



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 633**

51 Int. Cl.:

C09B 35/32 (2006.01)

C07C 321/16 (2006.01)

C07D 251/50 (2006.01)

C07D 251/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05292159 .0**

96 Fecha de presentación : **13.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1647580**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.04.2006**

54 Título: **Composición de tinción que contiene un colorante disulfuro particular y procedimiento de coloración de las fibras queratínicas humanas a partir de este colorante.**

30 Prioridad: **14.10.2004 FR 04 10864**

73 Titular/es: **L'Oréal**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2011

72 Inventor/es: **Daubresse, Nicolas y**
Genain, Gilles

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2011

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 360 633 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

Composición de tinción que contiene un colorante disulfuro particular y procedimiento de coloración de las fibras queratínicas humanas a partir de este colorante

5

La invención tiene por objeto una composición de tinción que contiene un colorante disulfuro particular, así como un procedimiento de coloración de las fibras queratínicas, en particular humanas, y especialmente del cabello, a partir de esta composición. La invención tiene también por objeto nuevos colorantes disulfuro.

10 Es conocida la tinción de las fibras queratínicas, especialmente humanas, mediante una coloración directa. El procedimiento clásicamente utilizado en coloración directa consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas colorantes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen una afinidad por las fibras, en dejarlos difundir y en aclarar después las fibras.

15 Los colorantes directos clásicamente utilizados son, por ejemplo, colorantes del tipo nitrados bencénicos, colorantes antraquinónicos, nitropiridinas o colorantes del tipo azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetánico.

20 Las coloraciones que resultan de la utilización de colorantes directos son coloraciones temporales o semipermanentes, ya que la naturaleza de las interacciones que ligan los colorantes directos a la fibra queratínica y su desorción de la superficie y/o del núcleo de la fibra son responsables de su bajo poder tintóreo y de su mala permanencia a los lavados o a la transpiración.

25 También se sabe cómo obtener coloraciones permanentes con composiciones tintóreas que contienen precursores de colorante de oxidación, generalmente llamados bases de oxidación, tales como orto- o para-fenilendiaminas, orto o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o poco coloreados que, asociados a productos oxidantes, pueden dar lugar por un proceso de condensación oxidativa a compuestos coloreados.

30 Se sabe igualmente que se puede hacer variar las tonalidades obtenidas asociando estas bases de oxidación a copulantes o modificadores de coloración, siendo estos últimos seleccionados especialmente entre las metadiaminas aromáticas, los metaaminofenoles, los metadifenoles y ciertos compuestos heterocíclicos, tales como compuestos indólicos.

35 La variedad de las moléculas puestas en juego a nivel de las bases de oxidación y de los copulantes permite la obtención de una rica paleta de colores.

40 Este procedimiento de coloración de oxidación consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas bases o una mezcla de bases y de copulantes con agua oxigenada como agente oxidante, en dejar difundir y en aclarar luego las fibras. Las coloraciones que resultan de ello son permanentes, potentes y resistentes a los agentes exteriores, especialmente a la luz, a las inclemencias, a los lavados, a la transpiración y a las fricciones.

Los sistemas de coloración de oxidación permiten obtener coloraciones de fondo relativamente tenaces a los champús, pero no permiten obtener tonalidades cromáticas.

45 Para aumentar la tenacidad de las coloraciones directas, es conocida la fijación de colorantes directos por enlace covalente al cabello. Por ejemplo, se conoce la reacción de colorantes con grupos reactivos con los residuos de cistina o de cisteína, muy numerosos en las fibras capilares. Se describen así ciertos colorantes portadores de funciones de sales de Bunte e isotiuronios, u otros grupos protectores de tioles. Sin embargo, la obtención de la forma reactiva del colorante necesita en general la utilización de medios fuertemente básicos. Además, las funciones tiol se generan generalmente en exceso, lo que hace necesaria una etapa de post-neutralización a continuación de la coloración.

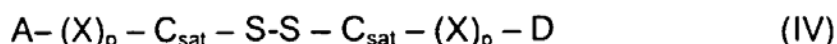
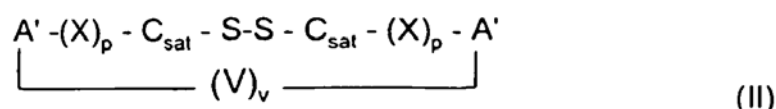
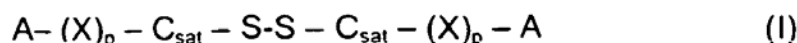
50 Otros colorantes disulfuro conocidos para la coloración de las fibras queratínicas son derivados disulfuro de derivados de aminotiofenol. Tales colorantes están descritos, por ejemplo, en la patente FR 1.156.407. Estos colorantes pueden ser utilizados en condiciones relativamente suaves, en presencia de un medio ligeramente reductor o tras un pretratamiento reductor del cabello. Sin embargo, estos colorantes pueden ocasionar virajes de color durante su aplicación.

55 Por otra parte, se conoce por el artículo «The role of the vinylsulphonyl reactive dyes in prevention of wool damage», J. Soc. Dyers Colourists, vol. 107, octubre de 1991, pp. 357-362, la coloración de la lana en caliente (100°C) mediante un colorante disulfuro, sirviendo el grupo disulfuro para generar un grupo vinilsulfonilo, con el fin de reducir la degradación de las fibras de lana.

60 El fin de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas de coloración de las fibras queratínicas,

especialmente humanas, en particular el cabello, que no presenten los inconvenientes de los colorantes directos existentes. En particular, uno de los fines de la presente invención es proporcionar sistemas de coloración directa que permitan obtener coloraciones cromáticas, muy tenaces, especialmente frente a aplicaciones de champú sucesivas.

Se alcanza este fin con la presente invención, que tiene por objeto un procedimiento de coloración de las fibras queratínicas humanas consistente en aplicar sobre las fibras una composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante disulfuro seleccionado entre los colorantes de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) siguientes:



sus sales, isómeros y solvatos, tales como hidratos, fórmulas en las cuales:

- A, y A', idénticos o diferentes, representan un radical que contiene al menos un cromóforo catiónico o no;
- V y V', idénticos o diferentes, representan un grupo puente;
- v y v', idénticos o diferentes, representan 0 ó 1;
- los X, idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada C₁-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada, eventualmente interrumpida y/o eventualmente terminada en uno o dos de sus extremos por uno o más grupos divalentes o sus combinaciones seleccionados entre:
 - N(R)-, -N⁺(R)(R)-, -O-, -S-, -CO- o -SO₂-, siendo seleccionados los R, idénticos o diferentes, entre un hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo o aminoalquilo;
 - un radical (hetero)cíclico aromático o no, saturado o insaturado, condensado o no, que contiene eventualmente uno o más heteroátomos idénticos o no, eventualmente sustituido;
- el coeficiente p es igual a 0 ó 1;
- C_{sat} y C'_{sat}, idénticos o diferentes, representan una cadena de alquileo C₁-C₁₈ lineal o ramificada, eventualmente substituida y eventualmente cíclica;
- D corresponde a un radical seleccionado entre los radicales hidroxil, hidroxialquilo, alcoxi, carboxílicos, carboxilatos, amino, alquilamino o dialquilamino.

El procedimiento de la invención permite acceder a colores cromáticos o a colores de fondo muy tenaces a los champús, a las agresiones habituales (sol, transpiración) y a los otros tratamientos capilares.

La invención tiene también por objeto una composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado para la tinción de las fibras queratínicas, especialmente humanas, al menos un colorante disulfuro seleccionado entre los colorantes de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV).

Otro objeto de la invención es la utilización de al menos un colorante disulfuro de fórmula (I), (II), (III) o (IV) para la tinción de las fibras queratínicas, especialmente humanas, en particular del cabello.

La invención tiene finalmente por objeto los colorantes disulfuro de las fórmulas (I), (II) (III) o (IV) como tales, sus sales, sus isómeros y sus solvatos.

En el sentido de la presente invención, y a menos que se dé una indicación diferente:

- los radicales arilo o heteroarilo o la parte arilo o heteroarilo de un radical pueden estar substituidos por al menos un substituyente llevado por un átomo de carbono, seleccionado entre:
 - un radical alquilo C₁-C₁₆, preferentemente C₁-C₈, eventualmente substituido por uno o más radicales

- seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, acilamino o amino sustituido por dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₄, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, o pudiendo los dos radicales formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, preferentemente de 5 ó 6 eslabones, saturado o insaturado y eventualmente sustituido, que contiene eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;
- un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor o bromo;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi C₁-C₂ o un radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - un radical amino o un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₄, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o amino, o por dos radicales alquilo C₁-C₃ eventualmente sustituidos, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que contiene eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
 - un radical acilamino (-NR-COR') donde el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂ o un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) donde los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos
- un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) donde el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical fenilo; o un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) donde los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
- un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);
 - un radical nitro;
 - un grupo nitrilo (CN);
 - un grupo trifluorometilo (CF₃);
- la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar substituida por al menos un substituyente llevado por un átomo de carbono seleccionado entre los grupos:
- hidroxilo;
 - alcoxi C₁-C₄ o (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - alquilcarbonilamino ((RCO-NR'-) donde el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo C₁-C₂ o amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes C₁-C₄ eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que lleva eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- una cadena hidrocarbonada es insaturada cuando lleva uno o más enlaces dobles y/o uno o más enlaces triples;
- un radical heteroaromático o heteroarilo corresponde a un radical aromático en el cual al menos uno de los átomos de carbono está reemplazado por un heteroátomo seleccionado entre el nitrógeno, el oxígeno o el azufre.
- Además, salvo indicación en contrario, los límites que delimitan la extensión de una zona de valores están comprendidos en esta zona de valores.
- Según la presente invención, se entiende por «cromóforo» un radical procedente de un colorante, es decir, un radical procedente de una molécula que absorbe en el espectro visible de la radiación (entre 400 y 800 nm).
- Los radicales A y A' de las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) pueden contener uno o más cromóforos, idénticos o diferentes.
- En el sentido de la presente invención, se dice que los cromóforos son diferentes cuando difieren en su estructura química. Tales cromóforos pueden ser cromóforos procedentes de familias diferentes o de una misma familia, a condición de que presenten estructuras químicas diferentes. Por ejemplo, los cromóforos pueden ser seleccionados dentro de la familia de los colorantes azoicos, pero diferir en la estructura química de los radicales que los constituyen o en la posición respectiva de estos radicales.
- A modo de cromóforos útiles en la presente invención, se pueden citar los radicales procedentes de los colorantes acridinas, acridonas, antrantronas, antrapirimidinas, antraquinonas, azinas, azoicos, azometinos, benzantronas, bencimidazoles, bencimidazonas, benzindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, benzoquinonas, bisazinas, bisisoidolininas, carboxanilidas, cumarinas, cianinas (como las azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianinas, tetraazacarbocianinas), diazinas, dicetopirrolopirroles, dioxazinas, difenilaminas,

difenilmetanos, ditiазinas, flavonoides, tales como flavantronas y flavonas, fluorindinas, formazanos, hidrazonas, en particular arilhidrazonas, hidroxicetonas, indaminas, indantronas, indigoides y pseudoindigoides, indofenoles, indoanilinas, isoindolinas, isoindolinonas, isoviolantronas, lactonas, metinos, naftalimidas, naftanilidas, naftolactamas, naftoquinonas, nitro, especialmente los nitro(hetero)aromáticos, oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perinonas, perilenos, fenazinas, fenotiazinas, ftalocianina, polienos/carotenoides, porfirinas, pirantronas, pirazolantronas, pirazolonas, pirimidinoantronas, pironinas, quinacridonas, quinolinas, quinoftalonas, escuaranos, estilbenos, tetrazolios, tiazinas, tioíndigo, tiopironinas, triarilmetanos y xantenos.

Entre los cromóforos nitro utilizables según la invención, se pueden citar de manera no limitativa los radicales procedentes de los colorantes siguientes:

- 1,4-diamino-2-nitrobenceno
- 1-amino-2-nitro-4-β-hidroxietilaminobenceno
- 1-amino-2-nitro-4-bis(β-hidroxietil)aminobenceno
- 1,4-bis(β-hidroxietilamino)-2-nitrobenceno
- 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-bis(β-hidroxietilamino)benceno
- 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-aminobenceno
- 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-(etil)-(β-hidroxietil)aminobenceno
- 1-amino-3-metil-4-β-hidroxietilamino-6-nitrobenceno
- 1-amino-2-nitro-4-β-hidroxietilamino-5-clorobenceno
- 1,2-diamino-4-nitrobenceno
- 1-amino-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno
- 1,2-bis(β-hidroxietilamino)-4-nitrobenceno
- 1-amino-2-tris(hidroximetil)metilamino-5-nitrobenceno
- 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno
- 1-hidroxi-2-amino-4-nitrobenceno
- 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno
- 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno
- 1-β-hidroxietiloxi-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno
- 1-metoxi-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno
- 1-β-hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno
- 1-β,γ-dihidroxipropiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno
- 1-β-hidroxietilamino-4-β,γ-dihidroxipropiloxi-2-nitrobenceno
- 1-β,γ-dihidroxipropilamino-4-trifluorometil-2-nitrobenceno
- 1-β-hidroxietilamino-4-trifluorometil-2-nitrobenceno
- 1-β-hidroxietilamino-3-metil-2-nitrobenceno
- 1-β-aminoetilamino-5-metoxi-2-nitrobenceno
- 1-hidroxi-2-cloro-6-etilamino-4-nitrobenceno
- 1-hidroxi-2-cloro-6-amino-4-nitrobenceno
- 1-hidroxi-6-bis(β-hidroxietil)amino-3-nitrobenceno
- 1-β-hidroxietilamino-2-nitrobenceno
- 1-hidroxi-4-p-hidroxietilamino-3-nitrobenceno.

Entre los cromóforos azoicos utilizables según la invención, se pueden citar los radicales procedentes de los colorantes azoicos catiónicos descritos en las solicitudes de patentes WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714.954.

Se pueden citar igualmente entre los cromóforos azoicos los descritos en el Colour Index International 3ª edición, y especialmente los compuestos siguientes:

- Disperse Red 17
- Acid Yellow 9
- Acid Black 1
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- Acid Red 33
- Acid Red 35
- Basic Brown 17
- Acid Yellow 23
- Acid Orange 24

- Disperse Black 9.

También se pueden citar el 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4-bis(β-hidroxietil)aminobenceno y el ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftalenosulfónico.

5 Entre los cromóforos quinónicos, son convenientes los mencionados en el Colour Index International antes citado, y entre éstos se pueden citar, entre otros, los radicales procedentes de los colorantes siguientes:

- Disperse Red 15
- Solvent Violet 13
- 10 - Acid Violet 43
- Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1
- Disperse Violet 8
- 15 - Disperse Blue 3
- Disperse Red 11
- Acid Blue 62
- Disperse Blue 7
- Basic Blue 22
- 20 - Disperse Violet 15
- Basic Blue 99

así como los compuestos siguientes:

- 25 -1-N-metilmorfoliniopropilamino-4-hidroxiantraquinona
- 1-Aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona
- 1-Aminopropilaminoantraquinona
- 5-β-Hidroxietil-1,4-diaminoantraquinona
- 2-Aminoetilaminoantraquinona
- 30 -1,4-Bis(β,γ-dihidroxipropilamino)antraquinona.

Entre los cromóforos azínicos, son convenientes los inscritos en el Colour Index International, y por ejemplo los radicales procedentes de los colorantes siguientes:

- 35 - Basic Blue 17
- Basic Red 2.

Entre los cromóforos triarilmetánicos utilizables según la invención, se pueden citar, aparte de los inscritos en el Colour Index, los radicales procedentes de los colorantes siguientes:

- 40 - Basic Green 1
- Acid Blue 9
- Basic Violet 3
- Basic Violet 14
- 45 - Basic Blue 7
- Acid Violet 49
- Basic Blue 26
- Acid Blue 7

50 Entre los cromóforos indoamínicos utilizables según la invención, se pueden citar los radicales procedentes de los colorantes siguientes:

- 2-β-hidroxietilamino-5-[bis(β-4'-hidroxietil)amino]anilino-1,4-benzoquinona
- 2-β-hidroxietilamino-5-(2'-metoxi-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinona
- 55 -3-N(2'-cloro-4'-hidroxi)fenilacetilamino-6-metoxi-1,4-benzoquinonoimina
- 3-N(3'-cloro-4'-metilamino)fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonoimina
- 3-[4'-N-(etilcarbamilmetil)amino]fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonoimina.

60 También se pueden citar los cromóforos descritos en los documentos EE.UU. 5.888.252, EP 1.133.975, WO 03/029359, EP 860.636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714.954. También se pueden citar los inscritos en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dyes", de K. VENKATARAMAN, 1952, Academic Press, vol. 1 a 7, en la enciclopedia "Kirk Othmer", "Chemical Technology", capítulo "Dyes and Dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, y en diversos capítulos de la enciclopedia "ULLMANN's ENCYCLOPEDIA of Industrial Chemistry", 7ª edición, Wiley and Sons.

Preferentemente, los cromóforos son seleccionados entre los procedentes de colorantes de tipo azoico, antraquinona e hidrazona.

Según una variante, A y/o A' de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) contienen al menos un radical catiónico llevado por, o incluido en, al menos uno de los cromóforos.

Preferentemente, el radical catiónico es un amonio cuaternario.

Estos radicales catiónicos son, por ejemplo, un radical alquilamonio, acridinio, bencimidazolio, benzobistiazolio, benzopirazolio, benzopiridazinio, benzoquinolio, benzotiazolio, benzotriazolio, benzoxazolio, bipyridinio, bistetrazolio, dihidrotiazolio, imidazopiridinio, imidazolio, indolio, isoquinolio, naftoimidazolio, naftooxazolio, naftopirazolio, oxadiazolio, oxazolio, oxazolopiridinio, oxonio, fenazinio, fenooxazolio, pirazinio, pirazolio, pirazoiltriázolio, piridinio, piridinoimidazolio, pirrolio, quinolio, tetrazolio, tiadiazolio, tiazolio, tiazolopiridinio, tiazoilimidazolio, tiopirilio, triázolio y xantilio.

Se citaron con anterioridad ejemplos de cromóforos catiónicos útiles en la presente invención. Se dan otros ejemplos en las solicitudes de patente WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714.954, EP 318.294 y WO 03/029359,

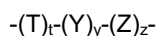
Según un modo de realización particular, los radicales A y A' en las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) comprenden al menos un cromóforo azoico catiónico, descrito, por ejemplo, en EP 850.636, FR 2.788.433, EP 920.856, WO 9948465, FR 2.757.385, EP 850.637, EP 918.053, WO 9744004, FR 2.570.946, FR 2.285.851, DE 2.538.363, FR 2.189.006, FR 1.560.664, FR 1.540.423, FR 1.567.219, FR 1.516.943, FR 1.221.122, DE 4.220.388, DE 4.137.005, WO 0166646, EE.UU. 5.708.151, WO 9501772, WO 515144, GB 1.195.386, EE.UU. 3.524.842, EE.UU. 5.879.413, EP 1.062.940, EP 1.133.976, GB 738.585, DE 2.527.638, FR 2.275.462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52; Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202; Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14; Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei) (1998), 45(1), 209-211; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7; Chim. Ind. (Milan) (1974), 56(9), 600-3; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79; y Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.

Como se ha indicado anteriormente, en las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) C_{sat} y C'_{sat}, independientemente uno de otro, representan una cadena de alquileo C₁-C₁₈ lineal o ramificada, eventualmente substituida y eventualmente cíclica. A modo de substituyente, se pueden citar los grupos carboxilato, éster o amida, presentes preferentemente sobre el carbono en posición beta o gamma de los átomos de azufre.

Preferentemente, en el caso de las fórmulas (I), (II) y (IV) C_{sat} representa una cadena -(CH₂)_n-, donde n es un número entero comprendido entre 1 y 8.

Preferentemente, en el caso de la fórmula (III), C_{sat} representa un radical -(CH₂)_n- y C'_{sat} representa un radical -(CH₂)_n-CH-, teniendo n el mismo significado que antes.

Según un modo de realización particular de la invención, en las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) antes citadas, cuando p es igual a 1, X representa la secuencia siguiente:



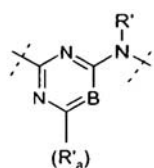
estando dicha secuencia unida en las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) como sigue:

- C_{sat} (o C'_{sat})-(T)_t-(Y)_y-(Z)_z-(A o A'), donde

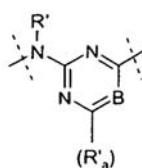
T representa uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados entre -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)- o -N⁺(R)(R)-CO-, representando R un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄; el coeficiente t vale 0 ó 1;

Y representa:

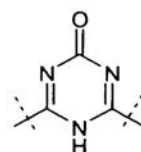
- un radical seleccionado entre -(CH₂)₂-SO₂- y -CH₂-CHR-CO-NR', representando R y R', idénticos o no, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
- un grupo de fórmula (a), (a') o (a''):



(a)



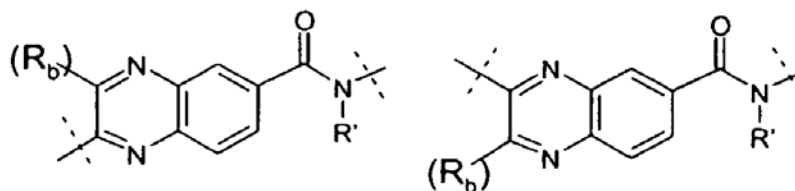
(a')



(a'')

donde

- B representa -N- o -CR_a, representando R_a un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro o el flúor, un grupo nitro o un grupo piridinio eventualmente sustituido;
 - R' tiene la misma definición que antes;
 - R'_a representa:
 - un átomo de hidrógeno;
 - un átomo de cloro o un átomo de flúor;
 - un grupo piridinio eventualmente sustituido por al menos un grupo R_c, pudiendo R_c ser un grupo alquilo C₁-C₄, un átomo de halógeno, un grupo carboxílico -COOM (representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C₁-C₁₈, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo), un grupo éster -COOR_d, representando R_d un radical alquilo C₁-C₄, o un grupo amida -CON(R_d)₂, representando los R_d, idénticos o no, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
 - un grupo hidroxilo;
 - un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₁₈, lineales o ramificados, eventualmente interrumpidos por un heteroátomo seleccionado entre N y O, y eventualmente sustituidos por uno o más grupos hidroxilo;
 - un grupo NHNHCOR, donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₀;
- un grupo de la fórmula (b) siguiente:



donde

- R' tiene la misma definición que antes y
- R_b representa
 - un átomo de cloro;
 - un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₁₈, lineales o ramificados, eventualmente interrumpidos por un heteroátomo seleccionado entre N, O y S, y eventualmente sustituidos por uno o más hidroxilos;
 - un heterociclo nitrogenado, saturado o insaturado, que puede estar sustituido;
 - un grupo arilamino, donde preferentemente el radical arilo es C₆;

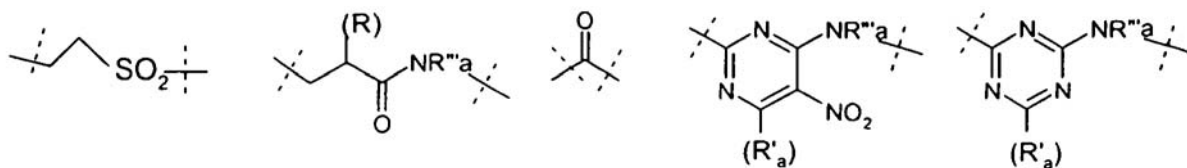
y vale 0 ó 1;

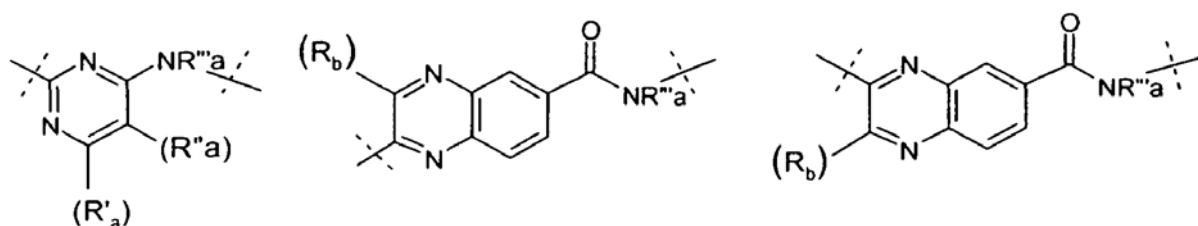
Z representa:

- -(CH₂)_m-, siendo m un número entero comprendido entre 1 y 8;
- -(CH₂CH₂O)_q- o -(OCH₂CH₂)_q-, donde q es un número entero comprendido entre 1 y 15;
- un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo cuyo radical alquilo es C₁-C₄ y cuyo radical arilo es preferentemente C₆, que está eventualmente sustituido por al menos un grupo SO₃M, representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o amonio sustituido por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C₁-C₁₈, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo;

z vale 0 ó 1.

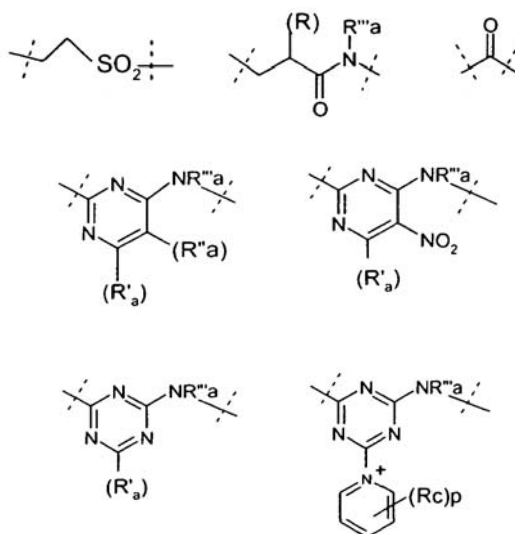
Ventajosamente, Y representa uno de los grupos siguientes:





donde los radicales R, R'_a y R_b se definen como antes; R''_a tiene la misma definición que R'_a, independientemente los unos de los otros; y R'''_a representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo.

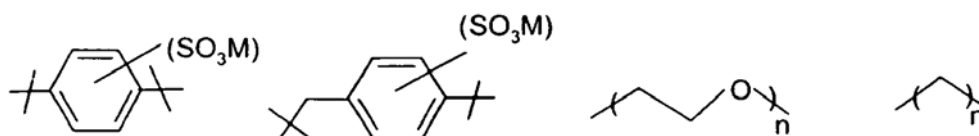
5 Preferentemente, Y representa los grupos siguientes:



donde

- R representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo;
- R'_a y R''_a, idénticos o no, representan un átomo de cloro, de flúor o de hidrógeno;
- R_c representa un radical alquilo C₁-C₄; un grupo carboxílico -COOM, representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido o no; un grupo éster -COOR_d, representando R_d un radical alquilo C₁-C₂; o un grupo amida -CON(R_d)₂, representando los R_d, idénticos o no, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂;
- R'''_a representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo ventajosamente C₁-C₂, y p está comprendido entre 0 y 2.

Por otra parte, según un modo de realización particular de la invención, Z representa:

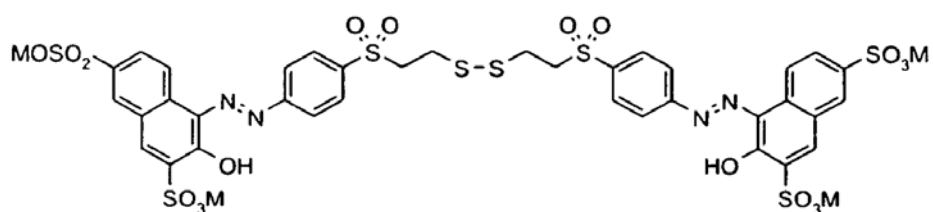


25 Como se ha indicado anteriormente, en la fórmula (II) V representa un grupo puente entre los dos radicales A' idénticos o diferentes y v puede ser igual a 0 ó 1.

En esta variante, el grupo V puente entre los dos cromóforos A' representa un radical alquilo C₁-C₈, eventualmente acabo en uno o en sus dos extremos por un grupo seleccionado entre amina, amida o éster.

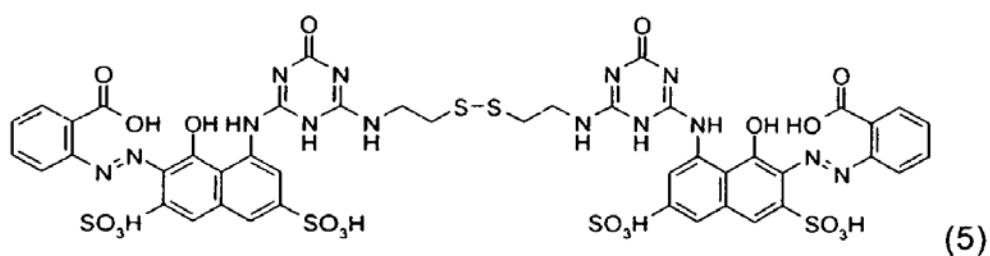
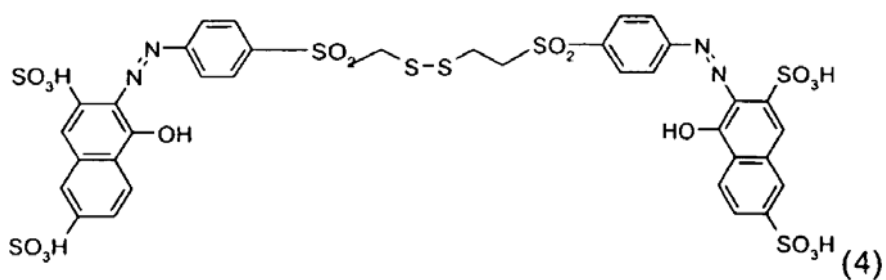
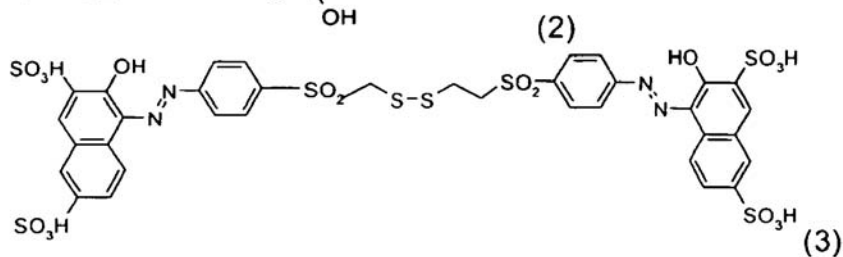
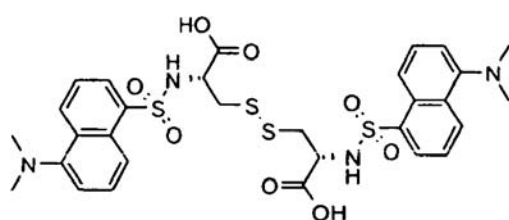
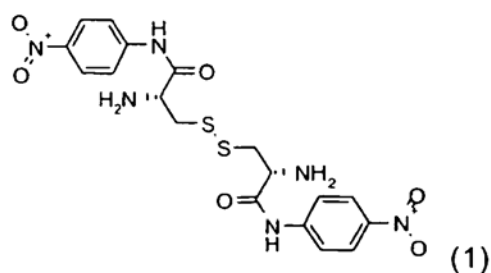
30 Según un modo de realización particular de la invención, el colorante disulfuro es tal que v es igual a 0.

A modo de ejemplos particulares, el colorante disulfuro es seleccionado entre:

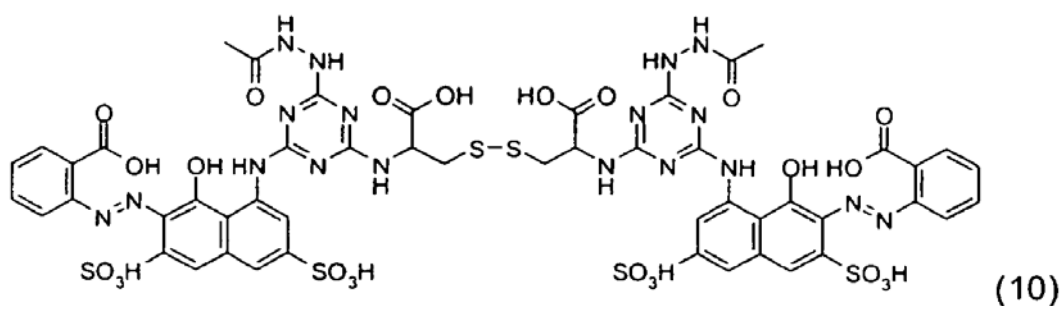
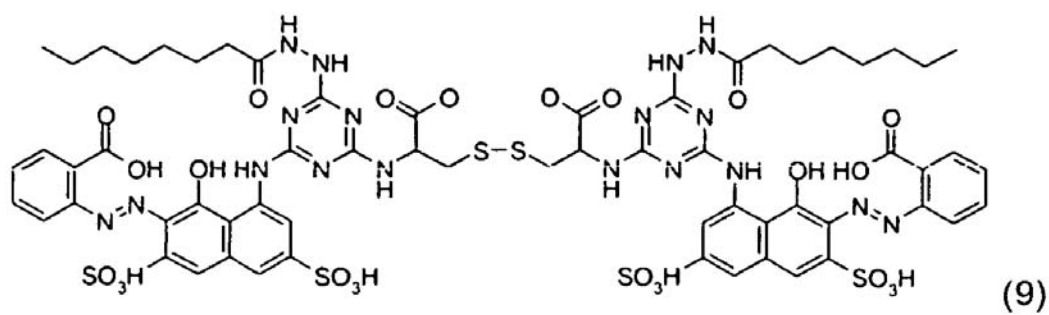
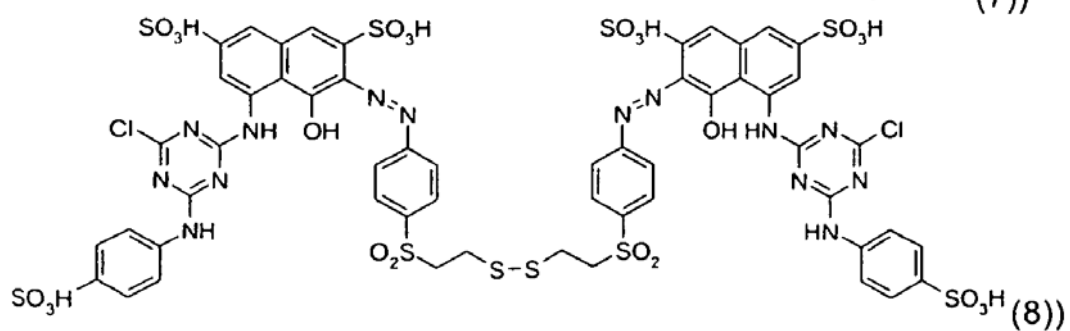
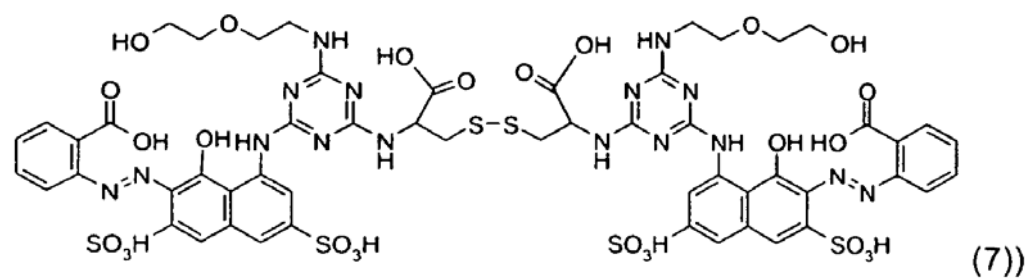
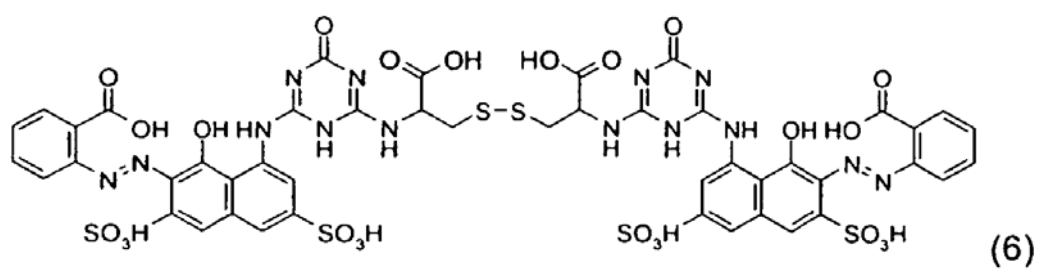


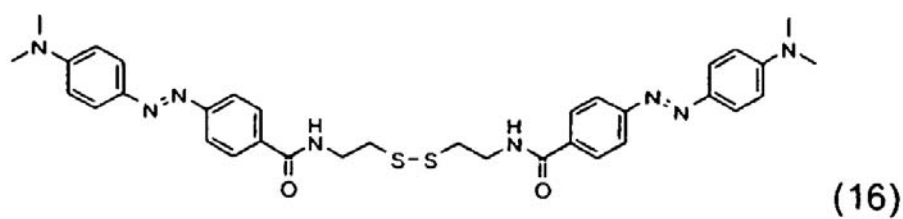
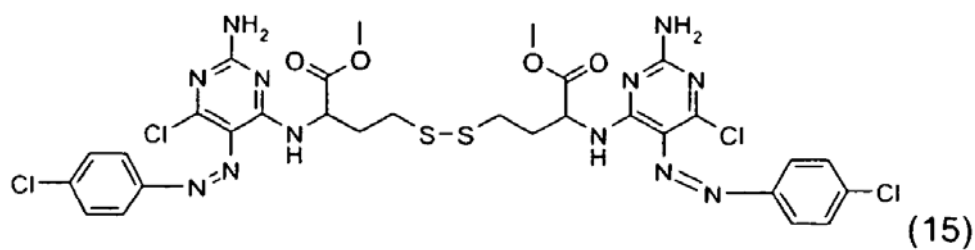
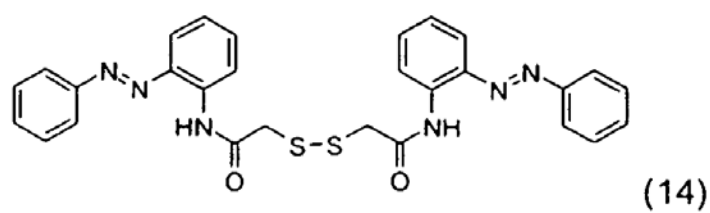
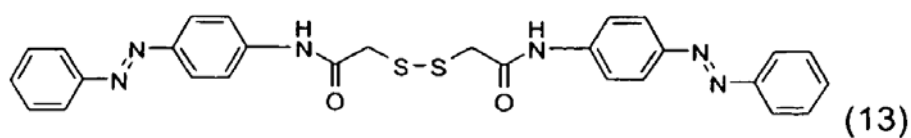
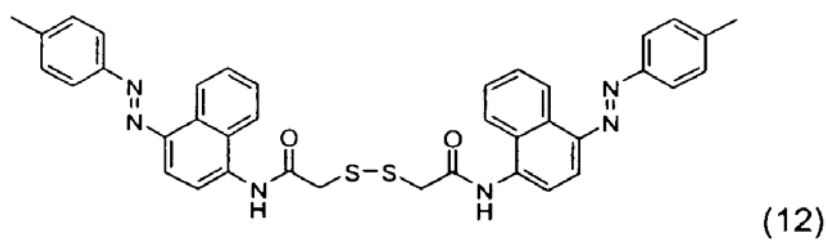
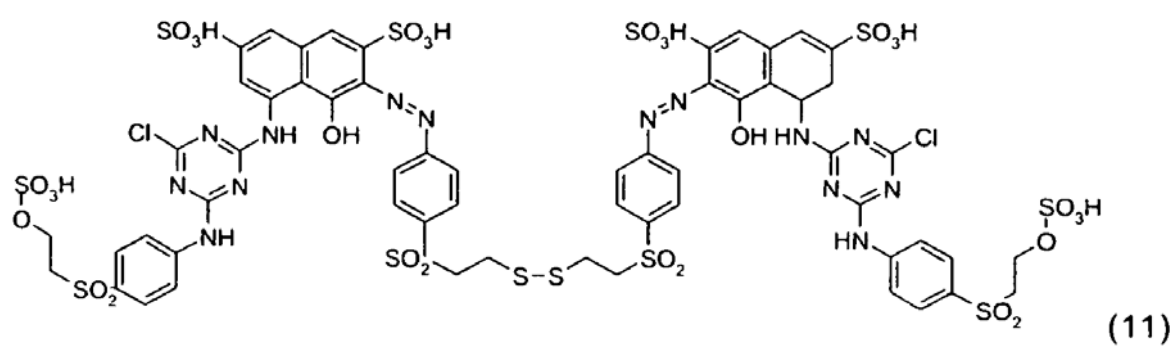
representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C₁-C₁₀, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo, así como los compuestos siguientes, en forma ácida, básica o neutralizada:

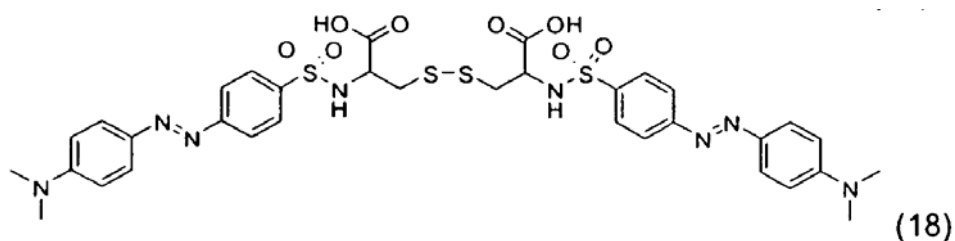
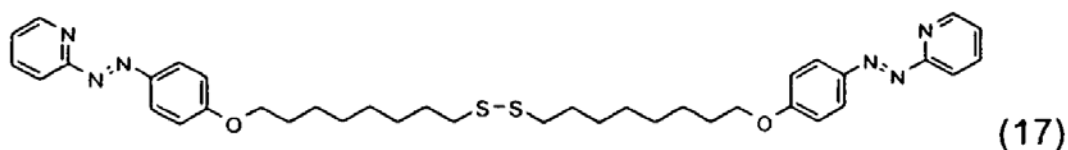
5



10

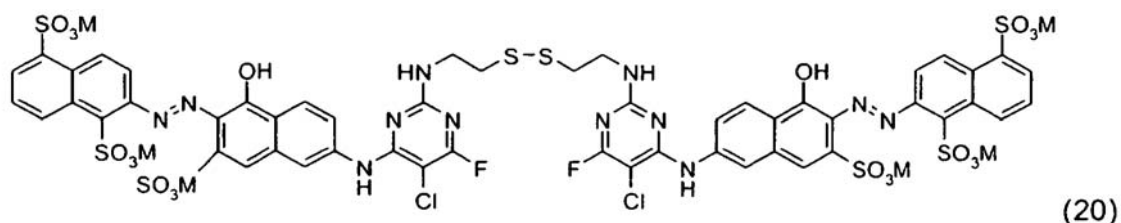
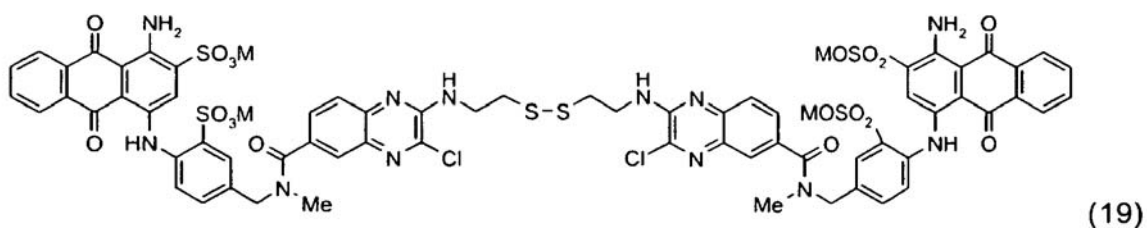






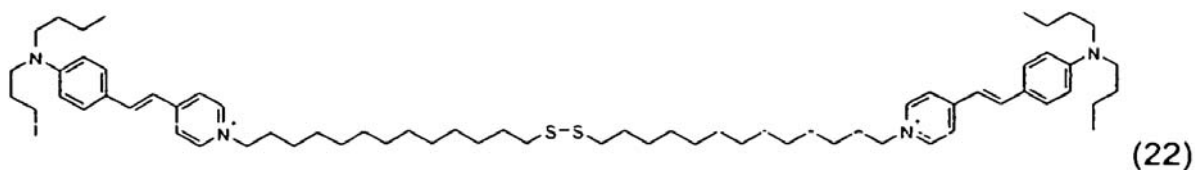
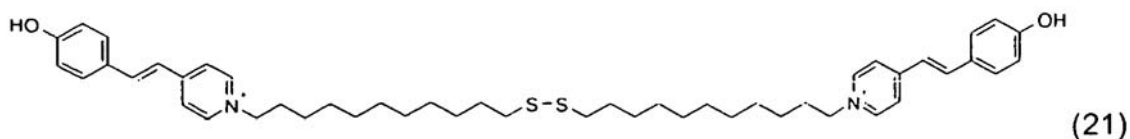
5 Estos compuestos particulares, independientemente de toda elección de forma libre o salificada, así como su modo de preparación, son conocidos en la técnica.

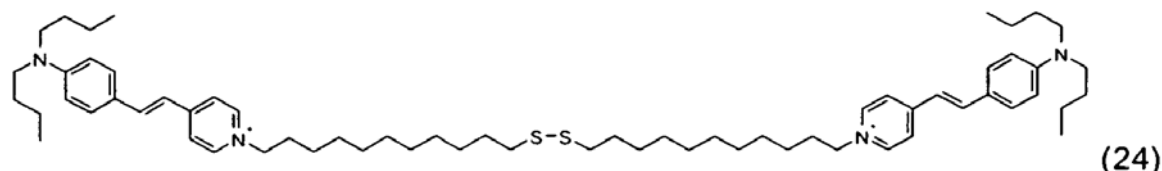
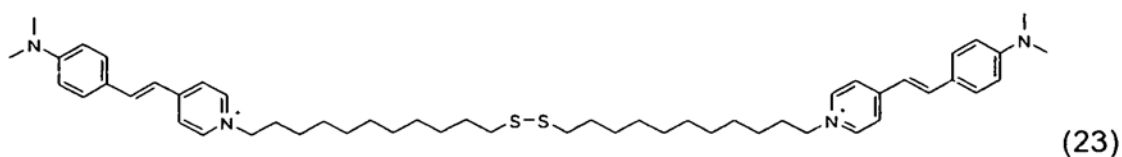
A modo de ejemplos particulares, se pueden citar igualmente los compuestos siguientes, nuevos, y una preparación de los cuales se describe en la presente invención:



teniendo M el mismo significado que antes.

15 Según un modo preferido de la invención, los dos radicales que contienen al menos un cromóforo A y A' contienen al menos un radical catiónico llevado por, o incluido en, o sobre, un cromóforo; a modo de ejemplo, se pueden citar los compuestos de la fórmula siguiente y sus sales, hidratos o solvatos:





Estos cuatro compuestos, independientemente de toda elección de forma libre o salificada, así como su modo de preparación, son conocidos en la técnica.

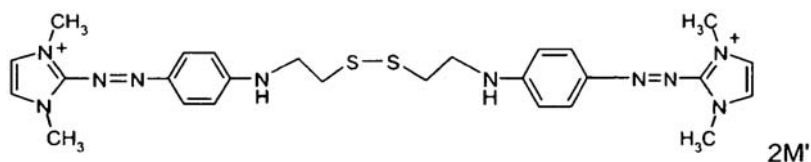
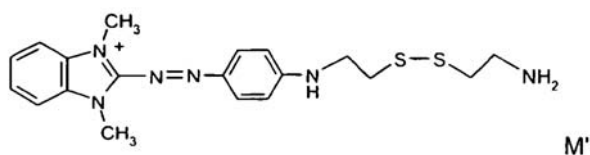
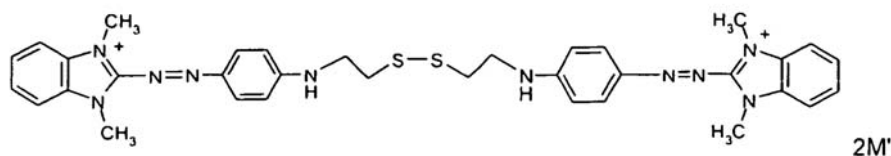
Según otra variante preferida de la invención, el colorante disulfuro es un colorante catiónico que tiene al menos un radical amonio cuaternario y tal que, en la fórmula (I), siendo p igual a 1:

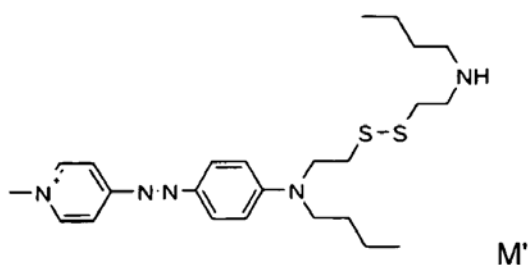
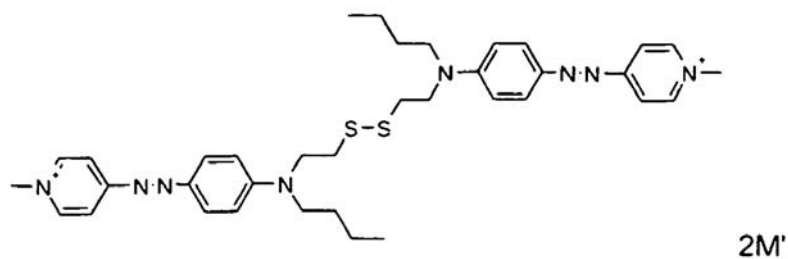
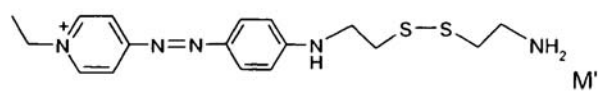
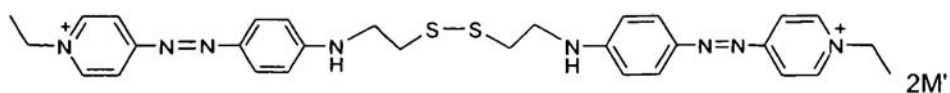
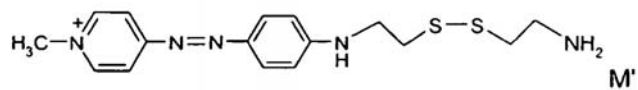
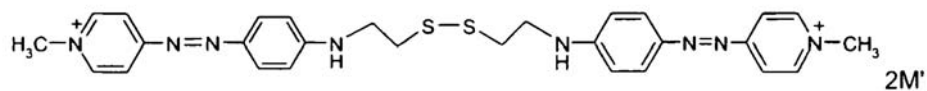
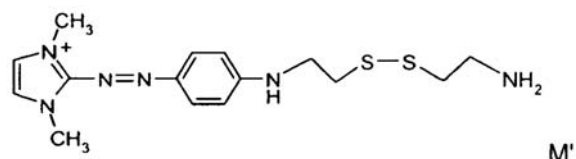
A representa $W-N=N-Ar-$ o $-W-N=N-Ar$, representando W un heterociclo aromático o no, condensado o no, que incluye un amonio cuaternario, y Ar representa un radical arilo C_5 o C_6 o un biciclo aromático de tipo naftilo, eventualmente substituidos por uno o más átomos de halógeno, preferentemente cloro o flúor, por uno o más grupos alquilo, preferentemente C_1-C_4 , por uno o más grupos hidroxilo, por uno o más grupos alcoxi, por uno o más grupos hidroxialquilo o por uno o más grupos amino o (di)alquilamino, preferentemente con la parte alquilo C_1-C_4 .

Según una variante preferida, $p=1$, $y=z=0$, $t=1$ y T representa $-N(R)-$, preferentemente en posición para sobre Ar con respecto a la función azoica.

Preferentemente, W es un imidazolio, piridinio, bencimidazolio, pirazolio o benzotiazolio, eventualmente substituidos por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, C_1-C_4 .

Entre los colorantes disulfuro preferidos de la presente invención, se pueden citar especialmente los compuestos siguientes:





representando M' una sal de ácido orgánico o mineral.

Más particularmente, dicha sal de ácido orgánico o mineral es seleccionada entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, entre ellos el metilsulfato y el etilsulfato, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los acetatos, los metosulfatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos.

Los colorantes disulfuro pueden ser preparados según métodos conocidos por el experto en la técnica.

Según una primera posibilidad, se puede hacer reaccionar un compuesto disulfuro que tenga dos funciones amina, preferentemente primaria o secundaria, con una cantidad suficiente de un "cromóforo reactivo" o de un compuesto que contenga tal "cromóforo reactivo", en otras palabras que tenga una función electrofílica.

Entre los "cromóforos reactivos", se pueden citar los colorantes reactivos catalogados como tales en el Colour Index y que llevan especialmente una función vinilsulfona, sulfatoetilsulfona, mono- o di-clorotriazina, mono- o di-cloropirimidina, difluorocloropirimidina, dicloroquinoxalina o bromovinilsulfona.

Son también convenientes, como cromóforos reactivos, los compuestos cromóforos que contienen al menos un grupo susceptible de reaccionar con una función amina para dar un grupo sulfamida ($-\text{SO}_2-\text{N}-$) o amida ($-\text{CO}-\text{N}-$). Por ejemplo, se pueden mencionar los grupos $-\text{SO}_3\text{M}'$ y $-\text{COOM}'$ (representando M' un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, como el sodio o el potasio, un grupo amonio o un grupo amonio substituido por uno o más grupos alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C_1-C_{10} , eventualmente portadores de al menos un hidroxilo), que se pueden activar previamente, según métodos conocidos, respectivamente en grupos $-\text{SO}_2\text{Cl}$ o $-\text{COCl}$.

Se puede así contemplar la utilización, como cromóforo reactivo, de los colorantes ácidos del Colour Index catalogados como tales.

Se podrá hacer referencia especialmente a la obra Advanced Organic Chemistry, Marzo, 4ª Ed., para tener más detalles sobre las condiciones operativas utilizadas.

Siempre dentro del marco de esta primera posibilidad, se pueden utilizar cromóforos que tengan un grupo lábil directamente unido o no al cromóforo y susceptible de estar substituido por un grupo amina, tal como Cl, Br, F, O-alquilo (por ejemplo O-Me), O-arilo u O-alquilarilo (por ejemplo O-bencilo).

Los colorantes disulfuro pueden ser también obtenidos, en el marco de esta posibilidad, utilizando cromóforos que posean una función acrilato ($-\text{OCO}-\text{C}=\text{C}-$) sobre la que se efectúa una reacción de adición.

Según otra posibilidad, los colorantes disulfuro pueden ser obtenidos haciendo reaccionar un compuesto disulfuro con un compuesto portador de dos funciones ácido carboxílico activadas según los métodos clásicos (por ejemplo, reacción con una carbodiimida o con cloruro de tionilo). El producto resultante reacciona luego con un cromóforo portador de una función nucleofílica, por ejemplo de tipo amina primaria o secundaria o de tipo alcohol alifático o aromático, como el fenol.

También aquí, se podrá hacer referencia a la obra Advanced Organic Chemistry, Marzo, 4ª Ed., para tener más detalles sobre las condiciones operativas utilizadas.

Según una tercera posibilidad, los colorantes disulfuro pueden ser obtenidos por reacción de un compuesto que tenga un grupo disulfuro y dos grupos hidroxilo activados previamente en grupos salientes (por ejemplo, mesilato o tosilato) con un cromóforo portador de una función nucleofílica, ventajosamente de tipo amina primaria, secundaria o terciaria, heteroaromática o no, por ejemplo de tipo piridina, imidazol o bencimidazol.

Según una cuarta posibilidad, los colorantes disulfuro pueden ser obtenidos por oxidación controlada de colorantes portadores de una función SH.

Según una quinta posibilidad, y especialmente para la preparación de los compuestos que responden a las fórmulas (III) y (IV), los colorantes disulfuro pueden ser obtenidos por una variante de las posibilidades una, dos o tres antes descritas, utilizando una cantidad molar de reactivo disulfuro superior o igual a la cantidad molar de reactivo que contiene el grupo cromóforo.

La preparación de los colorantes disulfuro que responden a la fórmula (I) resulta en cambio facilitada por el empleo de una cantidad molar de reactivo que contiene el grupo cromóforo preferentemente superior o igual a dos veces la cantidad de reactivo disulfuro.

Según una sexta posibilidad, y especialmente para la preparación de los compuestos que responden a la fórmula (I) y cuyos dos grupos A, por una parte, y X por otra, son diferentes, los compuestos disulfuro pueden ser obtenidos a partir de compuestos disulfuro que responden a la fórmula (IV).

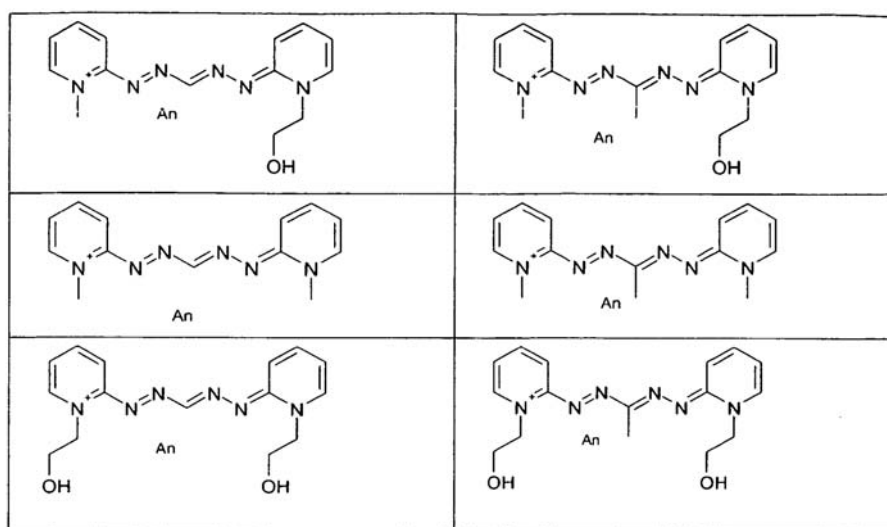
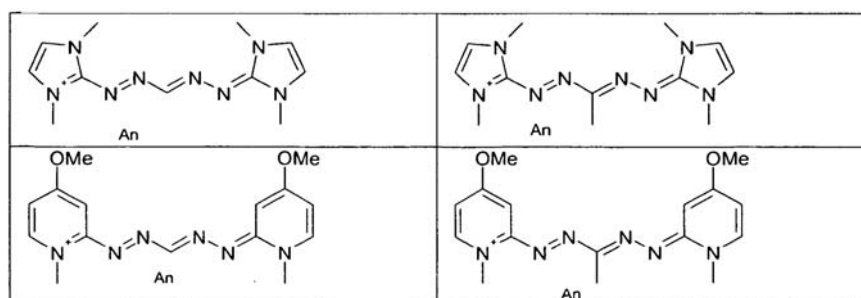
La composición tintórea útil en el procedimiento de la invención puede contener uno o más colorantes disulfuro de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV).

La composición contiene, en general, una cantidad de colorante disulfuro comprendida entre el 0,001 y el 50% con

respecto al peso total de la composición. Preferentemente, esta cantidad está comprendida entre el 0,005 y el 20% en peso y aún más preferiblemente entre el 0,01 y el 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición tintórea puede además contener colorantes directos diferentes de los colorantes disulfuro de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV). Estos colorantes directos son, por ejemplo, seleccionados entre los colorantes directos enumerados anteriormente, y especialmente entre los colorantes directos nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes tetraazapentametínicos, los colorantes quinónicos y en particular antraquinónicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azínicos, los colorantes directos triarilméticos, los colorantes directos indoamínicos y los colorantes directos naturales.

Entre los colorantes de tipo tetraazapentametínicos utilizables, se pueden citar los compuestos siguientes que figuran en la tabla que se da a continuación, representando An en general un anión orgánico o mineral como se ha definido anteriormente:



Entre los colorantes directos naturales, se pueden citar la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido kermésico, la purpurogalina, el protocatecaldehído, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina y la apigenidina. También se pueden utilizar los extractos o decocciones que contengan estos colorantes naturales, y especialmente las cataplasmas o extractos a base de alheña.

La composición tintórea puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más copulantes convencionalmente utilizados para la tinción de fibras queratínicas.

Entre las bases de oxidación, se pueden citar las parafenilendiaminas, las bisfenilalquilendiaminas, los paraaminofenoles, los bisparaaminofenoles, los ortoaminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Entre estos copulantes, se pueden citar especialmente las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles, los copulantes naftalénicos, los copulantes heterocíclicos y sus sales de adición.

El o los copulantes están cada uno generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la composición tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6%.

La o las bases de oxidación presentes en la composición tintórea están en general presentes cada una de ellas en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la composición tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6% en peso.

En general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los copulantes utilizables en el marco de la invención son especialmente seleccionadas entre las sales de adición con un ácido, tales como los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos, y las sales de adición con una base, tal como los hidróxidos de metal alcalino, como la sosa y la potasa, el amoníaco, las aminas o las alcanolaminas.

El medio apropiado para la tinción, también llamado soporte de tinción, es un medio cosmético generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un solvente orgánico. A modo de solvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcoholes inferiores C₁-C₄, tales como el etanol y el isopropanol, los polioles y éteres de polioles, como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el éter monometílico de propilenglicol y el éter monoetilico y el éter monometílico del dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos, como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

Los solventes, cuando están presentes, están preferentemente presentes en proporciones preferentemente comprendidas entre el 1 y el 40% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso aproximadamente.

La composición tintórea puede también contener diversos adyuvantes clásicamente utilizados en las composiciones para la tinción del cabello, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos, zwitteriónicos o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos, zwitteriónicos o sus mezclas, agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos, agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento, tales como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no, agentes filmógenos, ceramidas, agentes conservantes y agentes opacificantes.

Los adyuvantes anteriores están, en general, presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

La composición puede también incluir al menos otro compuesto disulfuro adicional diferente del correspondiente a las fórmulas (I) a (IV) detalladas anteriormente. A título indicativo, el disulfuro puede ser seleccionado entre los compuestos que tienen al menos una cadena grasa, más particularmente al menos una cadena hidrocarbonada C₅-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o no, eventualmente substituida por un heteroátomo y eventualmente interrumpida por un grupo carboxílico, neutralizado o no. A modo de ejemplo de compuestos de este tipo, se pueden citar los dímeros del ácido tioglicólico y sus derivados del tipo CH₃-(CH₂)₁₇-S-S-(CH₂)₁₇-CH₃ o CH₃-(CH₂)₁₀-S-S-(CH₂)₁₀-CH₃.

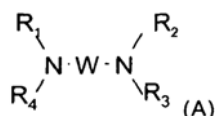
Si está presente, el contenido en este compuesto está comprendido entre el 0,001 y el 10% en peso con respecto al peso de la composición.

Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a la composición de tinción conforme a la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las adiciones contempladas.

El pH de la composición tintórea está generalmente comprendido entre 3 y 14 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en tinción de las fibras queratínicas, o también con ayuda de sistemas tampón clásicos.

Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a modo de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos, como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos, como el ácido acético, el ácido tartárico, el ácido cítrico y el ácido láctico, y los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a modo de ejemplo, el amoníaco, los carbonatos alcalinos, las alcanolaminas tales como las mono-, di- y trietanolaminas, así como sus derivados, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de la fórmula (A) siguiente:



donde W es un resto de propileno eventualmente substituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₄ y R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

5 La composición tintórea puede presentarse bajo formas diversas, tales como en forma de líquido, de crema, de gel o en cualquier otra forma apropiada para realizar una tinción de las fibras queratínicas, y especialmente del cabello.

10 Según un modo de realización particular, el procedimiento de la invención comprende un pretratamiento con un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro. El agente reductor es, por ejemplo, seleccionado entre los tioles, por ejemplo el ácido tioglicólico, la cisteína, la homocisteína, el ácido tioláctico y las sales de estos tioles, las fosfinas, el bisulfito y los sulfitos.

15 Este agente reductor puede ser también seleccionado entre los borohidruros y sus derivados, como por ejemplo las sales del borohidruro, del cianoborohidruro, del triacetoxiborohidruro y del trimetoxiborohidruro: sales de sodio, litio, potasio, calcio y amonios cuaternarios (tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-butilamonio y benciltriethylamonio), y el catecolborano.

20 Este pretratamiento puede ser de corta duración, de 0,1 segundo a 30 minutos, preferentemente de 0,1 segundo a 5 minutos, con un agente reductor tal como se ha citado anteriormente.

25 Generalmente, se efectúa la aplicación de la composición tintórea a temperatura ambiente. Puede, no obstante, ser realizada a temperaturas que varían de 20 a 180°C.

Según una variante, el agente reductor es añadido a la composición tintórea en el momento de su empleo.

25 Según otra variante, la aplicación de la composición tintórea puede ir seguida de una etapa corta de reducción de 0,1 segundo a 30 minutos, preferentemente de 0,1 segundo a 5 minutos, con un agente reductor de tipo tiol o borohidruro tal como se ha descrito anteriormente.

30 Según otra variante, la composición tintórea puede llevar un agente de oxidación; se habla entonces de composición lista para su empleo.

35 Habitualmente, dicha composición es obtenida mezclando la composición según la invención con una composición oxidante antes de su aplicación sobre las materias queratínicas que se han de tratar.

40 El agente oxidante puede ser no importa qué agente oxidante utilizado de forma clásica en este campo. Así, puede ser seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos y las persales, tales como los perboratos y los persulfatos, así como las enzimas, entre las cuales se pueden citar las peroxidases, las oxidorreductasas de 2 electrones, tales como las uricasas, y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas. La utilización del peróxido de hidrógeno resulta particularmente preferida.

45 El contenido en agente oxidante está, en general, comprendido entre el 1 y el 40% en peso con respecto al peso de la composición lista para su empleo, preferentemente entre el 1 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición lista para su empleo.

En general, la composición oxidante utilizada es una composición acuosa y puede encontrarse en forma de solución o también de emulsión.

50 Habitualmente, se mezcla la composición tintórea exenta de agente oxidante con aproximadamente 0,5 a 10 equivalentes en peso de la composición oxidante.

Se señala que el pH de la composición lista para su empleo está más particularmente comprendido entre 4 y 12, preferentemente entre 7 y 11,5.

55 La aplicación de la composición tintórea puede ir seguida de una etapa de postratamiento oxidante o de una etapa de postratamiento acondicionador eventualmente asociado a una etapa de postratamiento oxidante.

60 La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimentos o "kit" de tinción, en el cual un primer compartimento contiene una composición tintórea que incluye al menos un colorante disulfuro de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) y un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro del colorante.

Uno de estos compartimentos puede además contener uno o más de otros colorantes de tipo colorante directo o colorante de oxidación, a condición de que el colorante disulfuro útil en la invención y los colorantes de tipo colorante

directo o colorante de oxidación no estén presentes en los mismos compartimentos del kit.

Se relaciona también con un dispositivo de varios compartimentos en el cual un primer compartimento contiene una composición tintórea que incluye al menos un colorante disulfuro de las fórmulas (I), (II) o (III) o (IV), un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro del colorante y un tercer compartimento contiene un agente oxidante.

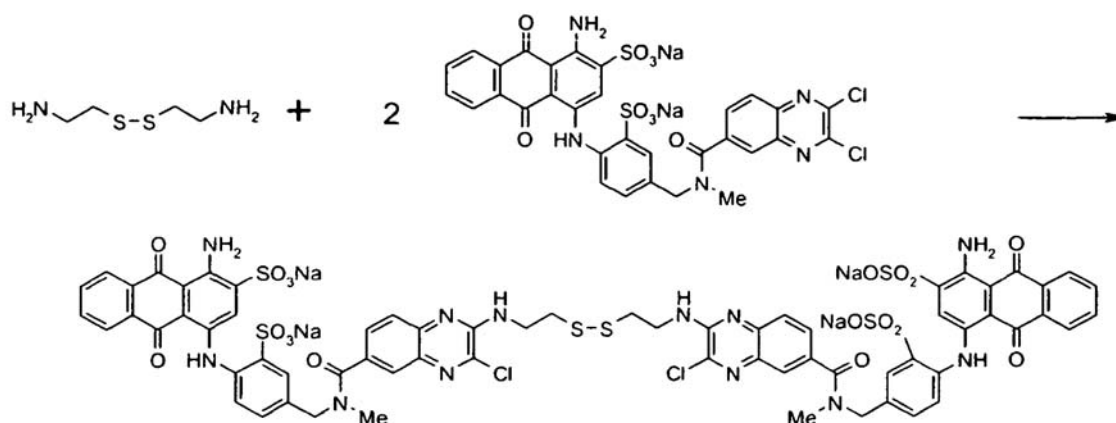
Cada uno de los dispositivos antes mencionados puede ir equipado de un medio que permita administrar sobre el cabello la mezcla deseada, por ejemplo tal como los dispositivos descritos en la patente FR 2.586.913.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin no obstante presentar un carácter limitativo.

EJEMPLOS

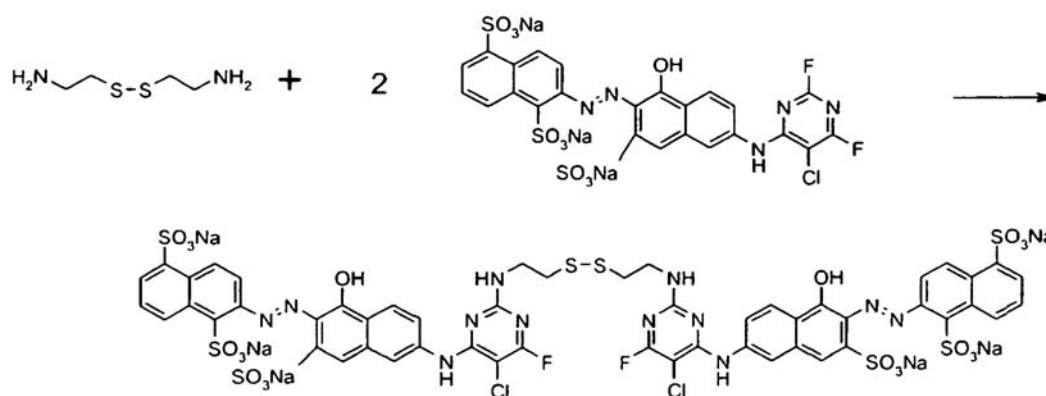
EJEMPLOS DE SÍNTESIS

Ejemplo 1



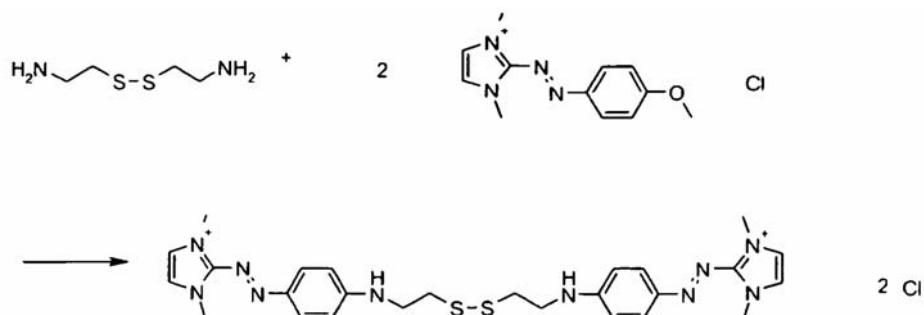
Se prepara una solución compuesta por 500 mg de diclorhidrato de cistamina (2,22 mmol) y de 20 ml de tampón borato 0,05 M de pH 9, que se lleva a pH 9 por adición de sosa molar. Se añaden a esta solución 4,6 gramos de Reactivo Blue 44 [número Cas 12225-56-8] al 60% de pureza, o sea, 4,44 mmol). Se agita la mezcla durante 18 horas a temperatura ambiente y se filtra y seca el colorante precipitado. Se recogen 1,67 g de colorante azul (I).

Ejemplo 2



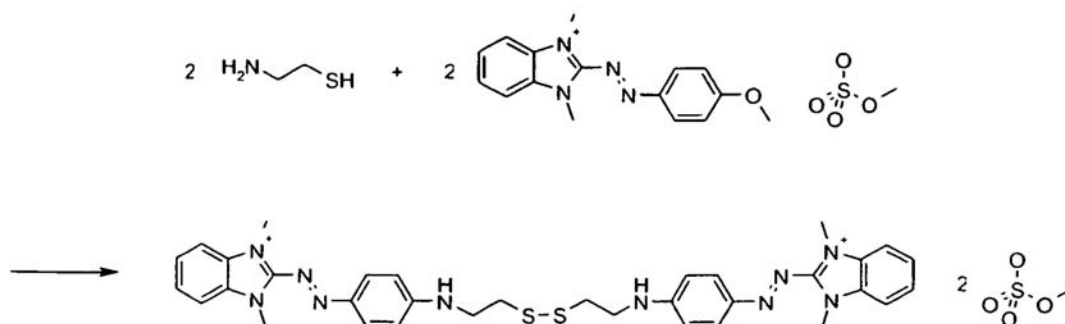
Se prepara una solución compuesta por 500 mg de diclorhidrato de cistamina (2,22 mmol) y por 20 mL de tampón borato 0,05 M de pH 9, que se lleva a pH 9 por adición de sosa molar. Se añaden a esta solución 6,23 gramos de Reactivo Orange 64 [número Cas 61901-80-2] al 50% de pureza, o sea, 4,44 mmol), se agita la mezcla durante 18 horas a temperatura ambiente y se filtra y seca el colorante precipitado. Se recogen 2,03 g de colorante naranja (II).

Ejemplo 3



Se solubiliza la cistamina base (552,2 mg, 3,62 mmol), obtenida a partir de diclorhidrato de cistamina por adición de sosa y extracción con acetato de etilo, en 2 ml de pentanol. Se añade cloruro de 2-[(4-metoxifenil)diazenil]-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io (2,42 m, 9,1 mmol) en suspensión en 80 ml de diclorometano. Se lleva la mezcla a 50°C y se mantiene agitada durante 1 hora. Se concentra a vacío (eliminación del diclorometano), se añaden 20 ml de agua y se mantiene la mezcla de reacción durante una hora adicional a 50°C. Se enfría luego y se vierte sobre 50 mL de pentanol; aparece un precipitado rojo, que se filtra y lava con acetona y se seca después a vacío. Se obtiene así 1,1 g de polvo rojo oscuro que guarda conformidad con la estructura anterior.

Ejemplo 4

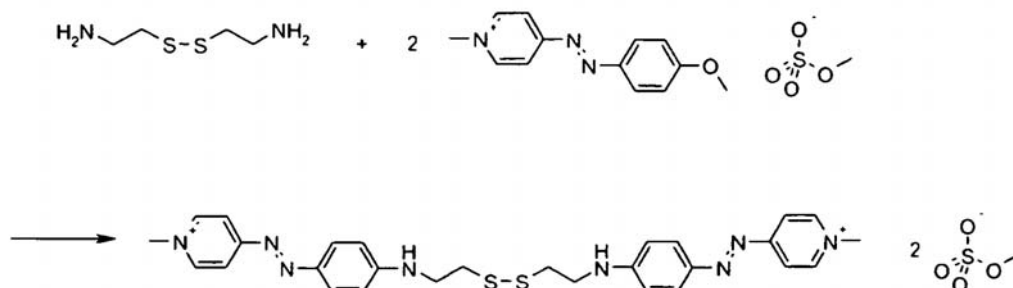


Se solubiliza la cisteamina base (110,2 mg, 0,73 mmol) en 2 mL de metanol. Se añade metilsulfato de 2-[(4-metoxifenil)diazenil]-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io (600 mg, 1,53 mmol), en suspensión en 10 ml de diclorometano. Se lleva la mezcla a 35°C y se mantiene agitada durante 2 horas en presencia de oxígeno (aire).

Al finalizar el procedimiento, se introducen 200 ml de acetato de etilo.

Se filtra el precipitado obtenido. Se obtiene un polvo negro (278 mg) que contiene mayoritariamente el producto esperado.

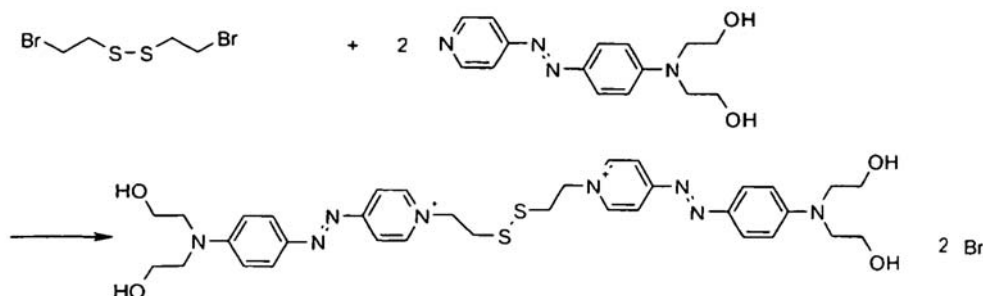
Ejemplo 5



Se disuelven 4,18 g de metilsulfato de 4-[(E)-(4-metoxifenil)diazenil]-1-metilpiridinio en 275 mL de diclorometano y se añaden gota a gota a una solución de 1.25 g de cistamina en 2 mL de pentanol a 50°C (se destila el diclorometano y la mezcla de reacción así obtenida es homogénea y está concentrada). Después de 24 h de agitación, se concentra

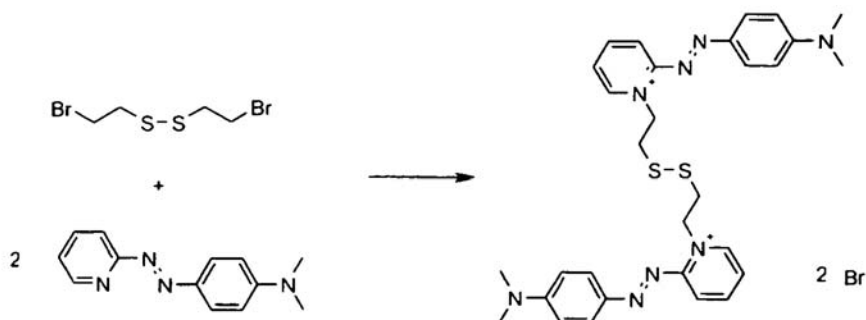
la mezcla a vacío. Se mezcla el aceite obtenido con acetona y 100 mL de celita. Se lava la pasta obtenida con acetona, diclorometano y acetato de etilo. Se desorbe el producto esperado luego de la celita por extracción con agua. Se concentra la solución acuosa obtenida a vacío. Se recogen así 2 g de sólido rojo-negro. Los análisis muestran que este sólido contiene mayoritariamente el producto esperado (m/z : 272; λ máx 520).

Ejemplo 6



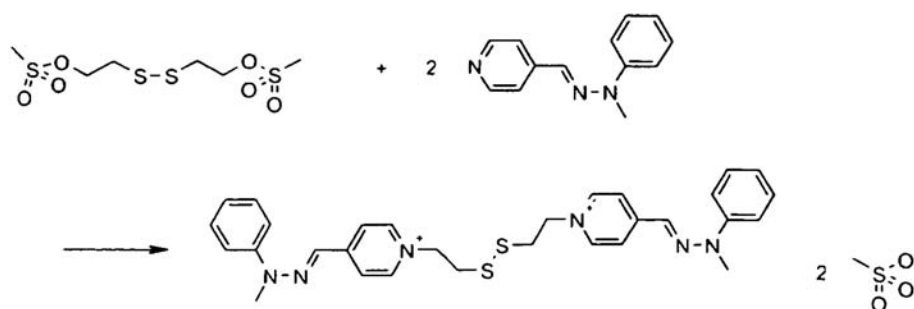
Se disuelven 1 g de 1-bromo-2-[(2-bromoetil)disulfanil]etano y 2,14 g de 2-((2-hidroxietyl){4-[(E)-piridin-4-ildiazenil]fenil}amino)etanol en 5 mL de dimetilformamida. Se agita la mezcla y se calienta a 80°C durante 4 h. Después de enfriar la mezcla, se añaden 200 mL de acetona. Se decanta un aceite negro (1,94 g). Se purifica este aceite por extracción líquido/líquido con agua/butanol y se recogen tras evaporación de las fases acuosas 1,77 g de pasta negra. Los análisis muestran que este aceite contiene mayoritariamente el producto esperado (m/z : 346; λ máx 548 nm),

Ejemplo 7



Se mezclan 1 g de 1-bromo-2-[(2-bromoetil)disulfanil]etano y 1,7 g de N,N-dimetil-4-[(Z)-piridin-2-ildiazenil]anilina en 5 mL de dimetilformamida. Se agita la mezcla y se calienta a 80°C durante 4 h. Después de enfriar la mezcla de reacción, se añaden 200 mL de acetona. Se forma un precipitado, se filtra, se lava con tres veces 100 mL de acetona y se seca después. Se solubiliza el producto obtenido en 50 mL de mezcla agua/etanol 1:1 y se vuelve a precipitar por adición de acetona. Se filtra el precipitado y se seca después. Se recogen así 1,34 g de polvo violeta-negro. Los análisis guardan conformidad con la estructura del producto esperado (m/z 286; λ máx: 534 nm).

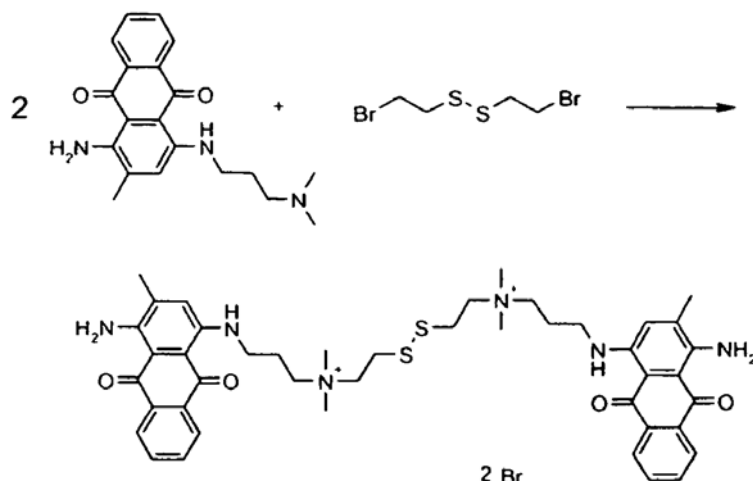
Ejemplo 8



Se mezclan 11,38 g de metanosulfonato de 2-((2-[(metilsulfonil)oxi]etil)disulfanil)etilo y 15,50 g 4-[(E)-[metil(fenil)hidrazono]metil]piridina en 10 mL de dimetilformamida. Se calienta la mezcla heterogénea así obtenida y se agita a

80°C durante 4 h. Se destila la dimetilformamida a vacío. Se purifica el sólido obtenido por cromatografía líquido/líquido con agua/butanol. Se recogen 7,64 g de sólido amarillo tras evaporación del solvente. Los análisis guardan conformidad con la estructura del producto esperado (m/z : 271; λ máx 422 nm).

5 Ejemplo 9



Se disuelven 500 mg de 1-bromo-2-[(2-bromoetil)disulfanil]etano y 1,405 g de 1-amino-4-[[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-metilantra-9,10-quinona en 5 mL de dimetilformamida. Se agita la mezcla así obtenida y se calienta a 80°C durante 8 h. Se enfría la mezcla y se vierte sobre 200 mL de acetona. Se filtra el precipitado obtenido y se lava con 3 veces 100 mL de acetona. Se solubiliza el sólido obtenido en 50 mL de mezcla agua/etanol 1:1 y se vuelve a precipitar luego por adición de acetona. Se filtra el precipitado y se seca después en la estufa (66°C). Se recogen 465 mg de polvo negro. Los análisis guardan conformidad con la estructura del producto esperado (m/z : 397; λ máx 564 y 610 nm).

15 EJEMPLOS DE COLORACIÓN

Ejemplo 10

20 Etapa 1: pretratamiento mediante una solución reductora diluida

Se impregnan mechones de cabellos grises con un 90% de cabellos blancos naturales, permanentados o decolorados, mediante una solución de reducción de permanente (Dulcia Vital N° 2, comercializada por L'Oréal Professionnel, diluida en agua permutada a 1/2) durante tres minutos y se aclaran después con agua corriente durante 30 segundos.

Etapa 2: aplicación del colorante

30 Se aplica una solución del colorante disulfuro del ejemplo 2 anterior al 1% p/p en un medio tamponado a pH 9 (borato 0,05 M) sobre los cabellos pretratados según la etapa 1 antes descrita, a razón de 5 g de solución por gramo de cabello, durante 10 minutos a temperatura ambiente.

Se aclaran los cabellos abundantemente con agua corriente y se secan después.

35 Se evalúan los mechones antes y después de la tinción en el sistema $L^*a^*b^*$, por medio de un espectrofotómetro CM 2002 MINOLTA® (Patrón de iluminación D65).

40 En el sistema $L^*a^*b^*$, los tres parámetros designan, respectivamente, la intensidad (L^*), la tonalidad (a^*) y la saturación (b^*). Según este sistema, cuanto más elevado sea el valor de L^* , más claro o poco intenso es el color. A la inversa, cuanto más bajo sea el valor de L^* , más oscuro o muy intenso es el color. a^* y b^* indican dos ejes de colores: a^* indica el eje de color verde/rojo y b^* el eje de color azul/amarillo.

Los resultados están reagrupados en la tabla siguiente:

Tipo de cabello	L	a	b	Color
Cabello gris natural	48,13	22,20	24,30	Naranja
Cabello gris permanentado	43,22	27,05	28,72	Naranja
Cabello decolorado	40,49	43,09	41,00	Naranja

Ejemplo 11

5 Etapa 1: pretratamiento mediante una solución reductora diluida

Se sumergen o simplemente se impregnan mechones de cabellos grises con un 90% de cabellos blancos naturales, permanentados o decolorados, con una solución de reducción: ácido tioglicólico a una concentración de 0,05, 0,2 y 1 molar (pH llevado a 8.5; inmersión en la solución durante 10 min.).

10 Etapa 2: aplicación del colorante

Se aplica una fórmula acuosa del colorante disulfuro del ejemplo 3 anterior a razón de 10^{-3} mol/100 g en colorante en un medio tamponado a pH 9 (borato 0,05 M) sobre los cabellos pretratados según la etapa 1 antes descrita, a razón de 5 g de solución por gramo de cabello, durante 20 minutos a temperatura ambiente.

Se aclaran los cabellos abundantemente con agua corriente y se secan después.

20 Se trataron también mechones con la fórmula acuosa que contiene el colorante disulfuro del ejemplo 3 sin etapa de pretratamiento con una solución reductora.

Se evalúan los mechones antes y después de la tinción en el sistema $L^*a^*b^*$, según el método del ejemplo 5.

25 Se someten los mechones teñidos a 12 aplicaciones de champú según un ciclo que comprende la humectación de los mechones con agua, el lavado con champús y un aclarado con agua seguido de un secado.

Se evaluó el color de los mechones antes y después de los 12 lavados en el sistema $L^*a^*b^*$. Se midió la variación del color antes y después de los lavados por ΔE según la ecuación anterior a partir de los valores de $L_0^*a_0^*b_0^*$ de los mechones teñidos y de los valores de $L^*a^*b^*$ obtenidos después de 12 aplicaciones de champú.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

35 Cuanto más importante es el valor de ΔE , más importante es la diferencia de color antes y después de los lavados, y en el caso presente, menos resistente es la coloración a los champús.

Los resultados están reagrupados en la tabla siguiente:

Aplicación sin tratamiento reductor

Tipo de cabello	*	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
Cabello gris natural	0	34,1	32,5	15,1	
Cabello gris natural	3	32,3	34,3	15,4	2,5
Cabello gris natural	12	41,9	34,0	13,2	8,2
* número de aplicaciones de champú efectuadas sobre los mechones antes de la medición de color					

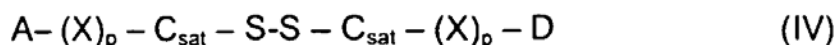
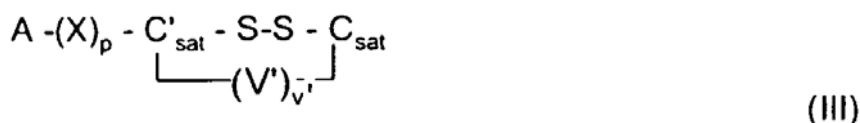
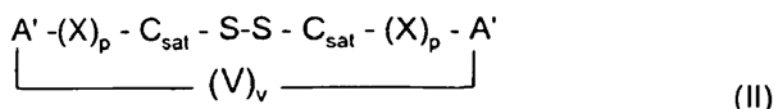
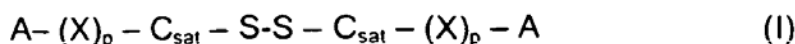
Aplicaciones con tratamiento reductor previo (etapa 1)

Tipo de cabello	*	L*	a*	b*	ΔE^*
Cabello gris natural	0	28,826	26,217	17,448	
Cabello gris natural	3	30,576	24,596	15,692	2,9
Cabello gris natural	12	31,566	29,86	17,108	4,6
* número de aplicaciones de champú efectuadas sobre los mechones antes de la medición de color					

5 Estos resultados muestran que la composición de la invención presenta una buena resistencia a los lavados, en particular cuando el procedimiento de coloración comprende un pretratamiento reductor.

REIVINDICACIONES

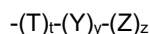
1. Procedimiento de coloración de las fibras queratínicas humanas, **caracterizado por** aplicar sobre las fibras una composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante disulfuro seleccionado entre los colorantes de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) siguientes:



sus sales, isómeros y solvatos, tales como hidratos, fórmulas en las cuales:

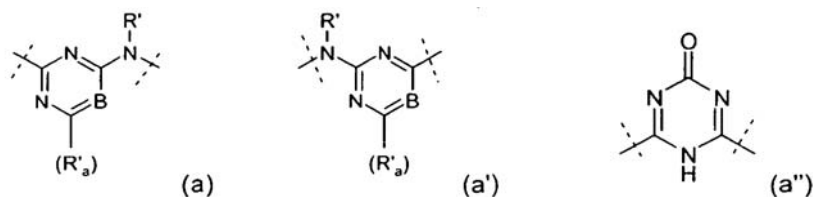
- A y A', idénticos o diferentes, representan un radical que contiene al menos un cromóforo catiónico o no;
- V y V', idénticos o diferentes, representan un grupo puente;
- v y v', idénticos o diferentes representan 0 ó 1;
- los X, idénticos o no, representan una cadena hidrocarbonada C₁-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada, eventualmente interrumpida y/o eventualmente terminada en uno o dos de sus extremos por uno o más grupos divalentes o sus combinaciones, seleccionados entre:
 - N(R)-, -N⁺(R)(R)-, -O-, -S-, -CO- y -SO₂-, siendo los R, idénticos o diferentes, seleccionados entre un hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo o aminoalquilo;
 - un radical (hetero)cíclico aromático o no, saturado o insaturado, condensado o no, que tiene eventualmente uno o más heteroátomos idénticos o no, eventualmente sustituido;
- el coeficiente p es igual a 0 ó 1;
- C_{sat} y C'_{sat}, idénticos o diferentes, representan una cadena de alquilenos C₁-C₁₈ lineal o ramificada, eventualmente substituida y eventualmente cíclica;
- D corresponde a un radical seleccionado entre los radicales hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, carboxílicos, carboxilatos, amino, alquilamino o dialquilamino.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que**, en las fórmulas (I), (II), (III) o (IV), cuando p es igual a 1, X representa la secuencia siguiente:



estando dicha secuencia unida en las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) como sigue:

- C_{sat} (o C'_{sat})-(T)_t-(Y)_y-(Z)_z-(A o A'), donde
- T representa uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados entre -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)- y -N⁺(R)(R)-CO-, representando R un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄;
- el coeficiente t vale 0 ó 1;
- Y representa:
 - un radical seleccionado entre -(CH₂)₂-SO₂- y -CH₂-CHR-CO-NR', representando R y R', idénticos o no, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
 - un grupo de fórmula (a), (a') o (a''):



donde

- B representa -N- o -CR_a, representando R_a un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro o el flúor, un grupo nitro o un grupo piridinio eventualmente sustituido;

- R' tiene la misma definición que antes;

- R'_a representa:

- un átomo de hidrógeno;

- un átomo de cloro o un átomo de flúor;

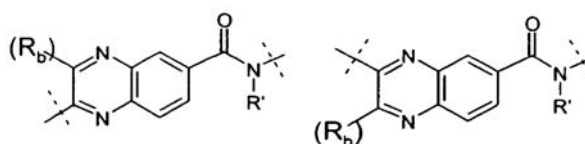
- un grupo piridinio eventualmente sustituido por al menos un grupo R_c, pudiendo R_c ser un grupo alquilo C₁-C₄, un átomo de halógeno, un grupo carboxílico -COOM (representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C₁-C₁₈, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo), un grupo éster -COOR_d, representando R_d un radical alquilo C₁-C₄; o un grupo amida -CON(R_d)₂, representando los R_d, idénticos o no, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;

- un grupo hidroxilo;

- un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₁₈, lineales o ramificados, eventualmente interrumpidos por un heteroátomo seleccionado entre N y O y eventualmente sustituidos por uno o más grupos hidroxilo;

- un grupo NHNHCOR, donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₀;

- un grupo de la fórmula (b) siguiente:



donde

- R' tiene la misma definición que antes y

- R_b representa:

- un átomo de cloro;

- un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₁₈, lineales o ramificados, eventualmente interrumpidos por un heteroátomo seleccionado entre N, O y S, eventualmente sustituidos por uno o más hidroxilos;

- un heterociclo nitrogenado, saturado o insaturado, que puede estar sustituido;

- un grupo arilamino, donde preferentemente el radical arilo es C₆;

y vale 0 ó 1;

Z representa:

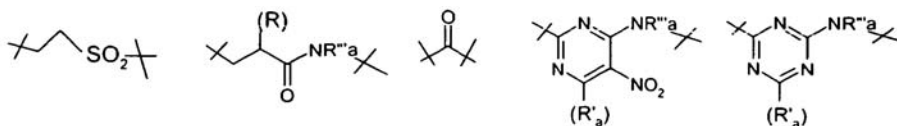
- -(CH₂)_m-, siendo m un número entero comprendido entre 1 y 8;

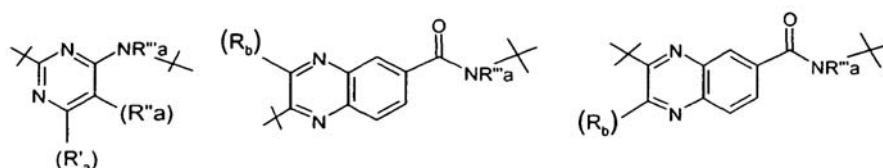
- -(CH₂CH₂O)_q- o -(OCH₂CH₂)_q-, donde q es un número entero comprendido entre 1 y 15;

- un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo cuyo radical alquilo es C₁-C₄ y cuyo radical arilo es preferentemente C₆, estando eventualmente sustituido por al menos un grupo SO₃M, representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o amonio sustituido por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C₁-C₁₈, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo;

z vale 0 ó 1.

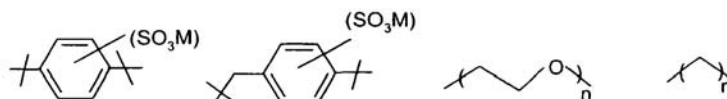
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por** representar Y:





donde los radicales R, R'_a y R_b se definen como antes; R''_a tiene la misma definición que R'_a, independientemente los unos de los otros, y R'''_a representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo.

- 5 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** representar Z:

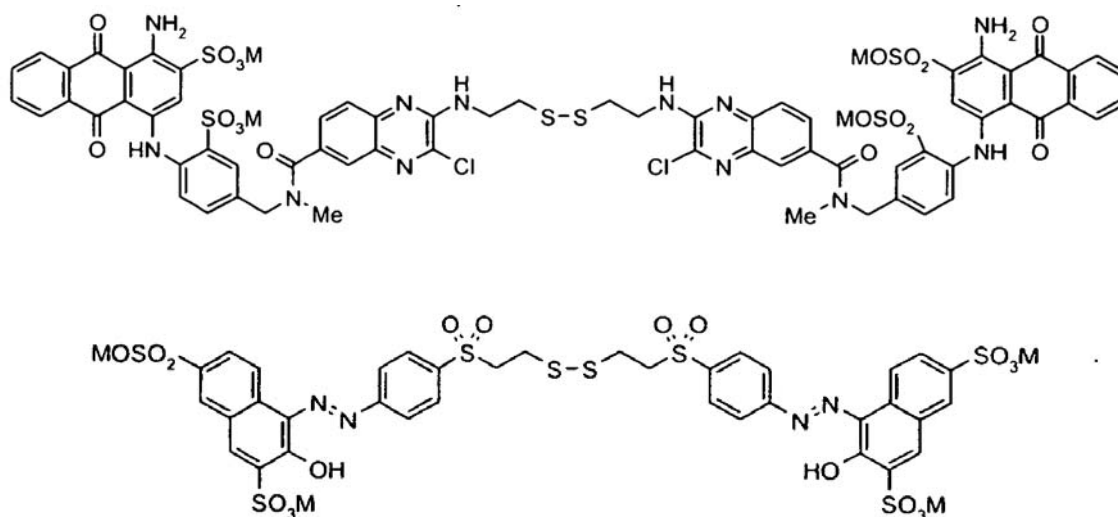


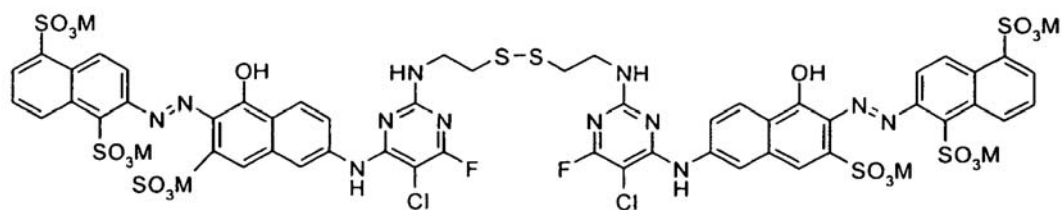
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** ser el colorante disulfuro tal que v es igual a 0.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que**, en las fórmulas (I), (II), (III) o (IV), A y A' representan un radical que incluye al menos un cromóforo procedente de colorantes de tipo acridinas, acridonas, antrantronas, antrapirimidinas, antraquinonas, azinas, azoicos, azometinos, benzantronas, bencimidazoles, bencimidazolonas, benzindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, benzoquinonas, bisazinas, bisisoindolinas, carboxanilidas, cumarinas, cianinas, diazinas, dicetopirrolopirroles, dioxazinas, difenilaminas, difenilmetanos, ditiazinas, flavonoides, fluorindinas, formazanos, hidrazonas, hidroxicetonas, indaminas, indantronas, indigoides y pseudoindigoides, indofenoles, indoanilinas, isoindolinas, isoindolinonas, isoviolantronas, lactonas, metinos, naftalimidias, naftanilidas, naftolactamas, naftoquinonas, nitro, oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perinonas, perilenos, fenazinas, fenotiazinas, ftalocianina, polienos/carotenoides, porfirinas, pirantronas, pirazolantronas, pirazolonas, pirimidinoantronas, pironinas, quinacridonas, quinolinas, quinoftalonas, escuaranos, estilbenos, tetrazolios, tiazinas, tioíndigo, tiopironinas, triarilmetanos y xantenos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por el hecho de que**, en las fórmulas (I), (II), (III) o (IV), A y A' representan un radical que incluye un cromóforo seleccionado entre los cromóforos de tipo azos, antraquinonas e hidrazonas.

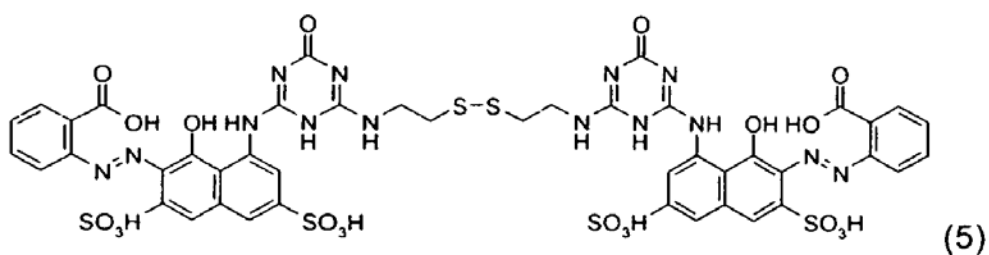
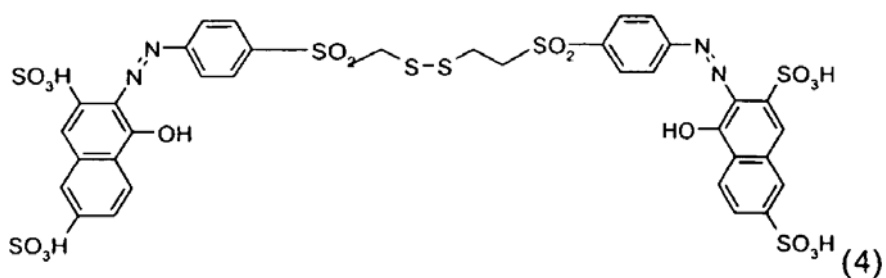
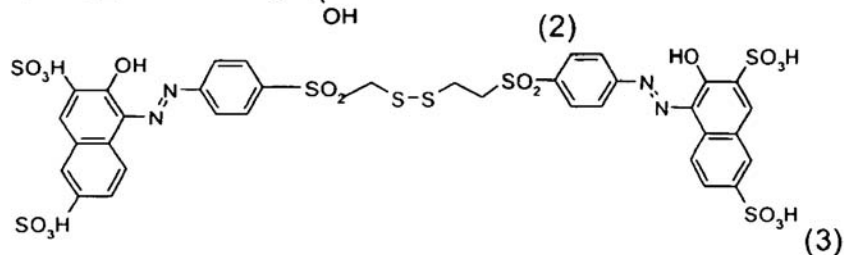
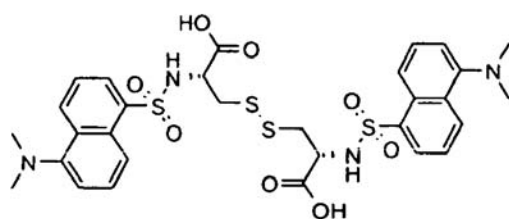
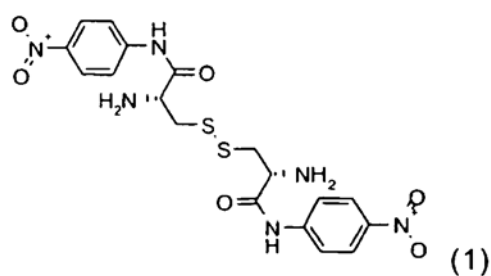
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el colorante disulfuro es seleccionado entre:



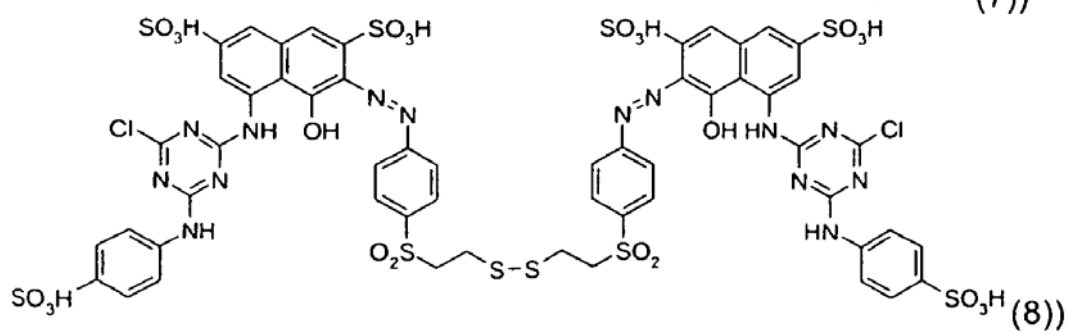
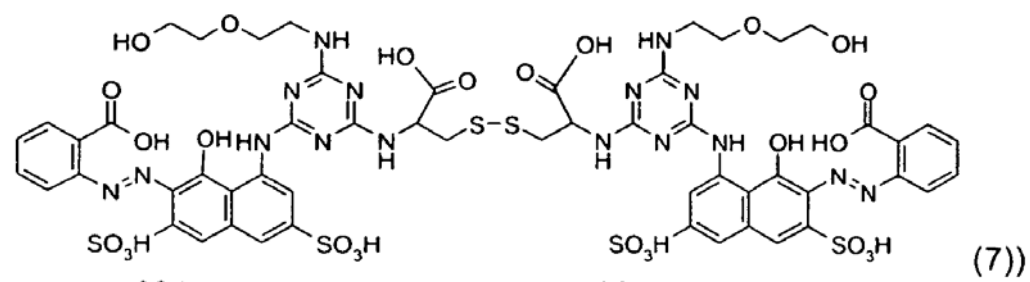
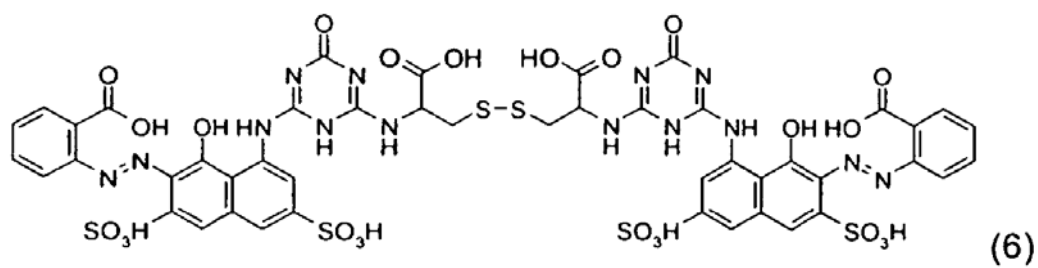


representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C₁-C₁₀, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo, así como los compuestos siguientes, en forma ácida, básica o neutralizada:

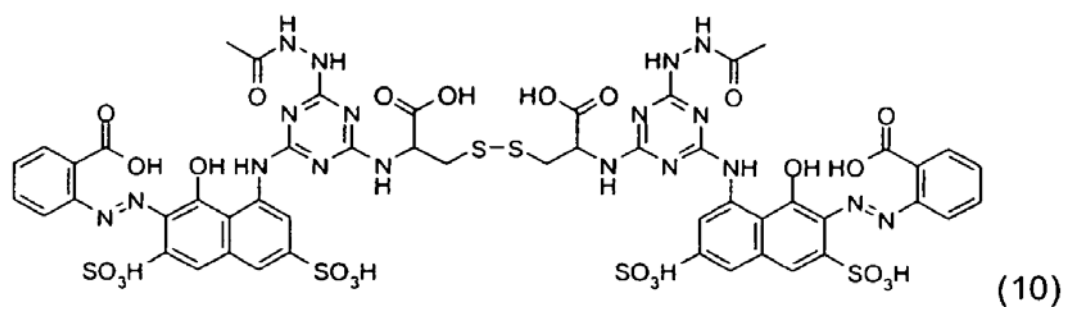
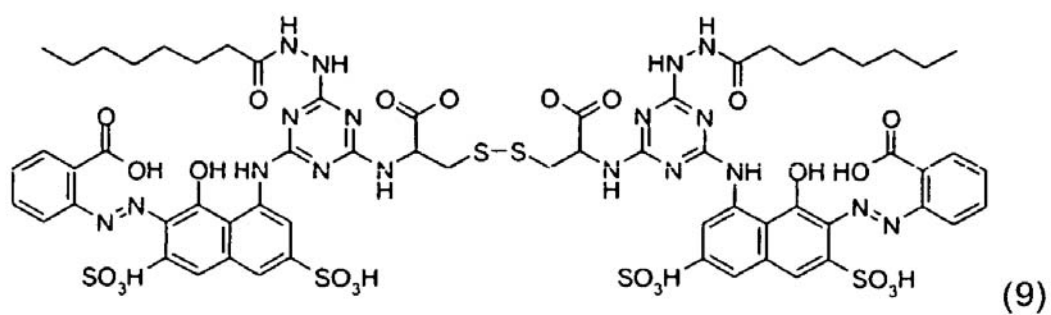
5

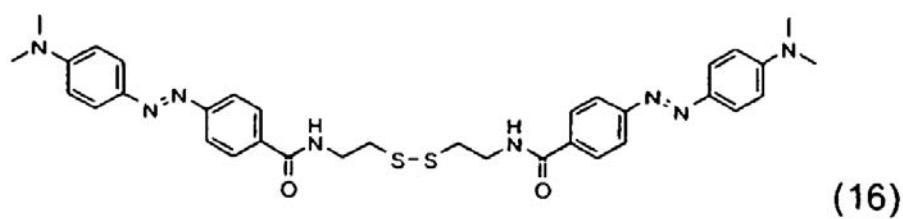
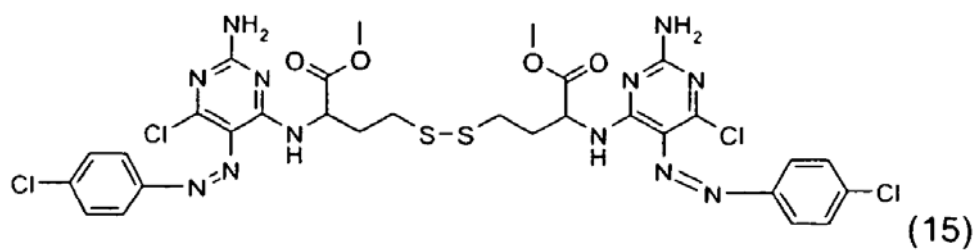
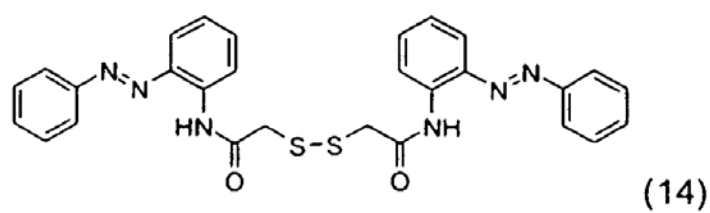
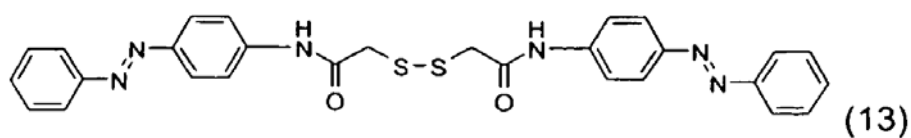
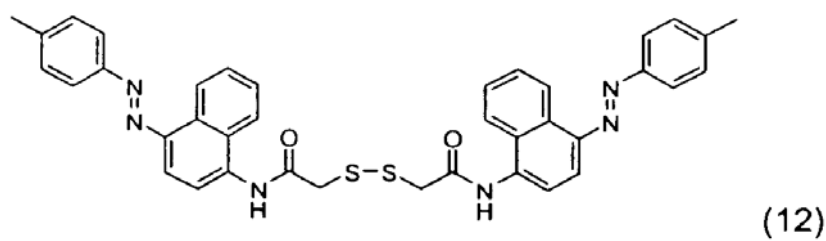
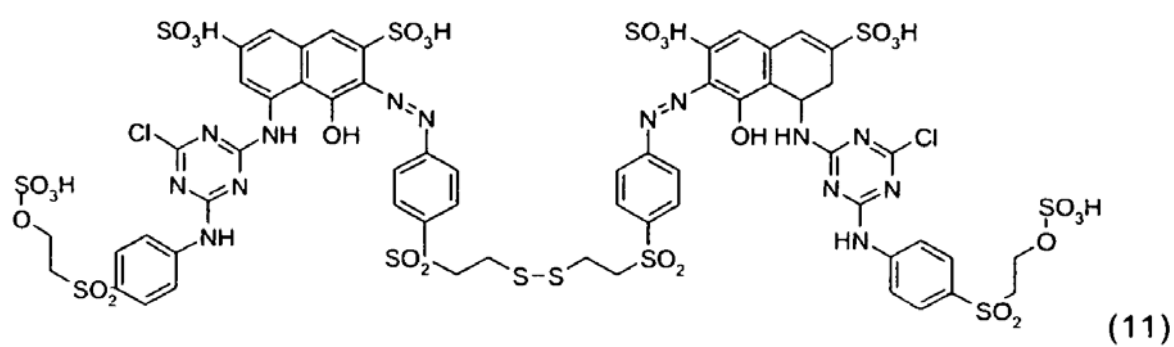


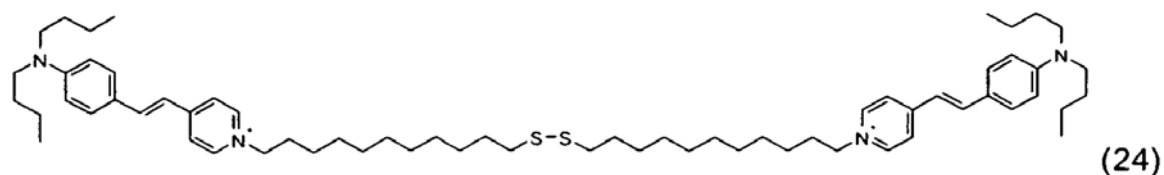
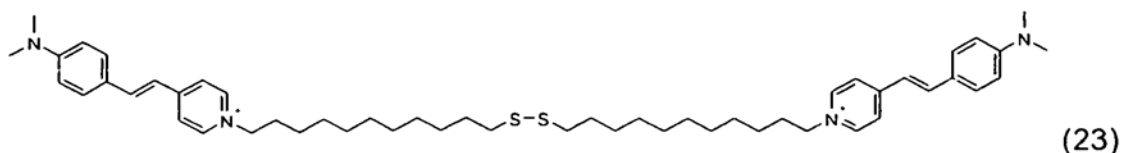
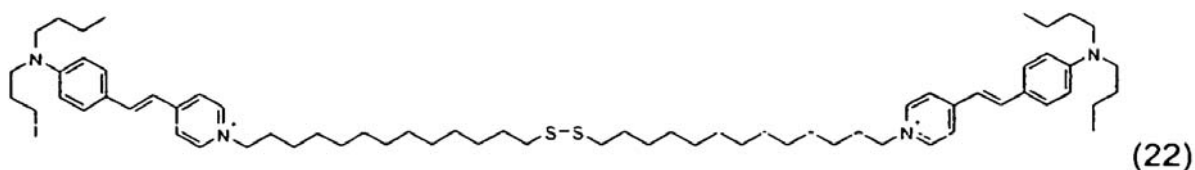
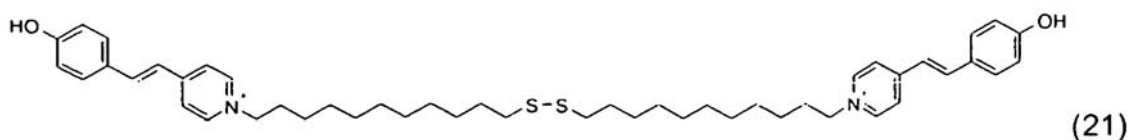
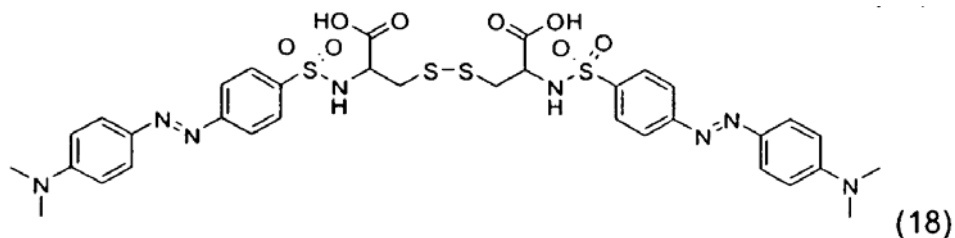
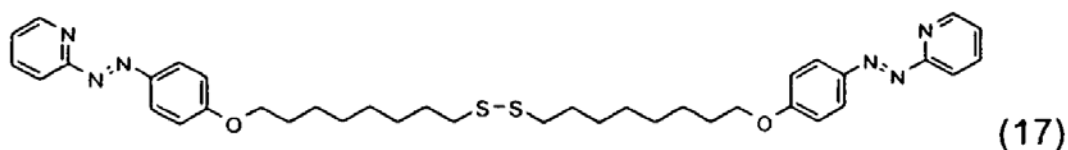
10



5







9. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por el hecho de que**, en las fórmulas (I), (II), (III) o (IV), A y A' incluyen un cromóforo catiónico.

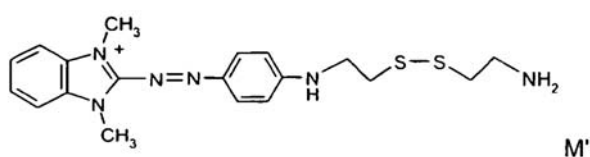
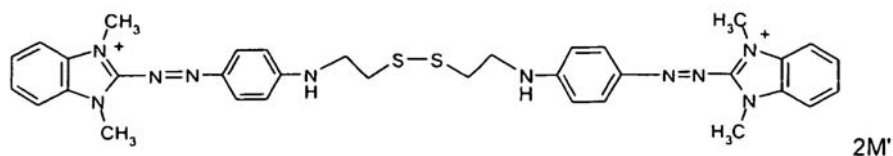
10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el cromóforo catiónico comprende un radical catiónico, que es un amonio cuaternario.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, **caracterizado por** ser el colorante disulfuro tal que A representa W-N=N-Ar- o -W-N=N-Ar, representando W un heterociclo aromático o no, condensado o no, que incluye un amonio cuaternario; Ar representa un radical arilo C₅ o C₆ o un biciclo aromático de tipo naftilo, eventualmente substituidos por uno o más átomos de halógeno, preferentemente cloro o flúor, por uno o más grupos alquilo, preferentemente C₁-C₄, por uno o más grupos hidroxilo, por uno o más grupos alcoxi, por uno o más grupos hidroxialquilo o por uno o más grupos amino o (di)alquilamino, preferentemente con la parte alquilo C₁-C₄.

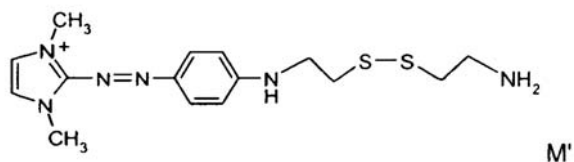
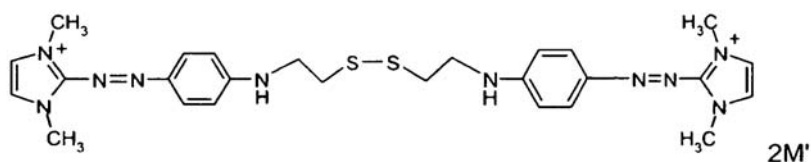
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por** ser el colorante disulfuro tal que p es igual a 1, y y z son iguales a cero y T representa -N(R)- en posición para sobre Ar con respecto a la función azoica.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, **caracterizado por** ser W un imidazolio, piridinio, bencimidazolio, pirazolio o benzotiazolio, eventualmente substituidos por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, C₁-C₄.

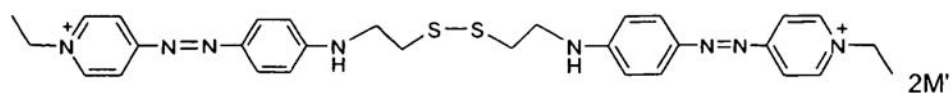
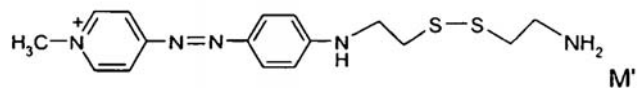
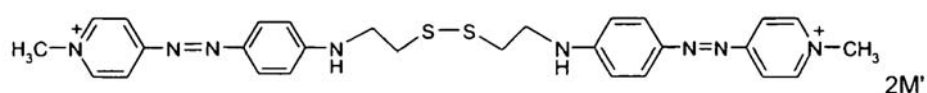
5 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado por** seleccionar el colorante disulfuro entre:



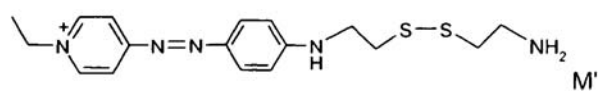
10

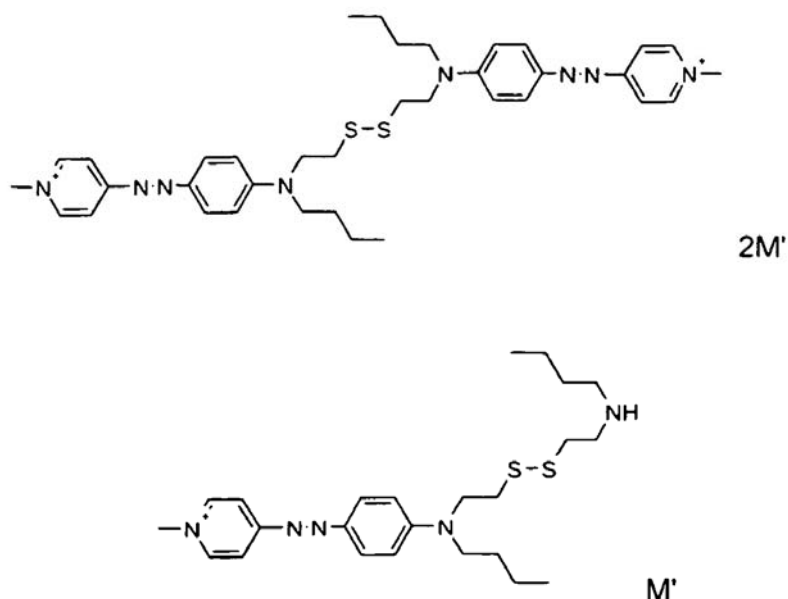


15



20





15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición contiene un agente reductor.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que incluye un pretratamiento con un agente reductor.

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que incluye un postratamiento con un agente reductor.

18. Procedimiento según las reivindicaciones 15 a 17, donde el agente reductor es seleccionado entre los tioles, las fosfinas, el bisulfito y los sulfitos.

19. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por** seleccionar el agente reductor entre el ácido tioglicólico, la cisteína, la homocisteína, el ácido tioláctico y las sales de estos tioles.

20. Procedimiento según las reivindicaciones 15 a 17, donde el agente reductor es seleccionado entre los borohidruros o sus derivados, como por ejemplo las sales del borohidruro, del cianoborohidruro, del triacetoxiborohidruro, del trimetoxiborohidruro: sales de sodio, litio, potasio, calcio o amonios cuaternarios, como tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-butilamonio o benciltrietilamonio; y el catecolborano.

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde la composición contiene un agente oxidante.

22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que incluye un postratamiento con un agente oxidante.

23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que incluye una etapa de postratamiento acondicionador eventualmente asociado a un postratamiento oxidante.

24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, donde el agente oxidante es seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos y las persales tales como los perboratos y los persulfatos, así como las enzimas.

25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el colorante disulfuro está presente en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 50% en peso, preferentemente entre el 0,005 y el 20% en peso y aún más preferiblemente entre el 0,01 y el 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición contiene al

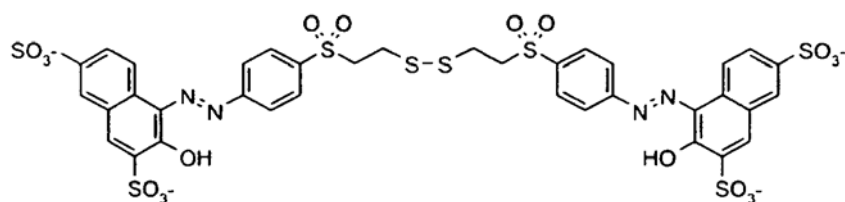
menos un compuesto disulfuro adicional diferente del compuesto de fórmula (I), (II), (III) o (IV).

27. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por** seleccionar el compuesto disulfuro distinto de los compuestos de fórmula (I), (II), (III) o (IV) entre los compuestos que contienen al menos una cadena grasa.

28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición contiene al menos una base de oxidación, un copulante y/o un colorante directo distinto de un colorante disulfuro.

29. Composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, un colorante disulfuro de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) tal como se ha definido anteriormente en las reivindicaciones 1 a 14.

30. Composición según la reivindicación 29, donde el colorante disulfuro de fórmula (I) es diferente del colorante siguiente:



31. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 29 y 30, donde el colorante disulfuro es tal que A representa W-N=N-Ar- o -W-N=N-Ar, representando W un heterociclo aromático o no, condensado o no, que contiene un amonio cuaternario; y Ar representa un radical arilo C₅ o C₆ o un biciclo aromático de tipo naftilo, eventualmente substituidos por uno o más átomos de halógeno, preferentemente cloro o flúor, por uno o más grupos alquilo, preferentemente C₁-C₄, por uno o más grupos hidroxilo, por uno o más grupos alcoxi, por uno o más grupos hidroxialquilo o por uno o más grupos amino o (di)alquilamino, preferentemente con la parte alquilo C₁-C₄.

32. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** ser el colorante disulfuro tal que p es igual a 1, y y z son iguales a cero y T representa -N(R)-.

33. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 31 ó 32, **caracterizada por** ser W un imidazolio, piridinio, bencimidazolio, pirazolio o benzotiazolio, eventualmente substituidos por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, C₁-C₄.

34. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 33, que contiene al menos una base de oxidación, un copulante y/o un colorante directo distinto de un colorante disulfuro.

35. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 34, que contiene al menos un agente oxidante.

36. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 35, que contiene un solvente orgánico y/o un agente espesante.

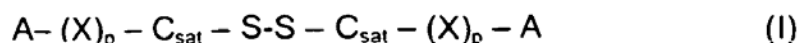
37. Dispositivo de varios compartimentos, en el cual un primer compartimento contiene una composición tintórea que incluye un colorante disulfuro tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 13 y un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir un enlace disulfuro.

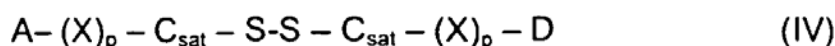
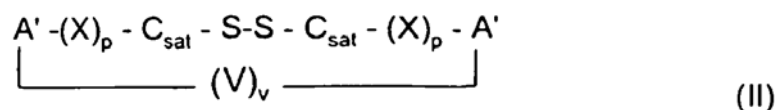
38. Dispositivo según la reivindicación 37, que tiene un tercer compartimento que contiene un agente oxidante.

39. Utilización de los colorantes disulfuro tales como los definidos en las reivindicaciones 1 a 14 para la tinción de fibras queratínicas humanas, en particular el cabello.

40. Utilización según la reivindicación 39 para mejorar la persistencia de la coloración.

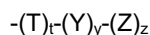
41. Colorante disulfuro catiónico que tiene al menos un radical amonio cuaternario, de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) siguientes:





sus sales, isómeros y solvatos, tales como hidratos, fórmulas en las cuales:

- A y A', idénticos o diferentes, representan un radical que contiene al menos un cromóforo catiónico, perteneciendo este cromóforo a las familias de los azoicos, antraquinonas o hidrazonas;
- V y V', idénticos o diferentes, representan un grupo puente;
- v y v', idénticos o diferentes representan 0 ó 1;
- X representa la secuencia siguiente:



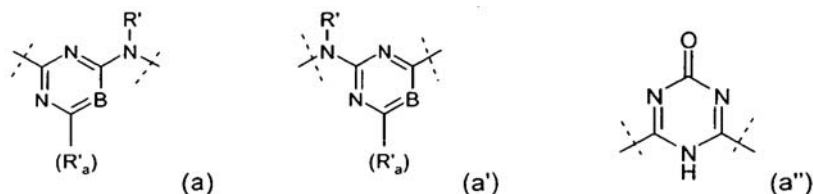
estando dicha secuencia unida en las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) como sigue:

-C_{sat} (o C'_{sat})-(T)_t-(Y)_y-(Z)_z-(A o A'), donde

T representa uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados entre -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)- y -N⁺(R)(R)-CO-, representando R un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄; el coeficiente t vale 0 ó 1;

Y representa:

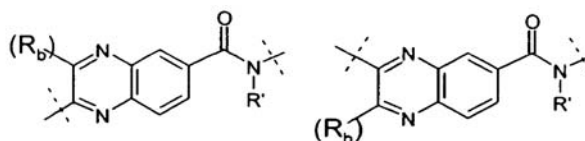
- un radical seleccionado entre -(CH₂)₂-SO₂- y -CH₂-CHR-CO-NR', representando R y R', idénticos o no, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
- un grupo de fórmula (a), (a') o (a''):



donde

- B representa -N- o -CR_a, representando R_a un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro o el flúor, un grupo nitro o un grupo piridinio eventualmente sustituido;
- R' tiene la misma definición que antes;
- R'_a representa:
 - un átomo de hidrógeno;
 - un átomo de cloro o un átomo de flúor;
 - un grupo piridinio eventualmente sustituido por al menos un grupo R_c, pudiendo R_c ser un grupo alquilo C₁-C₄, un átomo de halógeno, un grupo carboxílico -COOM (representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C₁-C₁₈, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo), un grupo éster -COOR_d, representando R_d un radical alquilo C₁-C₄; o un grupo amida -CON(R_d)₂, representando los R_d, idénticos o no, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
 - un grupo hidroxilo;
 - un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₁₈, lineales o ramificados, eventualmente interrumpidos por un heteroátomo seleccionado entre N y O y eventualmente sustituidos por uno o más grupos hidroxilo;
 - un grupo NHNHCOR, donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₀;

- un grupo de la fórmula (b) siguiente:



donde

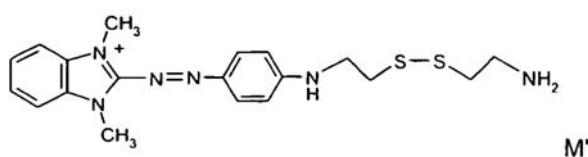
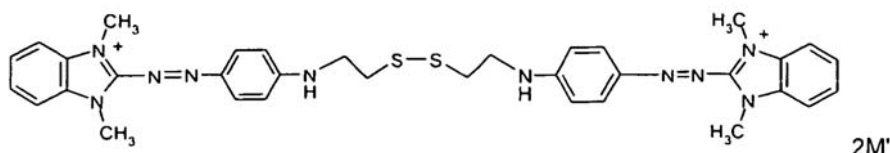
- R' tiene la misma definición que antes y
- R_b representa:
 - un átomo de cloro;
 - un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₁₈, lineales o ramificados, eventualmente interrumpidos por un heteroátomo seleccionado entre N, O y S, eventualmente substituidos por uno o más hidroxilos;
 - un heterociclo nitrogenado, saturado o insaturado, que puede estar substituido;
 - un grupo arilamino, donde preferentemente el radical arilo es C₆;
- el coeficiente p es igual a 1;
- y vale 0 ó 1;
- Z representa:
 - -(CH₂)_m-, siendo m un número entero comprendido entre 1 y 8;
 - -(CH₂CH₂O)_q- o -(OCH₂CH₂)_q-, donde q es un número entero comprendido entre 1 y 15;
 - un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo cuyo radical alquilo es C₁-C₄ y cuyo radical arilo es preferentemente C₆, estando eventualmente substituido por al menos un grupo SO₃M, representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o amonio substituido por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C₁-C₁₈, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo;
- z vale 0 ó 1;
- C_{sat} y C'_{sat}, idénticos o diferentes, representan una cadena de alquilenos C₁-C₁₈, lineal o ramificada, eventualmente substituida y eventualmente cíclica;
- D corresponde a un radical seleccionado entre los radicales hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, carboxílicos, carboxilatos, amino, alquilamino o dialquilamino.

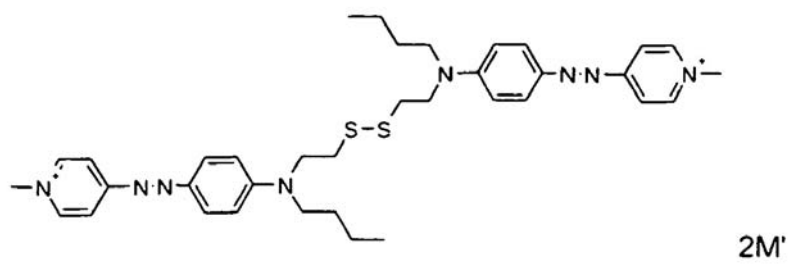
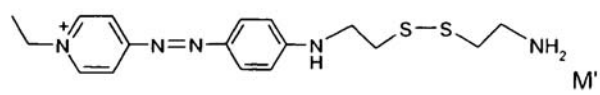
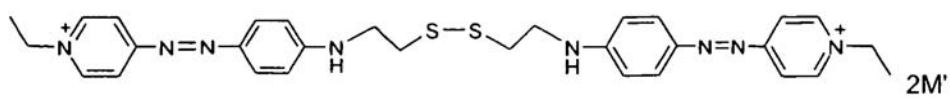
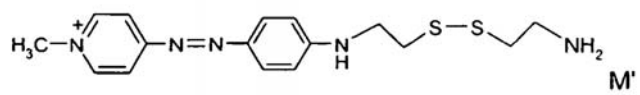
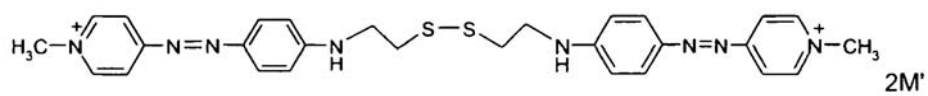
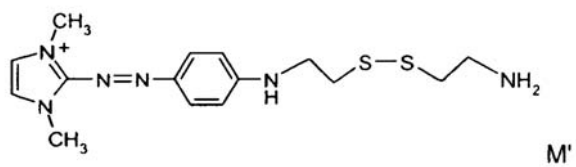
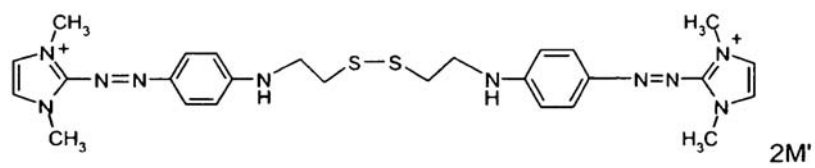
42. Colorante según la reivindicación 41, **caracterizado por** contener A o A', idénticos o diferentes, un cromóforo azoico.

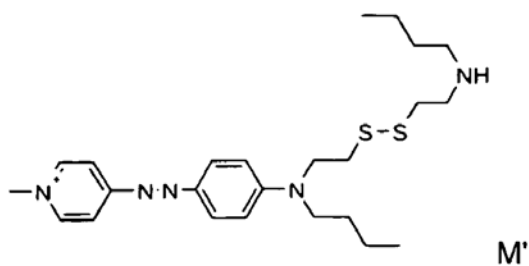
43. Colorante según una cualquiera de las dos reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** ser el colorante disulfuro tal que y y z son iguales a cero y T representa -N(R)-.

44. Colorante según una cualquiera de las reivindicaciones 41 a 43, **caracterizado por** ser W un imidazolio, piridinio, bencimidazolio, pirazolio o benzotiazolio, eventualmente substituidos por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, C₁-C₄.

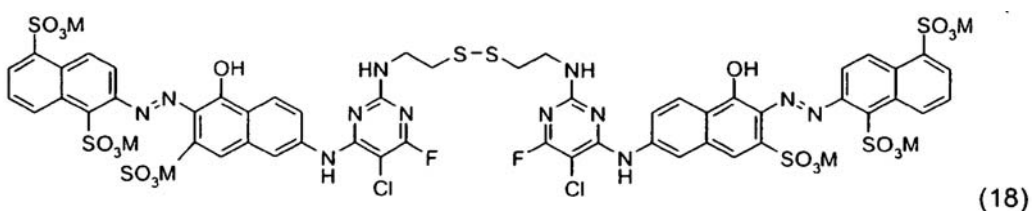
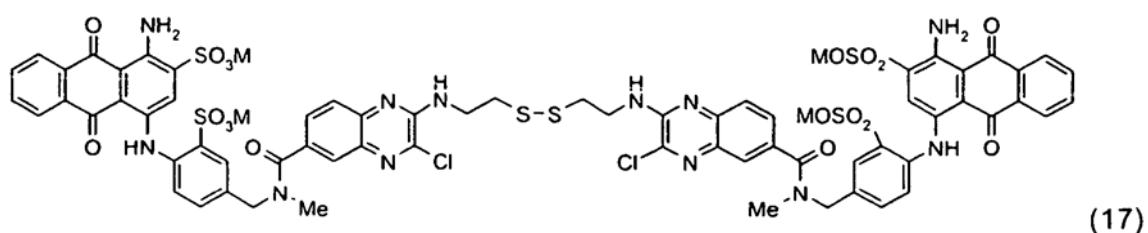
45. Colorante según una cualquiera de las reivindicaciones 41 a 44, **caracterizado por** seleccionar el colorante disulfuro entre:







46. Colorante de las fórmulas siguientes:



representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o más radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, C₁-C₁₀ eventualmente portadores de al menos un hidroxilo, así como los compuestos siguientes, en forma ácida, básica o neutralizada.