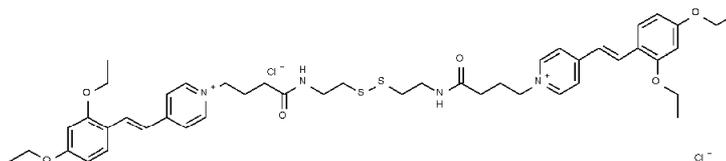
UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 385 nm.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.18, 2.75 (cada m; CH<sub>2</sub>), 3.30 (m; señales que se traslapan, CH<sub>2</sub>), 3.83 y 3.86 (cada s; OCH<sub>3</sub>), 4.50 (t; NCH<sub>2</sub>), 7.07 y 7.30 (cada m; aril-H), 7.40 y 8.00 (cada d; CH=CH), 7.35 (m; aril-H), 8.1 - 8.3 (br m; traslapamiento, aril-H y CONH), 8.89 (d; aril-H) ppm.

10 MS (ESI) C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> (773.0), m/z<sub>hallado</sub> = 386.

#### Ejemplo A15

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(2,4-dietoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(2,4-dietoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(115)

15 Se hacen reaccionar 1.5 g (0.0027 mol) de producto (2b) intermedio y 1.07 g (0.00553 mol) de 2,4-dietoxibenzaldehído y se trabaja como está descrito en el procedimiento general.

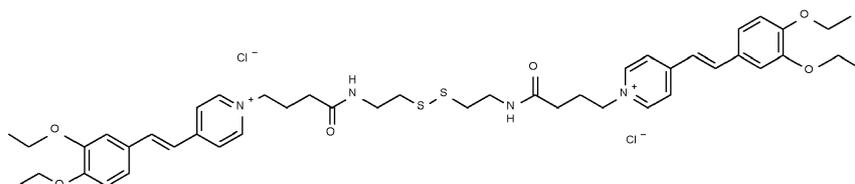
Rendimiento: 750 mg, sólido amarillo.

λ<sub>máx</sub> = 403 nm.

20 <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.3 - 1.4 (m; cada H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.0 - 2.2 (br m; CH<sub>2</sub>), 2.75 (m; CH<sub>2</sub>), 3.20 (m; CH<sub>2</sub>, traslapamiento), 4.00 y 4.2 (cada m; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 4.50 (t; NCH<sub>2</sub>), 6.6 (d; aril-H), 7.7 - 7.8 (m; señales que se traslapan, aril-H), 7.4 y 8.00 (cada dd; CH=CH), 8.30 - 8.50 (br m; señales que se traslapan, aril-H y CONH), 8.9 - 9.0 (d; aril-H) ppm.

#### Ejemplo A16:

25 Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(3,4-dietoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(3,4-dietoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(116)

Se agita a 20 °C una solución de 3 g (0.0055 mol) de producto 2b intermedio y 2.19 g (0.0113 mol) de 3,4-dietoxibenzaldehído en 15 ml de etanol por 15 minutos. Se enfría la reacción a 0-5°C y se añade gota a gota una

solución recientemente preparada de 2.67 g (2.3 ml, 0.0375 mol) de pirrolidina y 2.25 g (2.2 ml, 0.0375 mol) de ácido acético, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla entre 0-5°C. Se agita la mezcla de reacción a 20°C por 22 horas. La suspensión obtenida es enfriada a 0°C y se separa por filtración el precipitado, se lava y se seca.  
Rendimiento: 1.6 g, sólido amarillo.

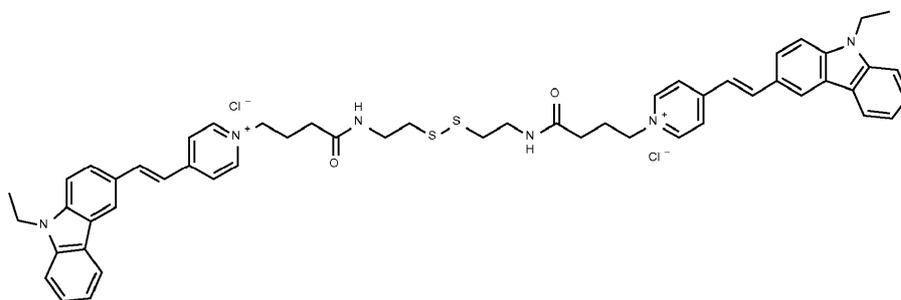
5 UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 395 nm.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.35 y 1.37 (cada t; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.17 (m; CH<sub>2</sub>), 2.22 (m; CH<sub>2</sub>), 2.77 (t; CH<sub>2</sub>), 3.29 (m; CH<sub>2</sub>), 4.09 y 4.11 (cada q; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 4.54 (t; NCH<sub>2</sub>), 7.05 (d; aril-H); 7.28 (dd, aril-H), 7.41 (d; aril-H), 7.45 y 8.00 (cada d; CH=CH), 8.19 (d; aril-H), 8.47 (t; CONH), 8.89 (d; aril-H) ppm.

MS (ESI) C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> (828.4), m/z<sub>hallado</sub> = 414.19.

#### 10 Ejemplo 17:

Dicloruro de 4-[4-[(E)-2-(9-etilcarbazol-3-il)vinil]piridin-1-io-1-il]-N-[2-[2-[4-[4-[(E)-2-(9-etilcarbazol-3-il)vinil]piridin-1-io-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(117)

15 Se enfría a 0-5°C una solución de 3 g de producto 2b intermedio y 2.53 g (0.01134 mol) de 9-etil-3-carbazolcarboxialdehído. En un periodo de 5 minutos, se añade gota a gota una solución recientemente preparada de 3.2 ml de pirrolidina y 2.2 ml de ácido acético. Se calienta la mezcla de reacción hasta 40°C y se agita por 4 horas a esta temperatura. Se agita la reacción por otras 12 horas a 20°C. Se separa por filtración la suspensión naranja y se lava con 2-propanol. Se suspende el producto crudo en 30 ml de acetona fría, se agita por 30 minutos, se separa por filtración y se seca bajo alto vacío a 40°C.

20 Rendimiento 1.66 g, sólido naranja.

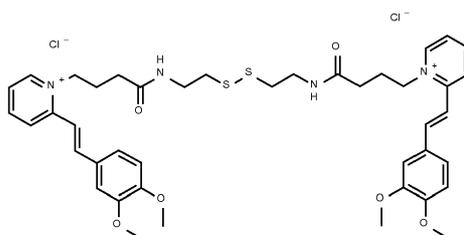
UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 430 nm.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.3 (m; CH<sub>3</sub>), 1.6, 2.1 - 2.2, 2.7 - 2.9, 3.3 (cada m; CH<sub>2</sub>), 4.49 (m; NCH<sub>2</sub>), 7.3 (t; aril-H); 7.55 (d; aril-H), 7.56 y 8.20 (cada m; señales que se traslapan, CH=CH), 7.8 (d; aril-H), 8.2 (m; traslapamiento, aril-H), 8.3 (m; CONH), 8.6 (m; aril-H), 8.92 (d; aril-H) ppm.

25 MS (ESI) C<sub>54</sub>H<sub>58</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> (887.2), m/z<sub>hallado</sub> = 443.

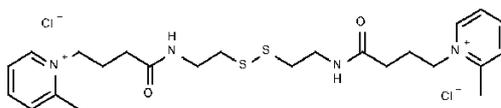
#### Ejemplo A18:

Dicloruro de 4-[2-[(E)-2-(3,4-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]-N-[2-[2-[4-[2-[(E)-2-(3,4-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-io-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(118)

30 a) Dicloruro de 4-(2-metilpiridin-1-io-1-il)-N-[2-[2-[4-(2-metilpiridin-1-io-1-il)butanoilamino]-etil]disulfanil]etil]butanamida (producto 2a intermedio)



La reacción es ejecutada bajo una atmósfera de nitrógeno. Se suspenden 5 gramos (0.0138 mol) de N,N-bis(4-clorobutiril)cistamina (preparación descrita en el ejemplo A1a) en 25 ml (0.238 mol) de 2-picolina. Se calienta la mezcla de reacción a 90°C y es mantenida a esta temperatura por 20 horas. Se enfría la mezcla de reacción a 60°C y se añaden gota a gota 70 ml de acetona en un período de 10 minutos. Luego se enfría la mezcla de reacción a 20°C y se coloca dentro de 250 ml de acetato de etilo. Se separa por filtración el precipitado formado. Se suspende el producto crudo en 150 ml de acetona y se coloca dentro de 150 ml de acetato de etilo. Se separa por filtración el precipitado formado y se seca al vacío. Rendimiento: 6.2 g, aceite amarillo.

b) Dicloruro de 4-[2-[(E)-2-(3,4-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[2-[(E)-2-(3,4-dimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida

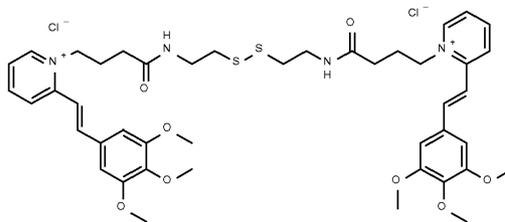
Se enfría a 0 - 5°C una mezcla de reacción de 2.0 g (0.0027 mol) de producto 2a intermedio y 1.25 g (0.0075 mol) de 3,4-dimetoxibenzaldehído. En un periodo de 5 minutos, se añade una mezcla recientemente preparada de 2.1 ml de pirrolidina y 1.5 ml de ácido acético. Durante la adición se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción entre 0 - 5°C. Se agita la mezcla de reacción a 0 - 5°C por otros 30 minutos y luego por 20 horas a 20°C. Se diluye la mezcla de reacción con 15 ml de 2-propanol. Se separa por filtración el precipitado formado, se lava con 30 ml de 2-propanol y se seca bajo alto vacío a 50 °C. Rendimiento: 1.2 g, sólido amarillo.

UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 380 nm.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.1, 2.36, 2.79 (cada m; CH<sub>2</sub>), 3.82 y 3.92 (cada q; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 4.67 (m; NCH<sub>2</sub>), 7.05 (d; aril-H); 7.39 (d; aril-H), 7.6 y 8.00 (cada d; CH=CH), 7.6 - 7.9 (m; señales que se traslapan, aril-H), 8.35 - 8.55 (m; señales que se traslapan, aril-H y CONH), 8.92 (d; aril-H) ppm.

#### Ejemplo A19:

Dicloruro de 4-[2-[(E)-2-(2,3,4-trimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[2-[(E)-2-(3,4,5-trimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(119)

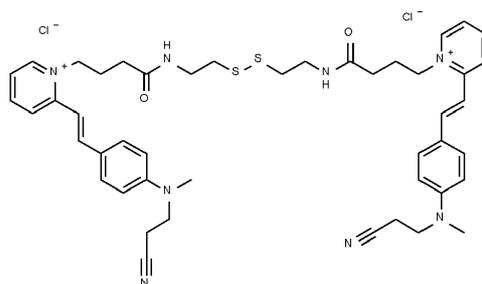
Se hace reaccionar una mezcla de reacción de 1.6 g (0.00292 mol) de producto 2a intermedio y 1.20 g (0.0075 mol) de 3,4,5-trimetoxibenzaldehído en 12 ml etanol y se trabaja como se describió por en ejemplo A18b. Rendimiento: 800 mg, sólido amarillo.

UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 362 nm.

<sup>1</sup>H RMN (MeOD): δ = 2.22, 2.53, 2.82, 3.5 (cada m; CH<sub>2</sub>), 3.78 y 3.97 (cada s; OCH<sub>3</sub>), 4.66 (t; NCH<sub>2</sub>), 7.25 (s; aril-H); 7.7 y 8.5 (cada d; CH=CH), 7.7- 7.9 (m; señales que se traslapan, aril-H), 8.46 y 8.80 (d; aril-H) ppm.

#### Ejemplo A20:

Dicloruro de 4-[2-[(E)-2-[4-[2-cianoetil(metil)amino]fenil]vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[2-[(E)-2-[4-[2-cianoetil(metil)amino]fenil]vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(120)

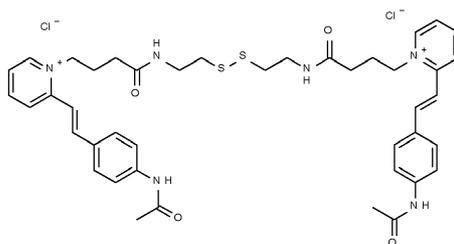
Se hace reaccionar una mezcla de reacción de 1.6 g (0.00292 mol) de producto 2a intermedio y 1.12 g (0.00598 mol) de 4-cianoetil-metilaminobenzaldehído en 12 ml de etanol y se trabaja como se describió por ejemplo en A18b. Rendimiento: 730 mg, sólido amarillo-naranja.

5  $UV_{vis}$ .  $\lambda_{m\acute{a}x}$  = 433 nm.

$^1H$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.0, 2.3 - 2.4, 2.7 - 2.9, 3.3 (m; señales amplias, traslapamiento,  $CH_2$ ), 3.80 (m;  $NCH_3$ ), 4.70 (t;  $NCH_2$ ), 6.9 (m; aril-H), 7.45 y 7.95 (cada d;  $CH=CH$ ), 8.4 (m;  $CONH$ ), 8.5 y 8.80 (cada m; aril-H) ppm.

### Ejemplo A21

10 Dicloruro de 4-[2-[(E)-2-(4-acetamidofenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[2-[(E)-2-(4-acetamidofenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



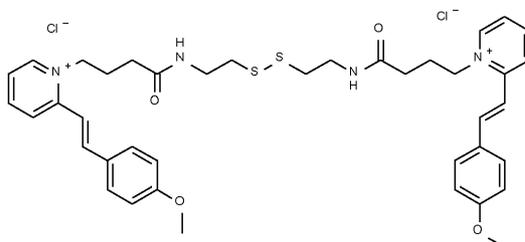
(121)

Se hace reaccionar una mezcla de reacción de 3.0 g (0.0055 mol) de producto 2a intermedio y 1.84 g (0.0113 mol) de 4-acetamidobenzaldehído en 12 ml de etanol y se trabaja como se describió por ejemplo en A18b. Rendimiento: 600 mg, sólido amarillo.

15  $^1H$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.05, 2.28 (m;  $CH_2$ ), 2.78 (m;  $CH_2$ ), 3.45 (m;  $CH_2$ ), 4.70 (m;  $NCH_2$ ), 7.06 (m; aril-H), 7.6 y 8.0 (cada dd;  $CH=CH$ ), 8.3 - 8.5 (cada m; señales que se traslapan; aril-H y  $CONH$ ), 8.92 (d, aril-H) ppm.

### Ejemplo A22

Dicloruro de 4-[2-[(E)-2-(4-metoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[2-[(E)-2-(4-metoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



(122)

20 Se hace reaccionar una mezcla de reacción de 3.0 g (0.0055 mol) producto 2a intermedio y 1.53 g (0.0113 mol) de 4-metoxibenzaldehído en 12 ml de etanol y se trabaja como se describió por ejemplo en A18b. Rendimiento: 900 mg, sólido amarillo débil.

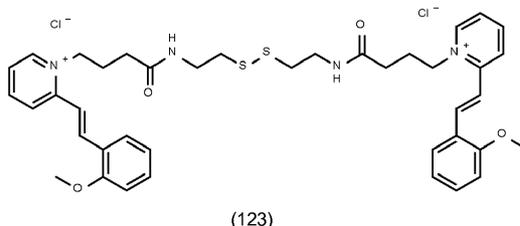
$UV_{vis}$ :  $\lambda_{m\acute{a}x}$  = 370 nm.

25  $^1H$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.05, 2.35, 2.75 (m;  $CH_2$ ), 3.3 - 3.4 (m; señales que se traslapan,  $CH_2$ ), 3.83 (s;  $OCH_3$ ), 4.72

(t; NCH<sub>2</sub>), 7.05 (d; aril-H); 7.62 y 7.95 (cada d; CH=CH), 7.8 - 8.0 (m; señales que se traslapan, aril-H), 8.40 (t; CONH), 8.4 - 8.6 (cada m; aril-H), 8.92 (d; aril-H) ppm.

**Ejemplo A23**

- 5 Dicloruro de 4-[2-[(E)-2-(2-metoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]-N-[2-[2-[4-[2-[(E)-2-(2-metoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]butanoilamino]etil]disulfanil]etil]butanamida



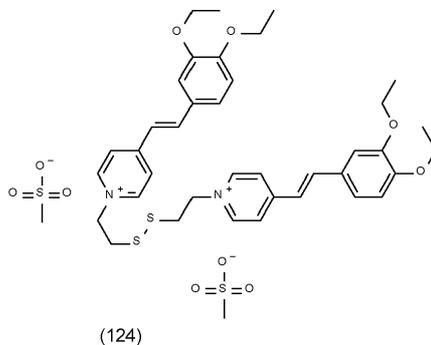
Se hace reaccionar una mezcla de reacción de 3.0 g (0.0055 mol) producto 2a intermedio y 1.53 g (0.0113 mol) de 2-metoxibenzaldehído en 12 ml de etanol y se trabaja como se describió por ejemplo en A18b. Rendimiento: 900 mg, sólido amarillo débil.

- 10 UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 363 nm.

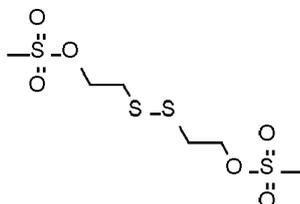
<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.0 - 2.1, 2.33, 2.76 (cada m; CH<sub>2</sub>), 3.26 (m; CH<sub>2</sub>), 3.92 (s; OCH<sub>3</sub>), 4.75 (t; NCH<sub>2</sub>), 7.05 (t; aril-H), 7.15 (d; aril-H); 7.45 (t; aril-H), 7.75 y 8.1 (cada d; CH=CH), 7.9 - 8.1 (m; señales que se traslapan, aril-H), 8.46 (m; CONH), 8.4 - 8.6 (cada m, señales que se traslapan, aril-H), 9.00 (d; aril-H) ppm.

**Ejemplo A24**

- 15 Metanosulfonato de 4-[(E)-2-(3,4-dietoxifenil)vinil]-1-[2-[2-[4-[(E)-2-(3,4-dietoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]etil]disulfanil]etil]piridin-1-ilo;

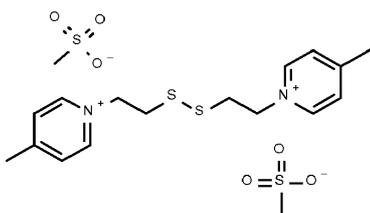


a)



- 20 Se tratan 57.2 g (454 mmol) de ditioetanol y 105.3 ml (1361 mmol) de cloruro de mesilo y se trabaja como se describió en WO2007/003506. Rendimiento: 115 g, líquido incoloro.

b) producto 3b intermedio



5 Se agita a 20 °C una solución de 0.93 g (3.0 mmol) del producto intermedio dimesilato crudo preparado en a), en 10 ml de metilimidazol. A esta solución se añaden 9.7 ml (100 mmol) de 4-picolina. Se calienta la mezcla de reacción hasta 70°C y se agita por 16 horas. Después de ello, se enfría la solución de reacción a 20°C y se añaden 50 ml de acetato de etilo. Se permite que la solución de reacción repose por 1 hora. El precipitado oleoso formado es separado de la solución sobrenadante, mediante decantación. Se suspende el precipitado en 5 ml de metanol y se añaden otros 50 ml de acetato. Mediante decantación se separa el precipitado formado. Se seca bajo elevado vacío el producto crudo a 20°C y se usa directamente para el siguiente paso.

10 Se agita a 0 °C una mezcla de reacción de 1.5 g (3.0 mmol) del producto intermedio 4-picolina preparado en el ejemplo 24b) en 50 ml metanol. Luego se añaden 1.7 ml (21 mmol) de pirrolidina, 1.3 ml (22.4 mmol) de ácido acético glacial y 1.75 g (9.0 mmol) de 3,4-dietoxibenzaldehído. Se agita la solución de reacción por 2 horas a 0°C. Luego se permite que la solución alcance 22°C y se agita a esta temperatura por otras 16 horas. Se añaden 30 ml de una mezcla acetato de etilo/tert.butil metil éter (1:1 v/v). Se enfría la mezcla de reacción hasta -10°C y se mantiene allí por 15 horas. Se separa por filtración el precipitado formado, se lava con 40 ml de acetona y se seca bajo alto vacío a 20°C.  
15 Rendimiento: 700 mg, sólido amarillo.

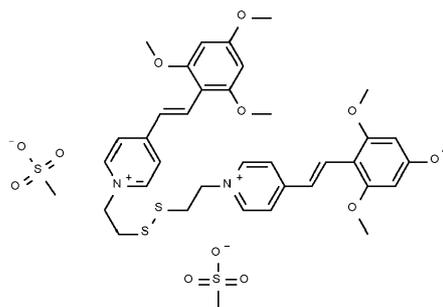
UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 402 nm.

20 <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.4 (s; CH<sub>3</sub>S), 3.4 (m; CH<sub>2</sub>), 4.15 (m; OCH<sub>2</sub>), 4.75 (m; NCH<sub>2</sub>), 7.1 (d; aril-H); 7.30 (dd; aril-H), 7.4 y 8.00 (cada d; CH=CH), 8.25 y 8.9 (m; señales que se traslapan, aril-H), 8.35 - 8.55 (m; señales que se traslapan, aril-H y CONH), 8.92 (cada d; aril-H) ppm.

MS (ESI) C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> (658.9), m/z<sub>hallado</sub> = 329.

### Ejemplo A25

Metanosulfonato de 4-[(E)-2-(2,4,6-trimetoxifenil)vinil]-1-[2-[2-[4-[(E)-2-(2,4,6-trimetoxifenil)vinil]piridin-1-ilo-1-il]etil]disulfanil]etil]piridin-1-ilo;



25 (125)

Se agita a 0 °C una mezcla de reacción de 1.5 g (3.0 mmol) de producto 3b intermedio preparado en el ejemplo 24b, en 50 ml de metanol. Luego se añaden 1.7 ml (21 mmol) de pirrolidina, 1.3 ml (22.4 mmol) de ácido acético glacial y 1.76 g (9.0 mmol) de 2,4,6-trimetoxi benzaldehído. Se hace reaccionar la mezcla de reacción y se trabaja como se describió en el ejemplo A24.  
30 Rendimiento: 510 mg, sólido naranja-amarillo.

UV<sub>vis</sub>: λ<sub>máx</sub> = 418 nm.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.4 (m; CH<sub>3</sub>S), 3.0 y 3.4 (m; CH<sub>2</sub>), 3.8 y 3.9 (cada s; OCH<sub>3</sub>), 4.75 (m; NCH<sub>2</sub>), 6.3 (s; aril-H); 7.5 y 8.00 (cada d; CH=CH), 8.1 y 8.75 (cada d; aril-H) ppm.

MS (ESI) C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup> (662.86), m/z<sub>hallado</sub> = 331.

### 35 B. Ejemplos de aplicación

En los siguientes ejemplos de aplicación se usan composiciones dentro de las definiciones dadas abajo:

Solución 1 (loción permanente, pH 8.2):

agua, tioglicolato de amonio, bicarbonato de amonio, etoxidiglicol, hexilen glicol,

5 ácido tioglicólico; ácido tioláctico, PEG-60 aceite hidrogenado de ricino, glicina, ácido etidróico, Isoceteth-20, Polysilicona-9, copolímero de estireno/PVP, Trideceth-12, amodimeticona,

cloruro de cetrimonio, hidróxido de amonio, Polyquaternium-6, isopropil alcohol, alcohol desnat., simeticona, perfume

Solución 2 (fijación permanente, pH 3.9):

basada en:

10 agua, peróxido de hidrógeno, propilen glicol, laurildimonio hidroxipropil proteína hidrolizada de trigo, PEG-5 cocamida, cocoamfoacetato de sodio, Polyquaternium-35, coco-betaina, acetaminofen, ácido fosfórico, cloruro de sodio, perfume.

La firmeza frente al lavado del color del colorante para el cabello, es analizada por la escala de Grises de acuerdo con Industrial organic pigments por Herbst&Hunger, 2ª ed. ingl. S. 61) Nr 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe", ISO 105-A02-1993.

15 **Ejemplo B1:**

a) Se disuelve 0.5% (abs.) del colorante ejemplo A10, colorante de estiril disulfuro de la fórmula 110, en agua ajustada a un pH 9.5 usando hidróxido de sodio.

Esta solución para tinción amarillo-naranja es aplicada sobre el cabello seco (dos mechones de cabello Rubio) y se deja permanecer por 20 min. a 20°C. Luego se enjuagan los mechones bajo agua del grifo y se seca por 12 horas.

20 b) Se aplica Solución 1 (loción permanente) sobre el cabello lavado con champú (dos mechones de cabello Rubio) y se deja permanecer por 10 min. Luego, se enjuagan los mechones bajo agua del grifo, y se tratan los mechones secos con toalla, con la solución de material colorante al 0.5% en peso del ejemplo 21a), se deja permanecer por 20 min y luego se enjuaga. Luego, se tratan los mechones secos con toalla, con la solución 2 (fijación permanente) y se deja permanecer por 10 min. Luego se enjuagan los mechones bajo agua del grifo y se seca por 12 horas a .

25 **Ejemplo B2:**

a) Se disuelve 0.5 % (abs.) del colorante del ejemplo A9 en agua con pH ajustado a pH 9.5 usando monoetanolamina.

30 b) Se aplica la Solución 1 (loción permanente) sobre el cabello lavado con champú (dos mechones de cabello Rubio) y se deja permanecer por 10 min. Luego, se enjuagan los mechones bajo agua del grifo, y se tratan los mechones secos con toalla con la solución de material colorante al 0.5% en peso del ejemplo 22, y se deja permanecer por 20 min y luego se enjuaga. Luego, se tratan los mechones secos con toalla, con la solución 2 (fijación permanente) y se deja permanecer por 10 min. Luego se enjuagan los mechones bajo agua del grifo y se seca por 12 horas a 20°C.

Ensayo	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	dE* Firmeza del color lavado 10 veces con champú	Comentario
1	Rubio	Amarillo-naranja	Buena	Bueno	11,4	Ejemplo 1a Escala de grises: 3
	Rubio	Amarillo-naranja	Buena	Bueno	4,9	Ejemplo 1b Escala de grises: 5
2	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	3,8	Ejemplo 2b Escala de grises: 5

## ES 2 810 200 T3

Ensayo	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	dE* Firmeza del color lavado 10 veces con champú	Comentario
	Gris 90%	Amarillo	Buena	Bueno	5,7	Ejemplo 2b Escala de grises: 5

Procedimiento general de tinción:

5 Se aplica la Solución 1 (loción permanente) sobre cabello lavado con champú y se deja permanecer por 10 min. Luego se enjuagan los mechones bajo agua del grifo, y se tratan los mechones secos con toalla con la solución de material colorante al 0.5% (abs.) en peso (ajustada a pH 9.5 usando hidróxido de sodio o mono etanolamina), se deja permanecer por 20 min y luego se enjuaga. Luego, se tratan los mechones secos con toalla con la solución 2 (fijación permanente) y se deja permanecer por 10 min. Luego se enjuagan los mechones bajo agua del grifo y se secan 12 horas a 20°C.

10 Después de la tinción se lavan los bucles de cabello y se enjuagan 10 veces con un champú a color disponible comercialmente (Goldwell) y se seca por 12 horas a 20°C.

En la siguiente tabla se suministran los resultados de aplicación de acuerdo con el procedimiento general de los compuestos sintetizados. Sólo del colorante de estiril disulfuro de la fórmula (110) es parte de la invención.

Ejemplos	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	dE* Firmeza frente al lavado del color lavado de 10 veces con champú	Comentario: solución del material de color
Compuesto (101)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	2,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (101)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	1,4	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (101)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	1,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (101)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	0,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (101)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	5,9	Solución en agua a pH 9.5; sin solución 1 y 2
Compuesto (101)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	1,1	Solución en agua a pH 9.5, sin solución 1 y 2
Compuesto (101)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	7,3	Solución en agua a pH 9.5, sin solución 1 y 2
Compuesto (101)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	0,9	Solución en agua a pH 9.5, sin solución 1 y 2
Compuesto (102)	Rubio	Naranja	Buena	Bueno	4,2	Solución en agua a pH 9.5

ES 2 810 200 T3

Ejemplos	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	dE* Firmeza frente al lavado del color lavado de 10 veces con champú	Comentario: solución del material de color
Compuesto (102)	Marrón	Naranja	Buena	Bueno	1,1	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (102)	Gris	Naranja	Buena	Bueno	4,1	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (102)	Asiático	Naranja	Buena	Bueno	1,3	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (102)	Rubio medio	Naranja	Buena	Bueno	1,8	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (102)	Rubio	Naranja	Buena	Bueno	9,2	Solución en agua a pH 9.5, sin solución 1 y 2
Compuesto (102)	Marrón	Naranja	Buena	Bueno	2,2	Solución en agua a pH 9.5; sin solución 1 y 2
Compuesto (103)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	1,1	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (103)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	1,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (103)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	2,7	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (103)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	0,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (103)	Rubio medio	Amarillo	Buena	Bueno	4,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (103)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	5,8	Solución en agua a pH 9.5, sin solución 1 y 2
Compuesto (103)	Rubio medio	Amarillo	Buena	Bueno	3,2	Solución en agua a pH 9.5; sin solución 1 y 2
Compuesto (104)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	2,24	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (104)	Marrón	Amarillo	Buena	Bueno	0,55	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (104)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	2,51	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (104)	Asiático	Amarillo	Buena	Bueno	0,44	Solución en agua a pH 9.5

ES 2 810 200 T3

Ejemplos	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	dE* Firmeza frente al lavado del color lavado de 10 veces con champú	Comentario: solución del material de color
Compuesto (105)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	3,1	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (105)	Marrón	Amarillo	Buena	Bueno	0,9	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (105)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	1,9	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (105)	Asiático	Amarillo	Buena	Bueno	0,8	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (106)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	3,2	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (106)	Marrón	Amarillo	Buena	Bueno	1,4	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (106)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	1,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (106)	Asiático	Amarillo	Buena	Bueno	0,3	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (107)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	2,01	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (107)	Marrón	Amarillo	Buena	Bueno	1,31	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (107)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	4,49	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (107)	Asiático	Amarillo	Buena	Bueno	0,28	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (108)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	4,2	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (108)	Marrón	Amarillo	Buena	Bueno	0,8	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (108)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	1,4	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (108)	Asiático	Amarillo	Buena	Bueno	0,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (109)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	3,8	Solución en agua a pH 9.5; Escala de grises :5

ES 2 810 200 T3

Ejemplos	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	dE* Firmeza frente al lavado del color lavado de 10 veces con champú	Comentario: solución del material de color
Compuesto (109)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	5,7	Solución en agua a pH 9.5; Escala de grises :5
Compuesto (110)	Rubio	Amarillo-naranja	Buena	Bueno	4,9	Solución en agua a pH 9.5; Escala de grises :5
Compuesto (110)	Rubio	Amarillo-naranja	Buena	Bueno	11,4	Solución en agua a pH 9.5, sin solución 1 y 2: Escala de grises :3
Compuesto (111)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	2,16	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (111)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	0,62	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (111)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	2,88	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (111)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	0,94	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (113)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	2,95	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (113)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	2,05	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (113)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	3,09	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (113)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	0,36	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (114)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	2,7	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (114)	Marrón	Amarillo-	No buena	Bueno	0,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (114)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	4,0	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (114)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	0,6	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (114)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	12,8	Solución en agua a pH 9.5; sin solución 1 y 2

ES 2 810 200 T3

Ejemplos	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	dE* Firmeza frente al lavado del color lavado de 10 veces con champú	Comentario: solución del material de color
Compuesto (114)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	0,6	Solución en agua a pH 9.5, sin solución 1 y 2
Compuesto (114)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	12,8	Solución en agua a pH 9.5, sin solución 1 y 2
Compuesto (114)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	1,0	Solución en agua a pH 9.5, sin solución 1 y 2
Compuesto (115)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	1,78	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (115)	Marrón	Amarillo	Buena	Bueno	0,33	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (115)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	2,37	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (115)	Asiático	Amarillo	Buena	Bueno	0,1	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (116)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	2,6	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (116)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	1,17	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (116)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	4,94	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (116)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	0,19	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (117)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	5,6	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (117)	Rubio	Amarillo-	Buena	Bueno	27,0	Solución en agua a pH 9,5; sin solución 1 y 2
Compuesto (118)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	2,1	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (118)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	1,3	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (118)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	4,0	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (118)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	1,5	Solución en agua a pH 9.5

ES 2 810 200 T3

Ejemplos	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	dE* Firmeza frente al lavado del color lavado de 10 veces con champú	Comentario: solución del material de color
Compuesto (118)	Rubio medio	Amarillo	Buena	Bueno	3,2	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (118)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	9,0	Solución en agua a pH 9.5. sin solución 1 y 2
Compuesto (118)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	0,7	Solución en agua a pH 9.5. sin solución 1 y 2
Compuesto (119)	Rubio	Amarillo	No buena	Bueno	0,8	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (119)	Marrón	Amarillo-	No buena	Bueno	1,1	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (119)	Gris	Amarillo	No buena	Bueno	3,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (119)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	0,5	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (119)	Rubio medio	Amarillo	No buena	Bueno	2,2	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (120)	Rubio	Naranja	Buena	Bueno	2,8	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (120)	Marrón	Naranja	Buena	Bueno	0,6	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (120)	Gris	Naranja	Buena	Bueno	6,6	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (120)	Asiático	Naranja	Buena	Bueno	0,8	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (120)	Rubio medio	Naranja	Buena	Bueno	7,4	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (120)	Rubio	Naranja	Buena	Bueno	7,4	Solución en agua a pH 9.5; sin solución 1 y 2
Compuesto (120)	Marrón	Naranja	No buena	Bueno	0,9	Solución en agua a pH 9.5; sin solución 1 y 2
Compuesto (121)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	3,8	Solución en agua a pH 9.5
Compuesto (121)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	0,7	Solución en agua a pH 9.5

ES 2 810 200 T3

Ejemplos	Tipo de cabello	Color	Intensidad	Brillo	dE* Firmeza frente al lavado del color lavado de 10 veces con champú	Comentario: solución del material de color
Compuesto (121)	Gris	Amarillo	Buena	Bueno	3,5	Solución en agua a pH 9,5
Compuesto (121)	Asiático	Amarillo	No buena	Bueno	0,5	Solución en agua a pH 9,5
Compuesto (121)	Rubio medio	Amarillo	Buena	Bueno	9,6	Solución en agua a pH 9,5
Compuesto (121)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	8,2	Solución en agua a pH 9,5; sin solución 1 y 2
Compuesto (121)	Marrón	Amarillo	No buena	Bueno	1,9	Solución en agua a pH 9,5; sin solución 1 y 2
Compuesto (124)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	5,0	Solución en agua a pH 9,5
Compuesto (124)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	13,1	Solución en agua a pH 9,5; sin solución 1 y 2
Compuesto (125)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	2,5	Solución en agua a pH 9,5
Compuesto (125)	Rubio	Amarillo	Buena	Bueno	16,1	Solución en agua a pH 9,5; sin solución 1 y 2

REIVINDICACIONES

1. Colorantes de sulfuro de estirilo de la fórmula (110)

