

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 497**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/40** (2006.01)

**A61Q 5/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06723593 .7**

96 Fecha de presentación: **11.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1855643**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54

Título: **TINCIÓN EN PARTICULAR DE MATERIAS QUERATÍNICAS HUMANAS POR TRANSFERENCIA TÉRMICA SECA DE UN COLORANTE DIRECTO, COMPOSICIÓN QUE CONTIENE DICHO COLORANTE Y SU MÉTODO DE PREPARACIÓN.**

30

Prioridad:  
**28.02.2005 FR 0502031**  
**18.05.2005 US 681957 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.11.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.11.2011**

73

Titular/es:  
**L'OREAL**  
**14, RUE ROYALE**  
**75008 PARIS, FR**

72

Inventor/es:  
**PLOS, Grégory;**  
**GOURLAOUEN, Luc y**  
**BAZIN DE BEZONS, Jean-Dominique**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 368 497 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**

Tinción en particular de materias queratínicas humanas por transferencia térmica seca de un colorante directo, composición que contiene dicho colorante y su método de preparación

5 El objeto de la presente invención es el uso, para teñir en particular materias queratínicas humanas, de un colorante directo por transferencia térmica seca. Su objeto es, más aún, un método para teñir materias queratínicas en donde se usa una composición sólida seca que contiene dicho colorante directo. Se relaciona además con la composición y su método de preparación.

10 La invención se relaciona más particularmente con el campo de la tinción de fibras queratínicas humanas, y en particular el cabello.

15 Es conocida desde hace mucho tiempo la modificación del color del cabello, y en particular el enmascaramiento del cabello gris.

Se conocen esencialmente dos tipos de tecnología que se utilizan para teñir las fibras queratínicas humanas.

20 El primer método, llamado tinción directa o semipermanente, consiste en cambiar o proporcionar color mediante la aplicación de una molécula coloreada que penetra por difusión en la fibra y/o permanece adsorbida en su superficie.

25 El segundo método, llamado tinción de oxidación o tinción permanente, consiste en cambiar o proporcionar color utilizando, en el interior mismo de la fibra, una condensación oxidativa de precursores de colorantes, que son compuestos débilmente coloreados o incoloros. Tras esta reacción, los colorantes formados son insolubles y quedan atrapados en el interior de la fibra.

Los dos métodos antes resumidos hacen posible la obtención de numerosos colores.

30 Por otra parte, estos métodos son utilizados con composiciones líquidas, lo que tiene como consecuencia que estos métodos resulten "sucios" para la ropa, los accesorios de peluquería (peines, toallas y similares), las bañeras y similares.

35 Más aún, los tiempos de tinción son generalmente largos, ya que el tiempo para aclarar el producto y el tiempo para secar el cabello deben ser añadidos al tiempo de reposo para la composición.

Finalmente, el uso de algunos tintes que ofrecen un buen rendimiento de tinción sobre las fibras está a veces limitado debido a su baja solubilidad en los soportes líquidos de formulación.

40 Como puede verse, existe una constante búsqueda de métodos de tinción de las materias queratínicas humanas que, al tiempo que permitan obtener una tinción efectiva, no presenten los inconvenientes mencionados anteriormente.

45 Es, por lo tanto, el objeto de la presente invención un método para teñir materias queratínicas que hace posible teñir rápidamente el cabello utilizando la transferencia térmica de tintes, y en particular de tintes azo específicos.

Este método tiene la ventaja de no requerir el uso de un soporte líquido de formulación para el tinte, lo que hace que la tinción sea particularmente poco sucia.

50 Más aún, el hecho de que no se requiera un soporte líquido y de que se usen los tintes en forma sólida posibilita el uso de tintes que son escasamente solubles o que son inestables en los medios de tinción convencionales. Esto puede contribuir a una mayor ampliación de la paleta de posibles colores.

Además, aún en virtud del hecho de que el tinte sea inicialmente usado en forma sólida, no hay necesidad de aclarado, o de aplicación de champú, y/o de secado de las materias tratadas.

55 Más aún, al ser rápida la transferencia térmica, los tiempos de reposo son cortos.

Los dos últimos factores contribuyen a hacer que el método según la invención sea más rápido que los métodos convencionales.

60 Finalmente, este método hace posible la producción, de un modo simple, de motivos sobre las materias tratadas, en particular sobre el cabello.

Así, el primer objeto de la presente invención es el uso de al menos un colorante directo para teñir, en particular, las

materias queratínicas humanas por transferencia térmica seca.

5 Es igualmente su objeto un método para teñir, en particular, las materias queratínicas humanas, en donde se aplica al menos un colorante directo contenido en una composición seca a, o cerca de, las materias queratínicas y se aplica una fuente de calor, provocando la transferencia térmica del/de los colorante(s) directo(s) en la superficie y/o el interior de las materias queratínicas.

10 Es además su objeto una composición seca, en forma de un sólido dividido o no dividido, que contiene al menos un colorante directo y al menos un polímero formador de película.

Finalmente, es su objeto un método para preparar esta composición, en donde se aplica a un soporte una mezcla consistente en al menos un colorante directo azo, al menos un polímero formador de película y al menos un solvente y se evapora luego dicho solvente.

15 Sin embargo, emergerán otras características y ventajas de la presente invención más claramente a la lectura de la descripción y de los ejemplos que se dan a continuación.

20 En el texto que sigue, cuando se especifica que la composición es "seca", ello significa que la variación en el extracto seco de dicha composición, medido antes y después de un tratamiento térmico en un horno durante una hora a 100°C, varía en un 20% en peso o menos, preferiblemente en un 10% en peso o menos.

25 Se recuerda que un compuesto sólido es un compuesto que no fluye o que no sufre deformación cuando se le somete a fuerzas moderadas. Habría que señalar que, cuando el compuesto está en forma de un sólido dividido, las características que se acaban de recordar se aplican a nivel de la partícula y no de una combinación de partículas depositadas o de algún otro modo sobre un soporte.

30 Más aún, se entiende que la expresión transferencia térmica significa, para los fines de la presente invención, la aplicación de calor a la composición seca que se ha puesto en contacto con las materias queratínicas que se han de tratar o en su proximidad. Se obtiene este calor por medio de una fuente a una temperatura más particularmente de entre 100 y 500°C, ventajosamente de entre 130 y 250°C y preferiblemente de entre 140 y 220°C.

Preferiblemente, se pone en contacto esta fuente de calor con la totalidad de la composición seca y las materias queratínicas que se han de tratar.

35 Sin inclinarnos por ninguna teoría, uno de los posibles mecanismos para teñir materias queratínicas incluye una etapa de vaporización o sublimación del colorante directo presente en la composición seca según la invención.

40 Las materias queratínicas humanas denotan más generalmente las fibras queratínicas, tales como el cabello o las pestañas.

Habría que recordar finalmente que, a menos que se indique de otro modo, los límites que delimitan un rango de valores forman parte de este rango.

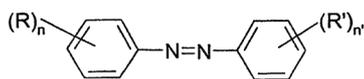
45 Como se ha indicado anteriormente, este método según la invención es llevado a cabo usando al menos un colorante directo.

Son adecuados los colorantes directos habitualmente utilizados en el campo de la tinción de fibras queratínicas. Estos colorantes pueden ser no iónicos, catiónicos o aniónicos.

50 A modo de ejemplos de colorantes adecuados, se pueden mencionar los colorantes de acridina, acridona, antrantrona, antrapirimidina, antraquinona, azina, azo, azometino, benzantrona, bencimidazol, bencimidazolona, benzindol, benzoxazol, benzopirano, benzotiazol, benzoquinona, bisazina, bisisodinolina, carboxanilida, cumarina, cianina (tal como, por ejemplo, azacarbocianina, diazcarbocianina, diazahemicianina, hemicianina, tetraazacarbocianina), diazina, dicetopirrolopirrol, dioxazina, difenilamina, difenilmetano, ditiazina, flavonoide, tal como flavantrona y flavona, fluoroindina, formazán, hidrazona, en particular arilhidrazona, hidroxiketona, indamina, indantrona, indigoide y pseudoindigoide, indofenol, indoanilina, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, lactona, metino, naftalimida, naftanilida, naftolactama, naftoquinona, nitro (hetero)aromático, oxadiazol, oxazina, perilona, perinona, perileno, fenazina, fenotiazina, ftalocianina, polieno/carotenoide, porfirina, pirantrona, pirazoloantrona, pirazolona, pirimidinoantrona, pironina, quinacridona, quinolina, quinoftalona, escuarano, estilbena, tetrazolio, tiazina, tioíndigo, tiopironina, triarilmetano  
60 y xanteno, solos o como mezclas.

Según una realización particularmente ventajosa de la invención, el colorante directo es seleccionado entre colorantes azo.

Preferiblemente, el colorante azo corresponde a la siguiente fórmula (I):



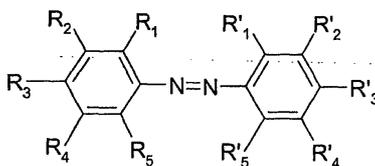
5 en la cual:

n y n', que son idénticos o diferentes, representan un número entero de entre 1 y 5 inclusive;  
los R, que son idénticos o no, y los R', que son idénticos o no, representan, independientemente unos de otros,

- 10
- un átomo de hidrógeno;
  - una cadena hidrocarbonada C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal, ramificada o cíclica, saturada, insaturada o aromática,
    - eventualmente substituida con uno o más átomos de halógeno o con uno o más grupos, que son idénticos o no, seleccionados entre los grupos hidroxilo, nitro, ciano, ácido carboxílico, alilo, haloalilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo, hidrogenocarbonilamino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilalcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, CF<sub>3</sub>, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales, que son idénticos o diferentes, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcoxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, (di)alquilamino(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alilo o haloalilo;
    - eventualmente interrumpida o unida al anillo aromático mediante uno o más heteroátomos y/o grupos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno;
  - un grupo hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ácido carboxílico, amino o amino substituido con uno o más radicales, que son idénticos o diferentes, seleccionados entre los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), haloalilo, aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, halógeno, alilo, hidrogenocarbonilo, trifluorometilo, nitro o ciano;

25 entendiéndose que al menos uno de los radicales R o R' representa un grupo hidroxilo, nitro, ciano, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales, y  
30 eventualmente dos radicales R llevados por dos átomos de carbono adyacentes o dos radicales R' llevados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar con el anillo aromático que lleva los átomos de carbono a los que cada uno está unido un anillo fusionado del tipo naftaleno eventualmente substituido con un grupo aminosulfonilo o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminosulfonilo.

40 Preferiblemente, el colorante directo azo corresponde a la siguiente fórmula (Ia):



45 en donde:

- R'<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo amino o un grupo hidroxilo;
- R'<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alilo o un grupo aminocarbonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- R'<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo del tipo NR'<sub>1</sub>R'<sub>2</sub>, donde R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, un grupo aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alilo, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un grupo haloalilo, un grupo aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
- R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> pueden formar, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno eventualmen-

te substituido con un grupo -SO<sub>2</sub>-NHR, donde R representa un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente substituida;

- R'<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
- R'<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, un grupo hidrogenocarbonilamino, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino o un grupo CF<sub>3</sub>;
- R'<sub>4</sub> y R'<sub>5</sub> pueden formar, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno;
- R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro o un grupo ciano;
- R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo nitro o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxycarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alcoxycarbonil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alquilcarbonil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo arilo, un grupo amino, un grupo nitro, un grupo ciano o un grupo CF<sub>3</sub>;
- R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro;
- R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo ciano o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

entendiéndose que al menos uno de los radicales R'<sub>1</sub> a R'<sub>5</sub> y R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> representa a grupo hidroxilo, nitro, ciano, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales.

Según una realización ventajosa, los radicales R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> representan un átomo de hidrógeno.

Más particularmente, el radical R'<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo del tipo NR<sup>"</sup><sub>1</sub>R<sup>"</sup><sub>2</sub>, donde R<sup>"</sup><sub>1</sub> y R<sup>"</sup><sub>2</sub> representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

En cuanto al radical R'<sub>4</sub>, éste representa más particularmente un átomo de hidrógeno.

Preferiblemente, el radical R'<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Según otra realización, los radicales R'<sub>4</sub> y R'<sub>5</sub> forman, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno.

El radical R<sub>3</sub> representa más particularmente, un grupo amino o un grupo nitro.

El radical R<sub>5</sub> representa más particularmente un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o flúor, o un grupo amino.

Preferiblemente, el colorante directo usado en el contexto de la presente invención, y ventajosamente el colorante directo azo, es seleccionado entre compuestos que tienen una entalpía de vaporización inferior o igual a 200 kJ/mol.

Según una realización ventajosa de la invención, el colorante directo azo es seleccionado entre los siguientes colorantes directos: Solvent Brown 1 [6416-57-5], Solvent Orange 1 [2051-85-6], Solvent Orange 7 [3118-97-6], Solvent Yellow 2 [60-11-7], Solvent Yellow 3 [97-56-3], Solvent Yellow 7 [1689-82-3], Solvent Yellow 14 [842-07-9], Disperse Orange 1 [2581-69-3], Disperse Orange 3 [730-40-5], Disperse Orange 25 [31482-56-1], Disperse Red 1 [2872-52-8], Disperse Red 13 [3180-81-2], Disperse Red 19 [2734-52-3], Disperse Red 50 [12223-35-7] + [40880-51-1], Disperse Yellow 3, Mordant Brown 4 [6247-28-5], Mordant Brown 6 [6247-28-5], Mordant Brown 24 [6370-46-3], Mordant Brown 48 [6232-53-7], Mordant Orange 1 [2243-76-7], Pigment Red 3 [2425-85-6], 4-dimetilamino-2-metilazobenceno [54-88-6], ácido 2-(4-dietilaminofenilazo)benzoico [76058-33-8], N-etil-N-(2-aminoetil)-4-(4-nitrofenilazo)anilina, N,N-hidroxietil-4-(4-nitrofenilazo)-2-metilnilina, N,N-hidroxietil-4-(4-aminofenilazo)-2-anilina y sus mezclas.

El método según la invención consiste, por lo tanto, en aplicar al menos un colorante directo, contenido en una composición seca, a, o en proximidad a, las materias queratínicas, y en aplicar una fuente de calor que provoque la transferencia térmica del/de los colorante(s) directo(s) en la superficie y/o el interior de las materias queratínicas. Preferiblemente, se aplica el colorante directo a las materias queratínicas que han de ser tratadas.

Según una primera realización, se aplica el colorante directo a las materias queratínicas en forma de sólido dividido, en forma libre. Se entiende que la expresión forma libre significa que el colorante directo no existe en forma dispersa en una matriz.

Según una variante de esta primera realización, se deposita el colorante directo en forma libre sobre un soporte termorresistente. Se aplica la materia queratínica, preferiblemente cabello, a este soporte y se calienta el conjunto por medio de un instrumento que libera calor. Por ejemplo, se pueden usar unas tenacillas alisadoras o un láser.

5 Según una segunda realización de la invención, se aplica el colorante directo a las materias queratínicas en forma de sólido dividido, en forma no libre. Se dice que el colorante directo está en forma no libre cuando está disperso en una matriz. Ventajosamente, se aplica el colorante directo en forma de una película depositada o no depositada sobre un soporte.

10 En el caso de esta realización, la película incluye al menos un polímero formador de película.

El período durante el cual se aplica la fuente de calor es tal que la materia queratínica no resulte substancialmente degradada. Más particularmente, las propiedades físicas y fisicoquímicas de la materia queratínica no resultan substancialmente alteradas. No hay, además, modificación substancial de su color natural o modificación de sus propiedades de resistencia mecánica.

15 Así, cuanto mayor sea la temperatura, menor será la duración del tratamiento.

20 A modo de ilustración, la duración es de entre 1 picosegundo y 10 minutos.

Se puede proveer la fuente de calor de un modo convencional, tal como, por ejemplo, un secador de pelo, un secador de casco, unas tenacillas alisadoras, unas tenacillas rizadoras, un sistema láser pulsado o no pulsado (una radiación de luz UV, visible o infrarroja de alta energía), un sistema pinzas calefactoras y similares.

25 Según el método de la invención, se deposita una cantidad de al menos 0,0001 g del colorante, por aplicación, por gramo de materia queratínica cuando está en forma libre.

30 Más aún, se deposita una cantidad de a lo sumo 20 g de colorante por gramo de materia queratínica, más particularmente a lo sumo 10 g de colorante por gramo de materia queratínica y preferiblemente a lo sumo 5 g de colorante por gramo de materia queratínica, cuando está en forma libre.

35 Ventajosamente, las materias queratínicas sobre las que se deposita la película que contiene el/los colorante(s) directo(s) son metidas en un soporte que es resistente al calor en las condiciones de aplicación. Más aún, el soporte es papel de aluminio, papel parafinado o alternativamente cualquier material sintético con una elevada temperatura de transición del vidrio.

Se puede llevar a cabo la operación mechón a mechón o sobre la totalidad de las fibras.

40 Otro objeto de la presente invención consiste en una composición seca que contiene al menos un colorante directo, y preferiblemente al menos un colorante directo azo de la fórmula (I) antes mencionada, preferiblemente en un estado disperso en la composición, y al menos un polímero formador de película.

45 Más particularmente, se provee la composición en forma de una película depositada o no depositada sobre un soporte apropiado.

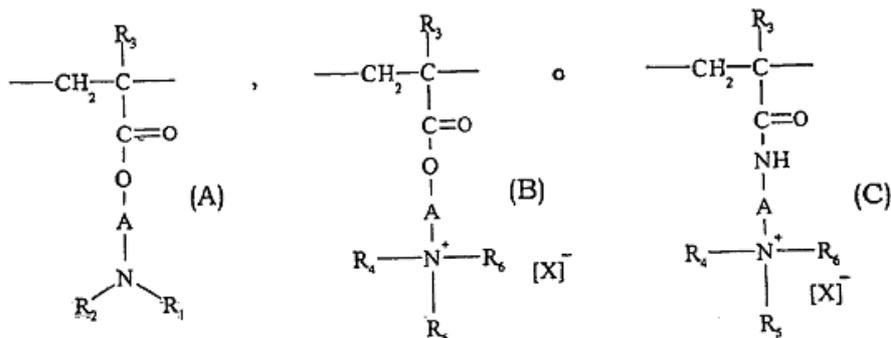
Todos los polímeros formadores de película resultan adecuados para realizar la invención, siempre que puedan depositarse por revestimiento y permanezcan cohesivos una vez se ha obtenido y secado la película.

50 A modo de ejemplos de dichos polímeros formadores de película, se puede hacer referencia, en particular, al manual International Cosmetic Ingredient Directory and Handbook, edición 2000, Volumen 2, páginas 1744 a 1747, que se relaciona con compuestos formadores de película.

55 Entre los polímeros capaces de entrar en la composición de las películas que contienen el colorante directo, se pueden mencionar, por ejemplo, los polímeros derivados de vinilpirrolidona, alcohol polivinílico o poliuretanos, los polímeros derivados de caprolactama, vinillactama o acetato de vinilo, los polímeros derivados de acrilamida, los polisacáridos capaces de formar una película en el estado seco, tales como derivados de celulosa, almidones y derivados, goma de pululano, goma arábica, pectinas, alginatos, carrageninas, galactomananos, agares, quitosanos, quitinas, polímeros derivados de ácido hialurónico, goma de xantano y goma karaya, las proteínas capaces de formar una película en el estado seco, tales como gelatina, gluten, caseína, zeína, gliadina, hordeína y sus derivados naturales o sintéticos, los polímeros derivados de siliconas, los polímeros anfotéricos o aniónicos derivados de monómeros que tienen al menos un grupo funcional carboxílico, sulfónico o fosfórico, los copolímeros acrílicos de fosforilcolina (lipiduro), los complejos de aniones-cationes del tipo goma arábica/gelatina o goma arábica/quitosano, o la combinación colágeno/glicosaminoglicano.

A modo de polímeros formadores de película catiónicos adecuados, se pueden mencionar más particularmente los siguientes polímeros, que tienen en general una masa molecular media numérica de entre 500 y aproximadamente 5.000.000:

- 5 (1) los homopolímeros o copolímeros derivados de ésteres o amidas acrílicos o metacrílicos y que comprenden al menos una de las unidades de las fórmulas siguientes:



10 en donde:

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que son idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;

R<sub>3</sub> denota un átomo de hidrógeno o un grupo CH<sub>3</sub>;

15 A es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo bencilo;

X denota un anión metosulfato o un haluro, tal como cloruro o bromuro;

- 20 (2) las gomas de guar cuaternizadas;
- (3) los copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidona y vinilimidazol;
- (4) los quitosanos o sus sales;
- 25 las sales que se pueden utilizar son, en particular, el acetato, el lactato, el glutamato, el gluconato o el pirrolidonocarboxilato de quitosano.

Los copolímeros de la familia (1) contienen, además, una o más unidades derivadas de comonómeros que pueden ser seleccionados entre la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetona acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas substituidas en el nitrógeno con alquilos inferiores (C<sub>1-4</sub>), grupos derivados de los ácidos acrílico o metacrílico o sus ésteres, vinilactamas tales como la vinilpirrolidona o la vinilcaprolactama, y ésteres vinílicos.

Así, entre estos copolímeros de la familia (1), se pueden mencionar:

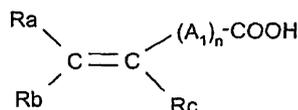
- 35 - los copolímeros de acrilamida y metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con sulfato de dimetilo o con un haluro de dimetilo;
- los copolímeros de acrilamida y cloruro de metacrililoioxietiltrimetilamonio descritos, por ejemplo, en la Solicitud de Patente EP-A-080.976;
- los copolímeros de acrilamida y metosulfato de metacrililoioxietiltrimetilamonio;
- los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo, cuaternizado o de algún otro modo, tales como los productos vendidos bajo la denominación "GAFQUAT<sup>®</sup>" por la compañía ISP, como por ejemplo "GAFQUAT<sup>®</sup> 734" o "GAFQUAT<sup>®</sup> 755", o alternativamente los productos denominados "COPOLYMER<sup>®</sup> 845, 958 y 937". Estos polímeros están descritos con detalle en las Patentes Francesas 2.077.143 y 2.393.573;
- 40 - los terpolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona, tales como el producto vendido bajo la denominación GAFFIX<sup>®</sup> VC 713 por la compañía ISP, y
- 45 - el copolímero cuaternizado de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida, tal como, en particular, el producto vendido bajo la denominación "GAFQUAT<sup>®</sup> HS 100" por la compañía ISP.

Entre estos compuestos, se pueden mencionar el quitosano que tiene un grado de desacetilación del 90% en peso, el pirrolidonocarboxilato de quitosano vendido bajo la denominación KYTAMER<sup>®</sup> PC por la compañía AMERCHOL.

50

En cuanto a los polímeros formadores de película aniónicos, estos últimos tienen generalmente al menos un grupo derivado de un ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico y tienen una masa molecular media numérica de entre aproximadamente 500 y 5.000.000.

- 5 Los grupos carboxílicos son más particularmente aportados por monómeros de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, tales como los correspondientes a la fórmula:



- 10 en donde n es un número entero de 0 a 10; A<sub>1</sub> denota un grupo metileno, eventualmente unido al átomo de carbono del grupo insaturado o al grupo metileno vecino, cuando n es mayor de 1, a través de un heteroátomo, tal como oxígeno o azufre; Ra denota un átomo de hidrógeno o un grupo fenilo o bencilo; Rb denota un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular metilo o etilo, o carboxilo, y Rc denota un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, un grupo -CH<sub>2</sub>-COOH o un grupo fenilo o bencilo.

15

Los polímeros formadores de película aniónicos preferidos con grupos carboxílicos son:

- 20 A) Los homo- o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico o sus sales, y en particular los productos vendidos bajo las denominaciones VERSICOL<sup>®</sup> E o K por la compañía ALLIED COLLOID y ULTRAHOLD<sup>®</sup> por la compañía BASF, los copolímeros de ácido acrílico y de acrilamida y las sales de sodio de los ácidos polihidroxicarboxílicos.

- 25 B) Los copolímeros de ácido acrílico o metacrílico con un monómero de monoetileno, tal como etileno, estireno, ésteres vinílicos o ésteres de ácido acrílico o metacrílico, eventualmente injertados sobre un polialquilenglicol, tal como polietilenglicol, y eventualmente entrecruzados. Dichos polímeros están descritos, en particular, en la Patente Francesa 1.222.944 y en la Solicitud Alemana 2.330.956; se describen copolímeros de este tipo que contienen en su cadena una unidad de acrilamida eventualmente N-alquilada y/o hidroxialquilada especialmente en las Solicitudes de Patente Luxemburguesas 75.370 y 75.371. También se pueden mencionar los copolímeros de ácido acrílico y metacrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y los terpolímeros de vinilpirrolidona, ácido acrílico y metacrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, por ejemplo laurilo, tales como el vendido por la compañía ISP bajo la denominación ACRYLIDONE<sup>®</sup> LM, y los terpolímeros de ácido metacrílico/acrilato de etilo/acrilato de terc-butilo, tales como el producto vendido bajo la denominación LUVIMER<sup>®</sup> 100 P por la compañía BASF.

- 30 C) Los copolímeros derivados de ácido crotonico, tales como los que contienen en su cadena unidades de propionato o acetato de vinilo y eventualmente otros monómeros, tales como ésteres metalílicos o alílicos, éter vinílico o éster vinílico de un ácido carboxílico saturado lineal o ramificado con una cadena hidrocarbonada larga, tal como los que contienen al menos 5 átomos de carbono, siendo posible que estos polímeros estén eventualmente injertados y entrecruzados, o alternativamente otro monómero, que es un éster vinílico, alílico o metalílico de un ácido carboxílico α- o β-cíclico. Dichos polímeros están descritos, entre otras, en las Patentes Francesas 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 y 2.439.798. Un producto comercial que entra dentro de esta clase es la resina 28-29-30 vendida por la compañía NATIONAL STARCH.

- 35 D) Los copolímeros derivados de ácidos o anhídridos carboxílicos monoinsaturados C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> seleccionados entre:

- 45 - los copolímeros que comprenden (i) uno o más ácidos o anhídridos itacónicos, fumáricos o maleicos y (ii) al menos un monómero seleccionado entre ésteres vinílicos, éteres vinílicos, haluros de vinilo, derivados fenilvinílicos, ácido acrílico y sus ésteres, estando las funciones anhídrido de estos copolímeros eventualmente monoesterificadas o monoamidadas. Dichos polímeros están descritos, en particular, en las Patentes EE.UU. 2.047.398, 2.723.248 y 2.102.113 y en la Patente GB 839.805. Son productos comercializados especialmente los vendidos bajo las denominaciones GANTREZ<sup>®</sup> AN o ES por la compañía ISP;
- 50 - los copolímeros que comprenden (i) una o más unidades de anhídrido maleico, citracónico o itacónico y (ii) uno o más monómeros seleccionados entre ésteres alílicos o metalílicos que eventualmente contienen uno o más grupos acrilamida, metacrilamida o α-olefina, ésteres acrílicos o metacrílicos, ácido acrílico o metacrílico o vinilpirrolidona en su cadena, estando las funciones anhídrido de estos copolímeros eventualmente monoesterificadas o monoamidadas.

55

Estos polímeros están, por ejemplo, descritos en las Patentes Francesas 2.350.384 y 2.357.241 del solicitante.

60

- E) Las poliacrilamidas que contienen grupos carboxilato;  
 F) los poliuretanos aniónicos, tales como el producto vendido por BASF bajo la denominación Luviset PUR.

5 Los polímeros que tienen grupos sulfónicos son polímeros que contienen unidades vinilsulfónicas, estirenosulfónicas, naftalenosulfónicas o acrilamidoalquilsulfónicas.

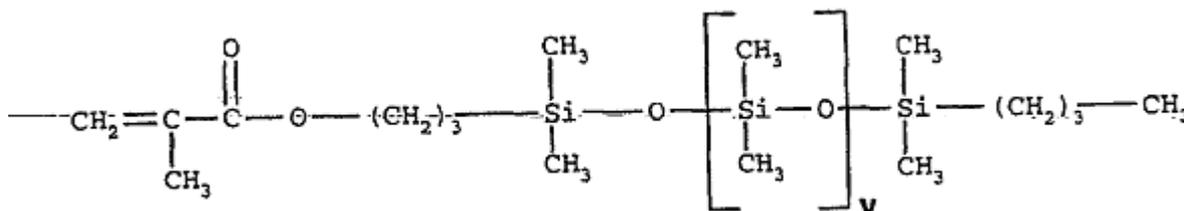
Estos polímeros pueden ser especialmente seleccionados entre:

- 10 - las sales de ácido polivinilsulfónico que tienen una masa molecular de entre aproximadamente 1.000 y 100.000, así como los copolímeros con un comonomero insaturado, tal como los ácidos acrílico o metacrílico y sus ésteres, así como la acrilamida o sus derivados, los éteres vinílicos y la vinilpirrolidona;
- 15 - las sales de ácido poliestirenosulfónico, tales como las sales de sodio vendidas, por ejemplo, bajo la denominación Flexan<sup>®</sup> 130 por NATIONAL STARCH. Estos compuestos están descritos en la Patente FR 2.198.719;
- las sales de ácidos poliacrilamidossulfónicos, tales como las mencionadas en la Patente EE.UU. 4.128.631, y más particularmente el ácido poliacrilamidoetilpropanosulfónico.

20 Según la invención, es también posible usar polímeros formadores de película aniónicos del tipo silicona injertada que tienen una porción de polisiloxano y una porción consistente en una cadena orgánica no siliconada, constituyendo una de las dos porciones la cadena principal del polímero y estando la otra injertada sobre dicha cadena principal. Estos polímeros están, por ejemplo, descritos en las solicitudes de patente EP-A-/412.704, EP-A-/412.707, EP-A-/640.105 y WO 95/00578, EP-A-/582.152 y WO 93/23009, y en las patentes EE.UU. 4.693.935, EE.UU. 4.728.571 y EE.UU. 4.972.037.

Dichos polímeros son, por ejemplo, los copolímeros que se pueden obtener por polimerización por radicales libres partiendo de una mezcla de monómeros consistente en:

- 30 a) de un 50 a un 90% en peso de acrilato de terc-butilo;  
 b) de un 0 a un 40% en peso de ácido acrílico;  
 c) de un 5 a un 40% en peso de macrómero que contiene silicona de fórmula:



35 siendo v un número de 5 a 700 y siendo calculados los porcentajes en peso en relación al peso total de los monómeros.

40 Otros ejemplos de polímeros de silicona injertada incluyen, en particular, los polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los que se injertan, a través de un enlace de cadena de tipo tiopropileno, unidades poliméricas mixtas de tipo ácido poli(met)acrílico o de tipo poli((met)acrilato de alquilo), y polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los que se injertan, a través de un enlace de cadena de tipo tiopropileno, unidades poliméricas de tipo poli((met)acrilato de isobutilo).

45 Es también posible utilizar, como polímeros formadores de película, poliuretanos funcionalizados, que contengan silicona o no.

Los poliuretanos particularmente buscados por la presente invención son los descritos en las patentes EP 0.751.162, EP 0.637.600, FR 2.743.297 y EP 0.648.485 y en las patentes EP 0.656.021 o WO 94/03510 y EP 0.619.111.

50 Según la invención, los polímeros formadores de película aniónicos son preferiblemente seleccionados entre los copolímeros del ácido acrílico, tales como los terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butilacrilamida vendidos bajo la denominación ULTRAHOLD<sup>®</sup> STRONG por la compañía BASF, los copolímeros derivados del ácido crotonico, tales como los terpolímeros de acetato de vinilo/terc-butilbenzoato de vinilo/ácido crotonico y los terpolímeros de ácido crotonico/acetato de vinilo/neododecanoato de vinilo vendidos, en particular, bajo la denominación Resine 28-29-30 por la compañía NATIONAL STARCH, los polímeros derivados de los ácidos o anhídridos itacóni-

co, fumárico y maleico con ésteres vinílicos, éteres vinílicos, haluros de vinilo, derivados de fenilvinilo y ácido acrílico y sus ésteres, tales como los copolímeros de anhídrido maleico monoesterificado/metil vinil éter vendidos, por ejemplo, bajo la denominación GANTREZ<sup>®</sup> por la compañía ISP, los copolímeros de ácido metacrílico y de metacrilato de metilo vendidos bajo la denominación EUDRAGIT<sup>®</sup> L por la compañía ROHM PHARMA, los copolímeros de ácido metacrílico y de acrilato de etilo vendidos bajo la denominación LUVIMER<sup>®</sup> MAEX o MAE por la compañía BASF, y los copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico y los copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico injertados con polietilenglicol vendidos bajo la denominación ARISTOFLEX<sup>®</sup> A por la compañía BASF y el poliuretano Luviset PUR<sup>®</sup> vendido por la compañía BASF.

Los polímeros formadores de película aniónicos más particularmente preferidos son los seleccionados entre los copolímeros de anhídrido maleico monoesterificado/metil vinil éter vendidos bajo la denominación GANTREZ<sup>®</sup> ES 425 por la compañía ISP, los terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butilacrilamida vendidos bajo la denominación ULTRAHOLD<sup>®</sup> STRONG por la compañía BASF, los copolímeros de ácido metacrílico y de metacrilato de metilo vendidos bajo la denominación EUDRAGIT<sup>®</sup> L por la compañía ROHM PHARMA, los terpolímeros de acetato de vinilo/terc-butilbenzoato de vinilo/ácido crotonico y los terpolímeros de ácido crotonico/acetato de vinilo/neododecanoato de vinilo vendidos bajo la denominación Resine 28-29-30 por la compañía NATIONAL STARCH, los copolímeros de ácido metacrílico y acrilato de etilo vendidos bajo la denominación LUVIMER<sup>®</sup> MAEX o MAE por la compañía BASF, los terpolímeros de vinilpirrolidona/ácido acrílico/metacrilato de laurilo vendidos bajo la denominación ACRYLIDONE<sup>®</sup> LM por la compañía ISP y el poliuretano Luviset PUR<sup>®</sup> vendido por la compañía BASF.

Entre los polímeros formadores de película anfotéricos que pueden utilizarse, se pueden mencionar los que contienen unidades B y C distribuidas aleatoriamente en la cadena polimérica, donde B denota una unidad derivada de un monómero que contiene al menos un átomo de nitrógeno básico y C denota una unidad derivada de un monómero ácido que contiene uno o más grupos carboxílicos o sulfónicos, o alternativamente B y C pueden denotar grupos derivados de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetaínas; B y C pueden también denotar una cadena polimérica catiónica que contiene grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en donde al menos uno de los grupos amina lleva un grupo carboxílico o sulfónico unido mediante un grupo hidrocarbonado, o alternativamente B y C forman parte de una cadena de un polímero con una unidad de etileno  $\alpha$ -dicarboxílica en donde se ha hecho que uno de los grupos carboxílicos reaccione con una poliamina que contiene uno o más grupos amina primaria o secundaria.

Los polímeros formadores de película anfotéricos correspondientes a la definición dada anteriormente más particularmente preferidos son seleccionados entre los siguientes polímeros:

(1) Los polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico que lleva un grupo carboxílico, tal como, más particularmente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido alfa-cloroacrílico, y de un monómero básico derivado de un compuesto vinílico sustituido que contiene al menos un átomo básico (preferiblemente un grupo amino-funcional), tal como, más particularmente, metacrilato y acrilato de dialquilaminoalquilo y dialquilaminoalquil-metacrilamida y -acrilamida. Dichos compuestos están descritos en la Patente Americana N° 3.836.537. También se puede mencionar el copolímero de acrilato de sodio/cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio vendido bajo la denominación POLYQUART KE 3033 por la compañía HENKEL. El compuesto vinílico puede ser también una sal de dialquildialilamonio, tal como el cloruro de dietildialilamonio. Los copolímeros de ácido acrílico y este último monómero son ofrecidos bajo las denominaciones MERQUAT 280, MERQUAT 295 y MERQUAT PLUS 3330 por la compañía CALGON.

(2) Los polímeros que contienen unidades derivadas de:

- a) al menos un monómero seleccionado entre acrilamidas o metacrilamidas substituidas en el átomo de nitrógeno por un grupo alquilo,
- b) al menos un comonómero ácido que contiene uno o más grupos carboxílicos reactivos, y
- c) al menos un comonómero básico, tal como ésteres con substituyentes amina primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de los ácidos acrílico y metacrílico y el producto de cuaternización del metacrilato de dimetilaminoetilo con sulfato de dimetilo o dietilo.

Las acrilamidas o metacrilamidas N-substituidas más particularmente preferidas son compuestos cuyos grupos alquilo contienen de 2 a 12 átomos de carbono, y más particularmente la N-etilacrilamida, la N-terc-butilacrilamida, la N-terc-octilacrilamida, la N-octilacrilamida, la N-decilacrilamida y la N-dodecilacrilamida, así como las correspondientes metacrilamidas.

Los comonómeros ácidos son seleccionados más particularmente entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, itacónico, maleico y fumárico, así como los monoésteres de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono de los anhídridos o ácidos maleico o fumárico.

Los comonómeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, butilaminoetilo, N,N'-dimetilaminoetilo y N-terc-butilaminoetilo.

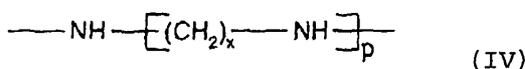
5 Se utilizan particularmente los copolímeros cuyo nombre CTFA (4ª ed., 1991) es Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer, tales como los productos vendidos bajo la denominación AMPHOMER® o LOVO-CRYL® 47 por la compañía NATIONAL STARCH.

(3) Las poliaminoamidas parcial o completamente aciladas y entrecruzadas derivadas de poliaminoamidas de fórmula general:



15 en donde R<sub>10</sub> representa un grupo divalente derivado de un ácido dicarboxílico saturado, un ácido alifático mono- o dicarboxílico con doble enlace etilénico, un éster de un alcohol inferior de 1 a 6 átomos de carbono de estos ácidos o un grupo derivado de la adición de cualquiera de dichos ácidos con una amina bis-primaria o bis-secundaria, y Z denota un grupo derivado de una polialquilenpoliamina bis-primaria o mono- o bis-secundaria, y preferiblemente representa:

20 a) en proporciones de un 60 a un 100% molar, el grupo



25 donde x=2 y p=2 ó 3, o alternativamente x=3 y p=2, cuyo grupo deriva de dietilentriamina, trietilentetraamina o dipropilentiamina;

b) en proporciones de un 0 a un 40% molar, el grupo (IV) anterior, en donde x=2 y p=1 y que deriva de la etilendiamina, o el grupo derivado de la piperazina:

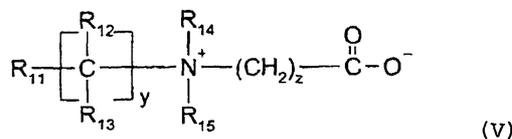


30 c) en proporciones de un 0 a un 20% molar, el grupo -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-, que deriva de la hexametilendiamina, estando estas poliaminoamidas entrecruzadas por adición de un agente entrecruzante bifuncional seleccionado entre las epihalohidrinias, los diepóxidos, los dianhidridos o derivados bisinsaturados, por medio de 0,025 a 0,35 moles de agente entrecruzante por grupo amina de la poliaminoamida y aciladas por la acción del ácido acrílico, del ácido cloroacético o de una alcanosultona o de sus sales.

35 Los ácidos carboxílicos saturados son preferiblemente seleccionados entre los ácidos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, tales como los ácidos adípico, 2,2,4-trimetiladípico y 2,4,4-trimetiladípico, el ácido tereftálico y los ácidos con doble enlace etilénico, tales como, por ejemplo, los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico.

40 Las alcanosultonas usadas en la acilación son preferiblemente la propano- o butanosultona y las sales de los agentes acilantes son preferiblemente las sales de sodio o potasio.

45 (4) Los polímeros que contienen unidades zwitteriónicas de fórmula:

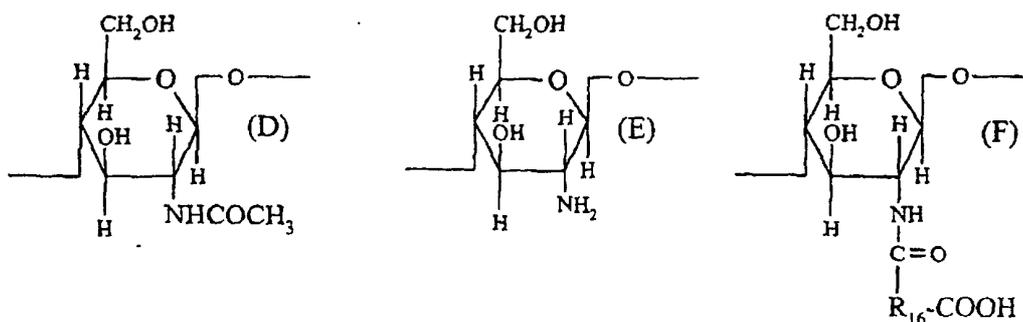


50 en donde R<sub>11</sub> denota un grupo insaturado polimerizable, tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida, y y y z representan un número entero de 1 a 3, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo o propilo y R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, de tal forma que la suma de los átomos de carbono en R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub> no exceda de 10.

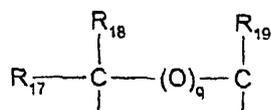
55 Los polímeros que contienen tales unidades pueden también incluir unidades derivadas de monómeros no zwitteriónicos, tales como acrilato o metacrilato de dimetil- o dietilaminoetilo, o acrilatos o metacrilatos de alquilo, o acrilamidas o metacrilamidas, o acetato de vinilo.

A modo de ejemplo, se pueden mencionar los copolímeros de metacrilato de metilo/metacrilato de N,N-dimetilcarboxiaminoetilo.

5 (5) Los polímeros derivados del quitosano que contienen unidades monoméricas correspondientes a las siguientes fórmulas:

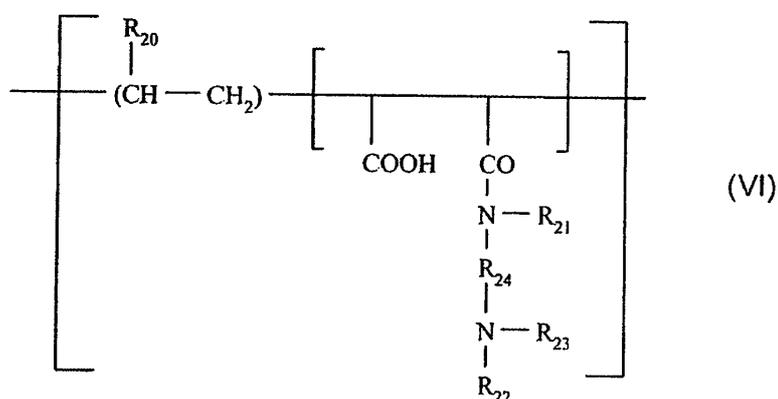


10 estando presente la unidad (D) en proporciones de entre el 0 y el 30%, la unidad (E) en proporciones de entre el 5 y el 50% y la unidad (F) en proporciones de entre el 30 y el 90%, entendiéndose que en esta unidad (F) R<sub>16</sub> representa un grupo de fórmula:



15 en donde, si q=0, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub>, que son idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un residuo de metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un residuo de monoalquilamina o un residuo de dialquilamina eventualmente interrumpidos por uno o más átomos de nitrógeno y/o eventualmente substituidos con uno o más grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alquiltío o sulfónico, o un residuo de alquiltío cuyo grupo alquilo lleva un residuo de amino, siendo al menos uno de los grupos R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> en este caso un átomo de hidrógeno; o, si q=1, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> representan cada uno un átomo de hidrógeno, así como las sales formadas por estos compuestos con bases o ácidos.

25 (6) Los polímeros correspondientes a la fórmula general (VI) están descritos, por ejemplo, en la Patente Francesa 1.400.366 y contienen la unidad repetitiva siguiente:



30 en donde R<sub>20</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O o fenilo, R<sub>21</sub> denota un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, tal como metilo o etilo, R<sub>22</sub> denota un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como metilo o etilo, y R<sub>23</sub> denota un grupo alquilo inferior C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como metilo o etilo, o un grupo correspondiente a la fórmula: -R<sub>24</sub>-N(R<sub>22</sub>)<sub>2</sub>, representando R<sub>24</sub> un grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- y teniendo R<sub>22</sub> los significados antes mencionados.

(7) Los polímeros derivados de la N-carboxialquilación del quitosano, tales como el N-carboximetilquitosano o el N-carboxibutilquitosano.

(8) Los polímeros anfotéricos del tipo -D-X-D-X- seleccionados entre:

a) los polímeros obtenidos por la acción del ácido cloroacético o del cloroacetato de sodio sobre los compuestos que contienen al menos una unidad de fórmula:



donde D denota un grupo

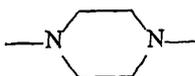


y X denota el símbolo E o E'; E y E', que son idénticos o diferentes, denotan un grupo bivalente, que es un grupo alquileo con una cadena lineal o ramificada de hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, que está sin substituir o substituida con grupos hidroxilo y que puede contener, además, átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre y de 1 a 3 anillos aromáticos y/o heterocíclicos, estando presentes los átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre en forma de grupos éter, tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, alquilamina o alquenilamina, o grupos hidroxilo, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano;

b) los polímeros de fórmula:



donde D denota un grupo



y X denota el símbolo E o E' y al menos una vez E', teniendo E el significado indicado anteriormente y siendo E' un grupo bivalente, que es un grupo alquileo con una cadena lineal o ramificada de hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, que está sin substituir o substituida con uno o más grupos hidroxilo y que contiene uno o más átomos de nitrógeno, estando el átomo de nitrógeno substituido con una cadena de alquilo eventualmente interrumpida por un átomo de oxígeno y que contiene necesariamente uno o más grupos funcionales carboxilo o uno o más grupos funcionales hidroxilo, y betainizada por reacción con ácido cloroacético o cloroacetato de sodio.

(9) Los copolímeros de alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) vinil éter/anhídrido maleico parcialmente modificados por semiamidación con una N,N-dialquilaminoalquilamina, tal como la N,N-dimetilaminopropilamina, o por semiesterificación con un N,N-dialquilaminoalcohol. Estos copolímeros pueden también contener otros comonomeros vinílicos, tales como la vinilcaprolactama.

Los polímeros formadores de película anfotéricos preferidos son los de la familia (3), tales como los copolímeros cuyo nombre CTFA es Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer, tales como los productos vendidos bajo las denominaciones AMPHOMER<sup>®</sup>, AMPHOMER<sup>®</sup> LV 71 o LOVOCRYL<sup>®</sup> 47 por la compañía NATIONAL STARCH, y los de la familia (4), tales como los copolímeros de metacrilato de butilo/metacrilato de N,N-dimetilcarboxiaminoetilo.

Los polímeros formadores de película no iónicos que pueden utilizarse según la presente invención son seleccionados, por ejemplo, entre:

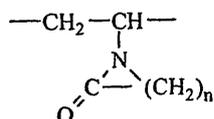
- los homopolímeros de acetato de vinilo;
- los copolímeros de acetato de vinilo y éster acrílico;
- los copolímeros de acetato de vinilo y etileno;
- los copolímeros de acetato de vinilo y éster maleico, por ejemplo el maleato de dibutilo;
- los copolímeros de ésteres acrílicos, tales como por ejemplo los copolímeros de acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo, como los productos ofrecidos por la compañía ROHM & HAAS bajo las denominaciones PRIMAL<sup>®</sup> AC-261 K y EUDRAGIT<sup>®</sup> NE 30 D, por la compañía BASF bajo la denominación 8845 y por la compañía HOECHST bajo la denominación APPRETAN<sup>®</sup> N9212;

- los copolímeros de acrilonitrilo y de un monómero no iónico seleccionado, por ejemplo, entre butadieno y (met)acrilatos de alquilo; se pueden mencionar los productos ofrecidos bajo la denominación CJ 0601 B por la compañía ROHM & HAAS;
- los homopolímeros de estireno;
- los copolímeros de estireno y (met)acrilato de alquilo, tales como los productos MOWILITH<sup>®</sup> LDM 6911, MOWILITH<sup>®</sup> DM 611 y MOWILITH<sup>®</sup> LDM 6070 ofrecidos por la compañía HOECHST y los productos RHODOPAS<sup>®</sup> SD 215 y RHODOPAS<sup>®</sup> DS 910 ofrecidos por la compañía RHODIA CHIMIE;
- los copolímeros de estireno, metacrilato de alquilo y acrilato de alquilo;
- los poliuretanos no iónicos;
- los copolímeros de estireno y butadieno;
- los copolímeros de estireno, butadieno y vinilpiridina;
- los copolímeros de acrilato de alquilo y uretano;
- las poliamidas;
- los homopolímeros y copolímeros de vinillactama.

Los grupos alquilo de los polímeros no iónicos mencionados anteriormente tienen preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono.

Según la presente invención, los polímeros formadores de película son preferiblemente polímeros no iónicos, y mejor aún polímeros no iónicos con unidades de vinillactama. Se describen, en particular, en las Patentes EE.UU. 3.770.683, EE.UU. 3.929.735, EE.UU. 4.521.504, EE.UU. 5.158.762 y EE.UU. 5.506.315 y en las Solicitudes de Patente WO 94/121148, WO 96/06592 y WO 96/10593. Se pueden presentar en forma pulverulenta o en forma de solución o suspensión.

Los homopolímeros o copolímeros con unidades de vinillactama comprenden unidades de fórmula (IX):



en donde n es independientemente 3, 4 ó 5.

La masa molecular media numérica de los polímeros con unidades de vinillactama es generalmente mayor de aproximadamente 5.000, preferiblemente de entre 10.000 y 1.000.000 aproximadamente, más preferiblemente de entre 10.000 y 100.000 aproximadamente.

Es posible utilizar, en particular, como polímero formador de película en la presente invención polivinilpirrolidonas tales como las comercializadas bajo la denominación Luviskol<sup>®</sup> K30 por la compañía BASF; polivinilcaprolactamas tales como las comercializadas bajo la denominación Luviskol<sup>®</sup> PLUS por la compañía BASF; los copolímeros de poli(vinilpirrolidona/acetato de vinilo) tales como los comercializados bajo la denominación PVPVA<sup>®</sup> S630L por la compañía ISP y Luviskol<sup>®</sup> VA 73, VA 64, VA 55, VA 37 y VA 28 por la compañía BASF; y los terpolímeros de poli(vinilpirrolidona/acetato de vinilo/propionato de vinilo) tales como por ejemplo los comercializados bajo la denominación Luviskol<sup>®</sup> VAP 343 por la compañía BASF.

Según esta segunda realización, la composición, en forma de película, puede incluir al menos un plastificante.

Se pueden usar los plastificantes convencionalmente utilizados en este campo en la composición.

Sin embargo, a modo de ejemplos más específicos, se pueden mencionar, entre otros, urea, glicerina, sorbitol, mono- y/o disacáridos, dipropilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol o polietilenglicol, alcohol bencílico o sus mezclas.

Ventajosamente, la película puede contener al menos un adyuvante de formulación y/o agente activo cosmético seleccionado, por ejemplo, entre agentes dispersantes, tales como lignosulfonatos de metales alcalinos, antioxidantes, agentes reguladores del pH, perfumes, siliconas o ceramidas.

Habitualmente, el contenido en adyuvante en la composición representa, para cada uno, de un 0,01 a un 20%, no excediendo el contenido total en aditivos, si están presentes, del 80% en peso de la composición sólida seca.

La composición según la invención puede adicionalmente estar en forma de película depositada o no depositada sobre un soporte.

60

Si está presente el soporte, este último es ventajosamente seleccionado entre compuestos que no se degradan en las condiciones de realización del método.

5 El soporte es seleccionado entre compuestos que no se solubilizan en las condiciones de preparación de dicha película. Así, el soporte no es soluble en un medio acuoso.

Más aún, el soporte puede ser seleccionado entre compuestos que conduzcan la electricidad o entre compuestos que sean aislantes eléctricos.

10 El soporte soluble en agua o insoluble en agua puede estar, por lo tanto, hecho de un material seleccionado entre poliuretanos, elastómeros termoplásticos del tipo que incluye estireno-butadieno-estireno, estireno-etileno-butadieno-estireno, etileno-acetato de vinilo, o coéter éster, polietilenos, polipropilenos o siliconas.

15 Dichos soportes son vendidos, en particular, bajo las marcas registradas: BAYDUR<sup>®</sup>, DALTOFLEX<sup>®</sup>, UROFLEX<sup>®</sup>, HYPERLAST<sup>®</sup>, INSPIRE<sup>®</sup>, DESMOPAN<sup>®</sup>, ESTANE<sup>®</sup>, LASTANE<sup>®</sup>, TEXIN<sup>®</sup>, CARIFLEX<sup>®</sup>, KRATON<sup>®</sup>, SOLPRENE<sup>®</sup>, ELVAX<sup>®</sup>, ESCORENE<sup>®</sup>, OPTENE<sup>®</sup>, ARNITEL<sup>®</sup>, HYTREL<sup>®</sup> o RITFLEX<sup>®</sup>.

No se excluiría seleccionar, como soporte, un compuesto inorgánico, tal como, por ejemplo, aluminio.

20 Se especifica que el espesor del soporte sobre el que se deposita la composición preferiblemente permite un fácil uso para teñir las materias queratínicas (fácil plegamiento, suficiente solidez como para permitir varias aplicaciones con varios plegamientos y desplegamientos).

25 Habitualmente, el espesor del soporte es preferiblemente de entre 0,01 mm y 2 mm, y preferiblemente de entre 0,02 y 0,2 mm.

Más aún, cuando se deposita la composición sobre un soporte, el espesor de la película hecha de la composición es habitualmente de entre 20 µm y 1.000 µm, y preferiblemente de entre 50 µm y 200 µm.

30 En caso de que la composición esté en forma de una película no depositada sobre un soporte, el espesor de la película hecha de la composición está próximo a 0,01 mm a 2 mm, preferiblemente 0,02 a 0,2 mm.

Otro objeto de la invención consiste en un método para preparar una composición en forma de película.

35 Más particularmente, un método consiste en realizar las siguientes etapas:

a) se prepara una composición consistente en al menos un colorante de fórmula (I), al menos un polímero formador de película y al menos un solvente;

40 b) se deposita una película hecha de la composición así obtenida sobre un soporte apropiado;

c) se evapora el solvente.

45 Se selecciona el solvente que entra en la composición entre los compuestos que solubilizan o dispersan al menos el polímero formador de película. En este último caso, los polímeros formadores de película están en forma de dispersiones de partículas sólidas o líquidas de polímero (látex o pseudolátex).

Más aún, el solvente además tiene un punto de ebullición inferior a la temperatura de sublimación del colorante e inferior a la temperatura de degradación del polímero formador de película. Ventajosamente, el punto de ebullición del solvente es inferior o igual a 110°C.

50 A modo de ejemplos de solventes que pueden utilizarse, se pueden mencionar, por ejemplo, el agua, el etanol, la acetona, el isopropanol, el acetato de etilo, el diclorometano, el éter etílico y similares.

Preferiblemente, la composición contiene de un 5 a un 99,9% en peso de solvente.

55 Habría que observar, ventajosamente, que la composición contiene de un 0,0001 a un 60% de colorante directo.

Más aún, según una realización particular, la composición contiene de un 0,01 a un 80% en peso de polímero formador de película.

60 Una vez obtenida la composición, se deposita sobre un soporte apropiado, tal como, por ejemplo, un soporte no áspero y horizontal del tipo lecho calefactor o no calefactor o mármol.

Habría que especificar que, ventajosamente, la composición se deposita directamente sobre el soporte con el que se pretende usar la composición para teñir, si se escoge tal variante.

Es preferible que el espesor de la composición depositada sea relativamente uniforme.

Más aún, el espesor de la composición depositada es tal que se obtiene una película, preferiblemente tras evaporación del solvente, que puede ser manipulada a temperatura ambiente (más particularmente a entre 15 y 30°C). Sin limitación, el espesor de la composición depositada varía, en general, de 0,01 a 2 mm, preferiblemente de 0,02 a 2 mm.

Se deposita la composición de un modo convencional, sin, pero preferiblemente con, un aparato que hace posible la obtención de un espesor de película substancialmente uniforme.

Después de depositar la composición, se evapora el solvente de un modo convencional.

Se separa entonces la película obtenida de su soporte y se deposita luego sobre las materias que se han de tratar.

Se presentarán ahora ejemplos concretos, aunque no limitativos, de la invención.

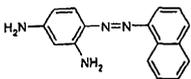
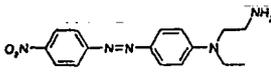
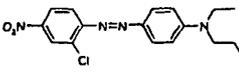
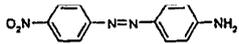
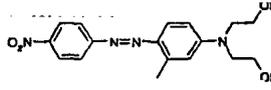
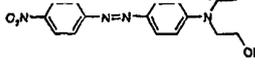
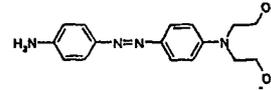
**EJEMPLOS**

1. Preparación de una película teñida

Se prepara la siguiente mezcla, con agitación durante 20 minutos:

Constituyente	Concentración
Colorante	2%
Hidroxipropilcelulosa vendida bajo la denominación Klucel MF por la compañía Aqualon	1,5%
Etanol	cs. 100%

y se deposita sobre una placa calefactora a 60°C. Se forma la película teñida por evaporación del etanol.

 <p>Colorante 1: Solvent Brown 1</p>  <p>Colorante 4: N-etil-N-(2-aminoetil)-4-(4-nitrofenilazo)anilina</p>  <p>Colorante 7: Disperse Red 50</p>	 <p>Colorante 2: Disperse Orange 3</p>  <p>Colorante 5: N,N-hidroxietil-4-(4-nitrofenilazo)-2-metil-anilina</p>	 <p>Colorante 3: Disperse Red 1</p>  <p>Colorante 6: N,N-hidroxietil-4-(4-aminofenilazo)-2-anilina</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

2. Tinción del cabello

Se aplica la película obtenida anteriormente a cabello natural que está blanco en un 90%.

Se cubre entonces cada mechón con papel de aluminio.

Se aplica calor por medio de unas tenacillas alisadoras Japonesas Thermal Effect Iron (temperatura y duración indicadas en la tabla siguiente).

Al final del tratamiento, se tiñen los mechones.

No es necesario el aclarado.

Se mide entonces el color de cada mechón (espectrocolorímetro Minolta CM3600d, componentes especulares incluidos, ángulo 10°, patrón de iluminación D65).

### 3. Resultados colorimétricos

5

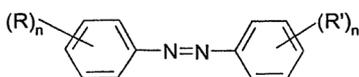
	T °C	T (min.)	L*
Control	-	-	61,3
Colorante 1	180	5	39,5
Colorante 2	180	5	36,8
Colorante 3	180	5	31,3
Colorante 7	180	5	42,3
Colorante 4	180	5	25,4
Colorante 5	180	5	31,3
Colorante 6	185	1	39,0

## REIVINDICACIONES

1. Uso, para teñir, en particular, materias queratínicas humanas por transferencia térmica seca de al menos un colorante directo.

2. Uso según la reivindicación anterior, **caracterizado por** seleccionar el colorante directo entre colorantes de acridina, acridona, antrantrona, antrapirimidina, antraquinona, azina, azo, azometino, benzantrona, bencimidazol, bencimidazolona, benzindol, benzoxazol, benzopirano, benzotiazol, benzoquinona, bisazina, bisoindolina, carboxanilida, cumarina, cianina (tal como, por ejemplo, azacarbocianina, diazacarbocianina, diazahemicianina, hemicianina, tetraazacarbocianina), diazina, dicetopirrolpirrol, dioxazina, difenilamina, difenilmetano, ditiazina, flavonoide, tal como flavantrona y flavona, fluoroindina, formazán, hidrazona, en particular arilhidrazona, hidroxicetona, indamina, indantrona, indigoide y pseudoindigoide, indofenol, indoanilina, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, lactona, metino, naftalimida, naftanilida, naftolactama, naftoquinona, nitro (hetero)aromático, oxadiazol, oxazina, perilona, perinona, perileno, fenazina, fenotiazina, ftalcianina, polieno/carotenoide, porfirina, pirantrona, pirazoloantrona, pirazolona, pirimidinoantrona, pironina, quinacridona, quinolina, quinoftalona, escuarano, estilbena, tetrazolio, tiazina, tioindigo, tiopironina, triarilmetano y xanteno, solos o como mezclas.

3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por** ser el colorante directo un colorante directo azo de la siguiente fórmula (I):



en la cual:

n y n', que son idénticos o diferentes, representan un número entero de entre 1 y 5 inclusive; los R, que son idénticos o no, y los R', que son idénticos o no, representan, independientemente unos de otros,

- un átomo de hidrógeno;
- una cadena hidrocarbonada C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal, ramificada o cíclica, saturada, insaturada o aromática,
  - eventualmente substituida con uno o más átomos de halógeno o con uno o más grupos, que son idénticos o no, seleccionados entre los grupos hidroxilo, nitro, ciano, ácido carboxílico, alilo, haloalilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo, hidrogenocarbonilamino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilalcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, CF<sub>3</sub>, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales, que son idénticos o diferentes, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcóxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, (di)alquilamino(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alilo o haloalilo;
  - eventualmente interrumpida o unida al anillo aromático mediante uno o más heteroátomos y/o grupos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno;
- un grupo hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ácido carboxílico, amino o amino substituido con uno o más radicales, que son idénticos o diferentes, seleccionados entre los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), haloalilo, aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, halógeno, alilo, hidrogenocarbonilo, trifluorometilo, nitro o ciano;

entendiéndose que al menos uno de los radicales R o R' representa un grupo hidroxilo, nitro, ciano, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales, y dos radicales R llevados por dos átomos de carbono adyacentes o dos radicales R' llevados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar con el anillo aromático que lleva los átomos de carbono a los que cada uno está unido un anillo fusionado del tipo naftaleno eventualmente substituido con un grupo aminosulfonilo o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminosulfonilo.

4. Uso según la reivindicación anterior, **caracterizado por** corresponder el colorante directo azo a la siguiente fórmula (Ia):



en donde:

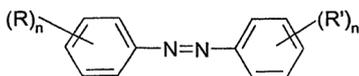
- 5
- R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo amino o un grupo hidroxilo;
  - R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alilo o un grupo aminocarbonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo del tipo NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, un grupo aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alilo, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un grupo haloalilo, un grupo aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
  - R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden formar, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno eventualmente substituido con un grupo -SO<sub>2</sub>-NHR, donde R representa un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente substituida;
  - R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
  - R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, un grupo formilamino, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino o un grupo CF<sub>3</sub>;
  - R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno;
  - R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo ciano o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro;
  - R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxicarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alcoxicarbonil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxicarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alquilcarbonil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxicarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo arilo, un grupo amino, un grupo nitro, un grupo ciano o un grupo CF<sub>3</sub>;
  - R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo nitro o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro o un grupo ciano;

entendiéndose que al menos uno de los radicales R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> y R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> representa a grupo hidroxilo, nitro, ciano, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales.

5. Método para teñir, en particular, materias queratínicas humanas, **caracterizado por** aplicar al menos un colorante directo contenido en una composición seca a, o en proximidad a, las materias queratínicas y **por** aplicar una fuente de calor que provoca la transferencia térmica del/de los colorante(s) directo(s) en la superficie y/o el interior de las materias queratínicas.

6. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado por** seleccionar el colorante directo entre los colorantes de acridina, acridona, antrantrona, antrapirimidina, antraquinona, azina, azo, azometino, benzantrona, bencimidazol, bencimidazolona, benzoindol, benzoxazol, benzopirano, benzotiazol, benzoquinona, bisazina, bisoindolina, carboxanilida, cumarina, cianina (tal como, por ejemplo, azacarbocianina, diazacarbocianina, diazahemicianina, hemicianina, tetraazacarbocianina), diazina, dicetopirrolpirrol, dioxazina, difenilamina, difenilmetano, ditiazina, flavonoide, tal como flavantrona y flavona, fluoroindina, formazán, hidrazona, en particular arilhidrazona, hidroxicetona, indamina, indantrona, indigoide y pseudoindigoide, indofenol, indoanilina, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, lactona, metino, naftalimida, naftanilida, naftolactama, naftoquinona, nitro (hetero)aromático, oxadiazol, oxazina, perilona, perinona, fenazina, fenotiazina, ftalocianina, polieno/carotenoide, porfirina, pirantrol, pirazoloantrona, pirazolona, pirimidinoantrona, pironina, quinacridona, quinolina, quinoftalona, escuarano, estilbena, tetrazolio, tiazina, tioíndigo, tiopironina, triarilmetano y xanteno, solos o como mezclas.

7. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado por** ser el colorante directo un colorante azo de la siguiente fórmula (I):



en la cual:

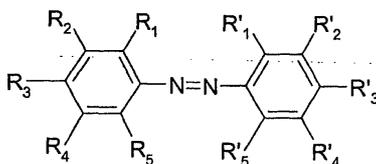
5 n y n', que son idénticos o diferentes, representan un número entero de entre 1 y 5 inclusive; los R, que son idénticos o no, y los R', que son idénticos o no, representan, independientemente unos de otros,

- 10 • un átomo de hidrógeno;
- una cadena hidrocarbonada C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal, ramificada o cíclica, saturada, insaturada o aromática,
  - eventualmente substituida con uno o más átomos de halógeno o con uno o más grupos, que son idénticos o no, seleccionados entre los grupos hidroxilo, nitro, ciano, ácido carboxílico, alilo, haloalilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo, hidrogenocarbonilamino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilalcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, CF<sub>3</sub>, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales, que son idénticos o diferentes, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcóxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, (di)alquilamino(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alilo o haloalilo;
  - eventualmente interrumpida o unida al anillo aromático mediante uno o más heteroátomos y/o grupos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno;
- 25 • un grupo hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ácido carboxílico, amino o amino substituido con uno o más radicales, que son idénticos o diferentes, seleccionados entre los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), haloalilo, aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, halógeno, alilo, hidrogenocarbonilo, trifluorometilo, nitro o ciano;

30 entendiéndose que al menos uno de los radicales R o R' representa un grupo hidroxilo, nitro, ciano, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales, y dos radicales R llevados por dos átomos de carbono adyacentes o dos radicales R' llevados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar con el anillo aromático que lleva los átomos de carbono a los que cada uno está unido un anillo fusionado del tipo naftaleno eventualmente substituido con un grupo aminosulfonilo o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminosulfonilo.

35 8. Método según la reivindicación anterior, **caracterizado por** corresponder el colorante directo a la siguiente fórmula (Ia):

40



en donde:

- 45 • R'<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo amino o un grupo hidroxilo;
- R'<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alilo o un grupo aminocarbonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 50 • R'<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo del tipo NR'<sub>1</sub>R'<sub>2</sub>, donde R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, un grupo aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alilo, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un grupo haloalilo, un grupo aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
- 55 • R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> pueden formar, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno eventualmente substituido con un grupo -SO<sub>2</sub>-NHR, donde R representa un átomo de hidrógeno o una cadena de

- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente substituida;
- R'<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
  - R'<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, un grupo formilamino, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino o un grupo CF<sub>3</sub>;
  - R'<sub>4</sub> y R'<sub>5</sub> pueden formar, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno;
  - R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo ciano o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro;
  - R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxycarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alcoxycarbonil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alquilcarbonil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo arilo, un grupo amino, un grupo nitro, un grupo ciano o un grupo CF<sub>3</sub>;
  - R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo nitro o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro o un grupo ciano;
- entendiéndose que al menos uno de los radicales R'<sub>1</sub> a R'<sub>5</sub> y R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> representa a grupo hidroxilo, nitro, ciano, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales.
9. Método según la reivindicación anterior, **caracterizado por** representar R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> un átomo de hidrógeno.
10. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por** representar R'<sub>3</sub> un átomo de hidrógeno o un grupo del tipo NR'<sub>1</sub>R'<sub>2</sub>, donde R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
11. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado por el hecho de que** R'<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, R'<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R'<sub>4</sub> y R'<sub>5</sub> pueden formar, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno.
12. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado por** representar R<sub>3</sub> un grupo amino o un grupo nitro.
13. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 12, **caracterizado por** representar R<sub>5</sub> un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo amino.
14. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 13, **caracterizado por** seleccionar el colorante directo entre compuestos que tienen una entalpía de evaporación inferior o igual a 200 kJ/mol.
15. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 14, **caracterizado por** seleccionar el colorante azo entre los colorantes siguientes: Solvent Brown 1 [6416-57-5], Solvent Orange 1 [2051-85-6], Solvent Orange 7 [3118-97-6], Solvent Yellow 2 [60-11-7], Solvent Yellow 3 [97-56-3], Solvent Yellow 7 [1689-82-3], Solvent Yellow 14 [842-07-9], Disperse Orange 1 [2581-69-3], Disperse Orange 3 [730-40-5], Disperse Orange 25 [31482-56-1], Disperse Red 1 [2872-52-8], Disperse Red 13 [3180-81-2], Disperse Red 19 [2734-52-3], Disperse Red 50 [12223-35-7]+[40880-51-1], Disperse Yellow 3, Mordant Brown 4 [6247-28-5], Mordant Brown 6 [6247-28-5], Mordant Brown 24 [6370-46-3], Mordant Brown 48 [6232-53-7], Mordant Orange 1 [2243-76-7], Pigment Red 3 [2425-85-6], 4-dimetilamino-2-metilazobenceno [54-88-6], ácido 2-(4-dietilaminofenilazo)benzoico [76058-33-8], N-etil-N-(2-aminoetil)-4-(4-nitrofenilazo)anilina, N,N-hidroxietil-4-(4-nitrofenilazo)-2-metilnilina, N,N-hidroxietil-4-(4-aminofenilazo)-2-anilina y sus mezclas.
16. Método según la reivindicación anterior, **caracterizado por** estar la fuente de calor a una temperatura de entre 100 y 500 °C.
17. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 16, **caracterizado por** ser la duración tal que la materia queratínica no resulte substancialmente degradada.
18. Método según la reivindicación anterior, **caracterizado por** ser la duración de entre 1 picosegundo y 10 minutos.
19. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 18, **caracterizado por** depositar una cantidad de al menos 0,0001 g de colorante por aplicación y por gramo de materia queratínica en forma libre.

20. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 19, **caracterizado por** depositar una cantidad de a lo sumo 20 g de colorante por aplicación y por gramo de materia queratínica, más particularmente de a lo sumo 10 g de colorante por gramo de materia queratínica, y preferiblemente de a lo sumo 5 g de colorante por gramo de materia queratínica, cuando está en forma libre.

21. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 20, **caracterizado por** aplicar el colorante directo a las materias queratínicas en forma de un sólido dividido, en forma libre o no libre.

22. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 20, **caracterizado por** aplicar el colorante directo a las materias queratínicas en forma de película.

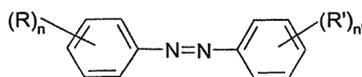
23. Método según la reivindicación anterior, **caracterizado por** contener la película al menos un polímero formador de película.

24. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 22 y 23, **caracterizado por** contener la película al menos un plastificante.

25. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 22 a 24, **caracterizado por** depositar la película sobre un soporte que no se degrada bajo las condiciones de realización del método.

26. Composición seca, en forma de un sólido dividido o no dividido, que contiene:

- al menos un colorante azo, en estado disperso en la composición, de fórmula (I):



en la cual:

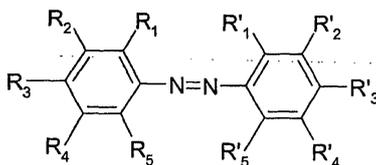
n y n', que son idénticos o diferentes, representan un número entero de entre 1 y 5 inclusive; los R, que son idénticos o no, y los R', que son idénticos o no, representan, independientemente unos de otros,

- un átomo de hidrógeno;
- una cadena hidrocarbonada C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal, ramificada o cíclica, saturada, insaturada o aromática,
  - eventualmente substituida con uno o más átomos de halógeno o con uno o más grupos, que son idénticos o no, seleccionados entre los grupos hidroxilo, nitro, ciano, ácido carboxílico, alilo, haloalilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo, hidrogenocarbonilamino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilalcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, CF<sub>3</sub>, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales, que son idénticos o diferentes, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcoxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, (di)alquilamino(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alilo o haloalilo;
  - eventualmente interrumpida o unida al anillo aromático mediante uno o más heteroátomos y/o grupos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno;
- un grupo hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ácido carboxílico, amino o amino substituido con uno o más radicales, que son idénticos o diferentes, seleccionados entre los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), haloalilo, aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, halógeno, alilo, hidrogenocarbonilo, trifluorometilo, nitro o ciano;

entendiéndose que al menos uno de los radicales R o R' representa un grupo hidroxilo, nitro, ciano, amino o amino eventualmente substituido con uno o más radicales, y dos radicales R llevados por dos átomos de carbono adyacentes o dos radicales R' llevados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar con el anillo aromático que lleva los átomos de carbono a los que cada uno está unido un anillo fusionado del tipo naftaleno eventualmente substituido con un grupo aminosulfonilo o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminosulfonilo.

- al menos un polímero formador de película.

27. Composición según la Reivindicación 26, **caracterizada por** corresponder el colorante directo azo a la siguiente fórmula (Ia):



5

en donde:

- R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo amino o un grupo hidroxilo;
- R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alilo o un grupo aminocarbonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo del tipo NR'<sub>1</sub>R'<sub>2</sub>, donde R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, un grupo aril(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alilo, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un grupo haloalilo, un grupo aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
- R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> pueden formar, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno eventualmente sustituido con un grupo -SO<sub>2</sub>-NHR, donde R representa un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituida;
- R'<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
- R'<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, un grupo formilamino, un grupo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino o un grupo CF<sub>3</sub>;
- R'<sub>4</sub> y R'<sub>5</sub> pueden formar, con el anillo de benceno, un anillo fusionado del tipo naftaleno;
- R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo ciano o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro;
- R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo ciclo(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alcoxycarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alcoxycarbonil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alquilcarbonil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo arilo, un grupo amino, un grupo nitro, un grupo ciano o un grupo CF<sub>3</sub>;
- R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo nitro o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro o un grupo ciano;

entendiéndose que al menos uno de los radicales R'<sub>1</sub> a R'<sub>5</sub> y R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> representa a grupo hidroxilo, nitro, ciano, amino o amino eventualmente sustituido con uno o más radicales.

28. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 26 y 27, **caracterizada por** contener al menos un plastificante.

29. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 26 a 28, **caracterizada por** estar en forma de película.

30. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 26 a 29, **caracterizada por** tener la película un espesor de entre 0,01 mm y 2 mm, preferiblemente 0,02 mm y 0,2 mm.

31. Método para preparar una composición según cualquiera de las Reivindicaciones 26 a 30, **caracterizado por** aplicar una composición consistente en una mezcla constituida por al menos un colorante directo azo, al menos un polímero formador de película y al menos un solvente a un soporte y evaporar luego dicho solvente.

32. Método según la reivindicación anterior, **caracterizado por** contener la composición de un 0,0001 a un 60% de colorante directo azo.

33. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 31 y 32, **caracterizado por** contener la composición de un 0,01 a un 80% en peso de polímero formador de película.

34. Método según cualquiera de las Reivindicaciones 31 a 33, **caracterizado por** contener la composición de un 5 a un 99,9% en peso de solvente.