

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 878**

51 Int. Cl.:
C09B 62/78 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08804624 .8**
96 Fecha de presentación: **23.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2205681**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE TINCIÓN QUE CONTIENE AL MENOS UN PRECURSOR DE DISULFURO/TIOL INCOLORO Y PROCEDIMIENTO DE TINCIÓN QUE UTILIZA LA COMPOSICIÓN.**

30 Prioridad:
24.09.2007 FR 0757808
11.10.2007 US 960742 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2011

73 Titular/es:
L'ORÉAL
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR

72 Inventor/es:
GREAVES, Andrew y
DAUBRESSE, Nicolas

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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).

ES 2 368 878 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de tinción que contiene al menos un precursor de disulfuro/tiol incoloro y procedimiento de tinción que utiliza la composición

5 La presente invención se relaciona con la tinción de materias queratínicas usando dos precursores de colorantes incoloros, al menos uno de los cuales contiene una unidad disulfuro/tiol, reaccionando dichos precursores entre sí químicamente para formar el color *in situ*.

10 Se usan esencialmente dos tipos de tinción para teñir las fibras queratínicas humanas.

El primero es la tinción semipermanente o tinción directa, que emplea tintes que son capaces de dar al color natural del cabello un cambio más o menos pronunciado. El procedimiento convencionalmente utilizado en la tinción directa consiste en aplicar a las fibras queratínicas colorantes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen afinidad por las fibras, en dejarlos difundir y en aclarar luego las fibras.

15 Los tintes usados son sustancias coloreadas y colorantes que tienen una cierta afinidad por las fibras de queratina. Los colorantes directos convencionalmente usados son, por ejemplo, colorantes del tipo nitrobenzeno, colorantes antraquinónicos, nitropiridinas y colorantes del tipo azo, xanteno, acridina, azina o triarilmetano.

20 La tinción de fibras queratínicas utilizando esos colorantes directos estándar no hace posible aclarar apreciablemente las fibras queratínicas y no tiene una estabilidad satisfactoria, especialmente con respecto a los champús.

25 Cuando se desea el aclaramiento de las fibras queratínicas, se realiza convencionalmente un procedimiento de decoloración química. Este procedimiento consiste en tratar las fibras queratínicas con un sistema oxidante fuerte, generalmente constituido por peróxido de hidrógeno eventualmente combinado con persales, habitualmente en un medio alcalino. Si se desea obtener una coloración más clara que el color original de las fibras, tiñendo al mismo tiempo las fibras, siendo conocida esta técnica como tinción decolorante, es necesario combinar los colorantes directos con al menos un agente oxidante en medio alcalino.

30 El inconveniente de la tinción decolorante se debe, específicamente, a la estabilidad de los colorantes, que permanece limitada y que da lugar a un empaldecimiento del color, o incluso a un cambio de color a lo largo del tiempo por pérdida del/de los colorante(s).

35 Más aún, el sistema de decoloración química tiene el inconveniente de degradar las fibras queratínicas y de alterar sus propiedades cosméticas. Específicamente, las fibras tienden a volverse ásperas, más difíciles de desenredar y más frágiles. Finalmente, el aclaramiento o decoloración de fibras queratínicas con agentes oxidantes es incompatible con tratamientos para cambiar la forma de dichas fibras, particularmente tratamientos relajantes.

40 Otra técnica de aclaramiento consiste en aplicar al cabello oscuro colorantes directos fluorescentes. Esta técnica, especialmente descrita en los documentos WO 03/028.685 y WO 2004/091.473, hace posible respetar la calidad de la fibra de queratina durante el tratamiento. Sin embargo, estos colorantes directos fluorescentes no tienen suficiente estabilidad con respecto a los agentes externos. Para aumentar la estabilidad de los colorantes directos, es práctica conocida utilizar colorantes disulfuro, especialmente colorantes que contienen un cromóforo azo-imidazolio, según las solicitudes de patente WO2005/097.051 o EP 1.647.580, y colorantes que contienen cromóforos piridinio/indolinio-estirilo, según las solicitudes de patente WO 2006/134.043 y WO 2006/136.617.

45 El segundo tipo de tinción es la tinción permanente o tinción de oxidación. Se realiza en presencia de precursores de colorantes de oxidación, más particularmente una o más bases de oxidación eventualmente combinadas con uno o más copulantes. Estos precursores son compuestos incoloros o apenas coloreados, los cuales, una vez mezclados en el momento de su uso con agentes oxidantes en condiciones alcalinas, dan lugar a compuestos coloreados y colorantes a través de un mecanismo de condensación oxidativa.

50 Este tipo de tinción permite el acceso a coloraciones que son de mayor duración que las obtenidas con colorantes directos. Sin embargo, el uso requiere un agente oxidante en condiciones alcalinas, lo que puede dar como resultado, a largo plazo, la degradación de la fibra queratínica.

55 Los dos tipos de procedimiento que utilizan colorantes directos o tinción de oxidación del cabello tienen el inconveniente de ser sucios. Específicamente, con la tinción directa, para la que la composición aplicada a las fibras ya tiene color, y con la tinción de oxidación, que se vuelve rápidamente altamente coloreada durante el proceso, los riesgos de manchar la ropa, los instrumentos de tinción, los lavabos para el aclarado o las toallas son grandes, durante la aplicación y el tiempo de reposo de la composición de tinción.

Más aún, el color inicial de la composición aplicada a las fibras, o el color que aparece durante el proceso, enmascara la coloración final de las fibras y puede causar ciertas dificultades. La primera es que el color de la composición, aun con frecuencia altamente cromático, o incluso agresivo a la vista, puede preocupar a la persona a la que se aplica la composición de tinción, y tanto más si esta persona no está acostumbrada a someterse a dichos tratamientos capilares.

Otro inconveniente es que no hay modo actualmente de que la persona sobre quien se realiza el tratamiento ejerza control alguno de la coloración, en el sentido de que pudiera pedir que se detuviera el proceso en un punto en el que encuentra satisfactorio el color obtenido.

Utilizando procedimientos de tinción estándar, tampoco es posible realizar una "tinción progresiva" o una "tinción con efecto aclarante progresivo" aplicando un reactivo contenido, por ejemplo, en un champú que generara gradualmente, a medida que se usa, después de varios días o incluso semanas, color sobre el cabello, sin desnaturalizar las fibras queratínicas.

Más aún, es práctica conocida aplicar a las fibras queratínicas, en lugar de colorantes directos, precursores de colorantes que forman el color *in situ* por medio de una reacción química. Por ejemplo, se han descrito precursores aldehído/cetona aromáticos y un precursor con un CH activado, que forman el colorante directo *in situ*, en las patentes EE.UU. 6.790.239 y EE.UU. 6.770.102. Estos precursores no llevan ninguna función disulfuro o tiol.

Se han usado ampliamente compuestos de disulfuro de (hetero)arilo en otros campos distintos al de la tinción del cabello, por ejemplo en el estudio de la reactividad del isocromano y del isotiocromano [Justus Liebigs Annalen der Chemie (1978), (7), 1123-8; ibídem (1974), (5), 734-40], en modelos de reconocimiento molecular por interacción de enlaces de hidrógeno [Chemical Communications (1996), (10), 1193-1194], en la formación de materiales multicapa con afinidad por el oro [Organic Letters (2000), 2(26), 4141-4144, Chemistry Letters (2006), 35(8), 870-871], en el control de la transferencia de electrones entre el citocromo C y los electrones del oro [Langmuir (2003), 19(6), 2378-2387, Journal of the American Chemical Society (2003), 125(25), 7704-7714], en cristales líquidos [Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: (2002), 377, 137-140], o en la síntesis de nanopartículas modificadas [Journal of the American Chemical Society (2004), 126(10), 3026-3027]. Sin embargo, la técnica anterior no menciona el uso de precursores disulfuro o tiol para teñir fibras queratínicas.

El objeto de la presente invención es proponer un procedimiento para teñir fibras queratínicas, especialmente con un efecto aclarante, particularmente sobre cabello oscuro, que no tiene los inconvenientes antes mencionados y que hace posible en el caso de ciertas variantes resolver los problemas debidos al color generado durante el proceso, al tiempo que no degrada la eficacia de la coloración, y especialmente del efecto aclarante.

Las coloraciones obtenidas son además potentes, cromáticas, escasamente selectivas y estables con respecto a agentes externos tales como la luz del sol, la transpiración y especialmente el champú.

Así, un objeto de la presente invención es un procedimiento para teñir fibras queratínicas, especialmente el cabello, más particularmente el cabello oscuro, que consiste en aplicar a dichas fibras, que han sido eventualmente pretratadas con un agente reductor:

i) una composición cosméticamente aceptable que contiene al menos un precursor de colorante tiol/disulfuro incoloro de fórmula (I):



ii) y una composición cosméticamente aceptable que contiene al menos un precursor de colorante incoloro de fórmula (II):



en donde la porción B del precursor de fórmula (II) reacciona químicamente con la porción A del precursor de fórmula (I) para formar un cromóforo coloreado o coloreado y fluorescente B-X'-A-; en cuyas fórmulas (I) y (II):

➤ y representa 0 ó 1;

➤ x representa 1 ó 2;

➤ L representa una cadena basada en hidrocarburo C₁-C₂₀ divalente eventualmente substituida, eventualmente interrumpida y/o eventualmente acabada en uno u otro de sus extremos i) en uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos seleccionados entre: -N(R_a)-, -N⁺(R_a)(R_b)-, An⁻, -O-, -S-, -CO- y -SO₂-, donde R_a y R_b, que pueden ser idénticos o diferentes, son seleccionados entre un hidrógeno y un radical alquilo (C₁-C₆), hidroxialquilo (C₁-C₆) o (di)(alquil)(C₁-C₆)aminoalquilo (C₁-C₆) y An⁻

representa un contraión aniónico, o ii) en un heterociclo catiónico o heteroarilo catiónico Het^+ , An^- , siendo An^- como se ha definido anteriormente y representando Het^+ un heterociclo de 5 a 10 miembros saturado o insaturado, o un heteroarilo de 5 a 10 miembros, tal como imidazolio, piridinio, piperazinio, piperidinio, pirrolidinio o bencimidazolio; L especialmente representa una cadena de alquileo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) conectada a A por un enlace NR, $-\text{NRC}(\text{O})-$ o $-\text{C}(\text{O})\text{NR}-$;

➤ A y B, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un cromóforo incoloro;

A y B representan especialmente grupos arilo o heteroarilo catiónicos o no catiónicos;

el radical arilo eventualmente substituido representa especialmente un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo, más particularmente un fenilo eventualmente substituido;

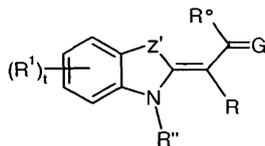
el radical heteroarilo eventualmente substituido representa especialmente un grupo seleccionado entre los siguientes radicales heteroarilo catiónicos o no catiónicos que tienen de 1 a 4 heteroátomos:

i) radicales monocíclicos de 5, 6 ó 7 miembros, tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolío, isoxazolilo, isoxazolío, tiazolilo, tiazolío, isotiazolilo, isotiazolío, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolío, pirilio, tiopiridilo, piridinio, pirimidinilo, pirimidinio, pirazinilo, pirazinío, piridazinilo, piridazinío, triazinilo, triazinío, tetrazinilo, tetrazinío, azepino, azepinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, tiepinío, imidazolilo o imidazolío;

ii) radicales bicíclicos de 8 a 11 miembros, tales como indolilo, indolinio, bencimidazolilo, bencimidazolío, benzoxazolilo, benzoxazolío, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolío, piridoimidazolilo, piridoimidazolío o tienocicloheptadienilo, pudiendo estar dichos radicales substituidos con un grupo alquenido ($\text{C}_1\text{-C}_3$) portador de una función $-\text{C}(\text{G})-\text{R}^\circ$, en donde el/los doble(s) enlace(s) del grupo alquenido ($\text{C}_1\text{-C}_3$) está(n) conjugado(s) con el doble enlace $-\text{C}=\text{G}$, representando R° un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$) y representando G un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR' , y R y R' pueden ser idénticos o diferentes;

en particular, dichos radicales pueden estar substituidos con un grupo $=\text{CR}-\text{C}(\text{G})\text{R}^\circ$, estando el doble enlace directamente conectado a la parte no aromática del biciclo;

más particularmente, A o B representan un grupo como se define a continuación:



donde:

- los R_1 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de halógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_6$), alquiltío ($\text{C}_1\text{-C}_6$), (di)alquil($\text{C}_1\text{-C}_6$)amino, polihaloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$), hidroxilo, polihidroxi alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$), polihidroxi alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_6$), ciano, $\text{R}-\text{G}-\text{C}(\text{G}')-$, $\text{R}-\text{C}(\text{G}')-\text{G}-$, $\text{R}'\text{S}(\text{O})_2-\text{N}(\text{R})-$ o $\text{RR}'\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-$, representando G o G' , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR' , y representando R y R' , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$); R_1 está particularmente en posición 5, y más particularmente R_1 representa un halógeno, tal como cloro, o un grupo alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_6$), tal como metoxi, $\text{RR}'\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-$, tal como $\text{Me}-\text{S}(\text{O})_2$, o $\text{RR}'\text{N}-\text{C}(\text{O})-$, tal como $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-$;

- o dos grupos contiguos R_1 forman con los dos átomos de carbono que los llevan un grupo benzo eventualmente substituido;

- t representa un número entero de entre 0 y 4 inclusive;

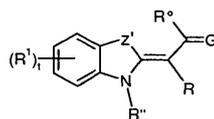
- G y R° son como se ha definido anteriormente;

- representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$);

- R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo (polihidroxi)alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_9$);

- Z' representa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo metileno $-\text{C}(\text{R}_2)(\text{R}_3)-$, representando R_2 y R_3 , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$);

preferiblemente, el radical heteroarilo representa un grupo piridilo, piridinio, triazinio, imidazolilo, imidazolío, pirazolilo, tiazolío, oxazolío, benzotiazolilo, benzoxazolío, quinolinio, indolilo, indolinio o un grupo:

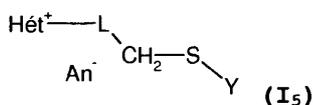
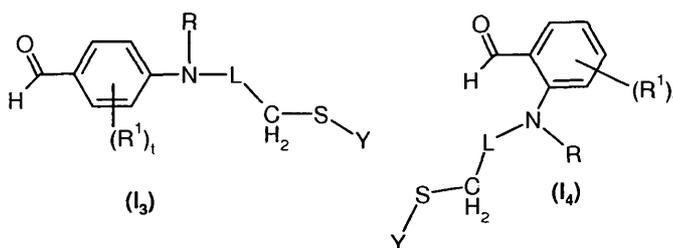
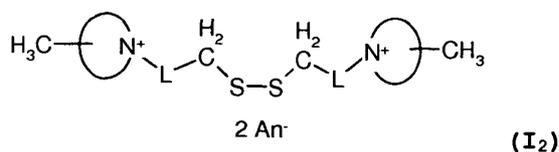
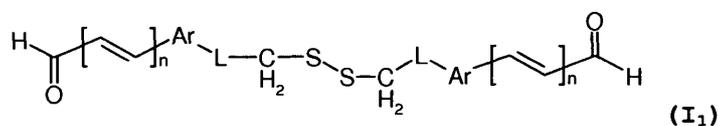


como se ha definido previamente;

> X y Z representan una función química capaz de reaccionar conjuntamente para formar un grupo X';
 representando X' una cadena que permite la transferencia de electrones entre el cromóforo A y el
 cromóforo B; X' es particularmente un grupo alqueniлено C₂-C₈ divalente que tiene de 1 a 4 dobles
 enlaces conjugados, tal como =CHCH=CH-, una cadena de (poli)metino C₁-C₇, un grupo alqueniленimino
 (C₁-C₇) divalente que tiene de 1 a 3 dobles enlaces conjugados, tal como -CR=N-, -N=CR-, -CR=CR-
 N=CR-, -N=CR-CR=CR- o =CR-N=CH-, un grupo aza -N=N-, un grupo triaza -N=N-N-, un grupo
 hidrazono -CH=N-NR-, NR-N=CH-, =CR- o =CR-CR=CR-; representando los R, que pueden ser idénticos
 o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);
 > Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo
 amonio: N⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁺ o un grupo fosfonio: P⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁺, representando R^α, R^β, R^γ y R^δ, que
 pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) y siendo An⁺ un
 contraión aniónico; o v) un grupo protector para una función tiol;

entendiéndose que, cuando x es 2, entonces y es cero, y, cuando x es 1, entonces y es 1.

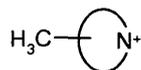
Es además un objeto de la invención una composición cosmética que contiene al menos un precursor de colorante disulfuro incoloro de fórmula (I₁) o (I₂), o un precursor de colorante tiol o con tiol protegido incoloro de fórmula (I₃), (I₄) o (I₅):



y sus sales de ácidos orgánicos o minerales, isómeros ópticos, isómeros geométricos y solvatos, tales como
 hidratos;
 en cuyas fórmulas (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) o (I₅):

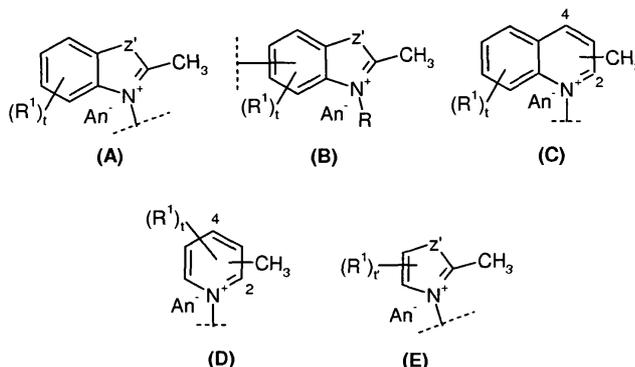
- Ar representa un grupo arileno o heteroarileno eventualmente sustituido, tal como fenileno, naftileno, piridinileno o pirazoleno y más particularmente fenileno;
- R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);
- Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: N⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁺ o un grupo fosfonio: P⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁺, representando R^α, R^β, R^γ y R^δ, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₉) y representando An⁺ un contraión aniónico, o v) un grupo protector para una función tiol;
- L es como se ha definido previamente;
- n es 0 ó 1; ventajosamente, n es 0;

■



5 representa un grupo heteroarilo catiónico de 5 a 13 miembros que puede contener, además del átomo de nitrógeno catiónico, de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre, y que lleva sobre un átomo de carbono un grupo metilo; en particular, el grupo heteroarilo representa un grupo piridinio sustituido en la posición orto o para con un grupo metilo;

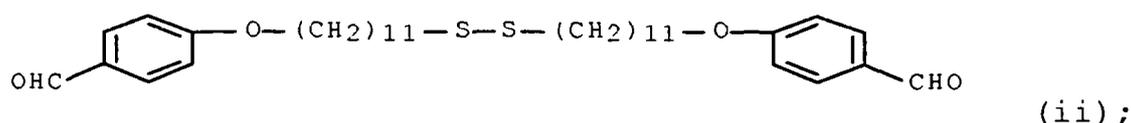
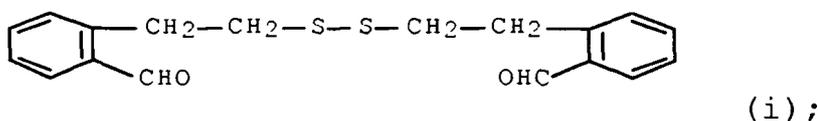
10 ■ Het⁺ representa un grupo heteroarileno catiónico que lleva al menos un grupo metilo, seleccionado entre:



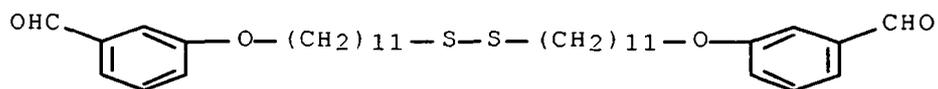
15 en cuyos radicales (A) a (E):

- el grupo metilo de los grupos Het⁺ (C) y (D) está en posición 2 ó 4;
- R¹ representa un átomo de halógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆), alquiltío (C₁-C₆), (di)alquil(C₁-C₆)amino, polihaloalquilo (C₁-C₆), hidroxilo, polihidroalquilo (C₁-C₆), polihidroalcoxi (C₁-C₆), ciano, R-G-C(G')-, RC(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)- o RR'N-S(O)₂-, representando G o G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR', y representando R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆); en particular, R¹ está en posición 5 y R¹ más particularmente representa un halógeno, tal como cloro, o un grupo alcoxi (C₁-C₆), tal como metoxi, RR'N-S(O)₂-, tal como Me-S(O)₂, o RR'NC(O)-, tal como H₂N-C(O)-;
- R representa un átomo de hidrógeno o un grupo (polihidroxi)alquilo (C₁-C₄);
- o alternativamente dos grupos contiguos R¹ forman con los dos átomos de carbono que los llevan un grupo benzo eventualmente sustituido;
- t representa un número entero de entre 0 y 4 inclusive;
- t' representa un número entero de entre 0 y 2 inclusive;
- Z' representa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo metileno -C(R²)(R³)-, representando R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);

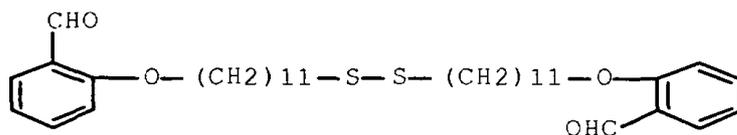
35 ■ An⁻ representa un contraión aniónico; entendiéndose que los compuestos de fórmula (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) o (I₅) no pueden representar los siguientes compuestos (i) a (xxxiv):



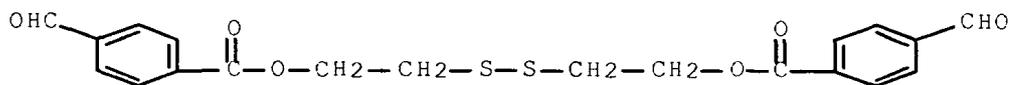
40



(iii);

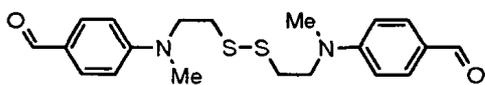


(iv);

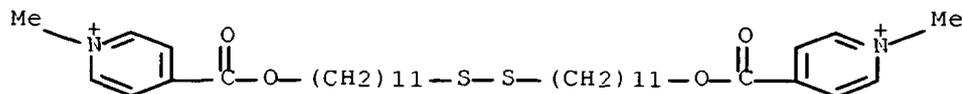


5

(v);



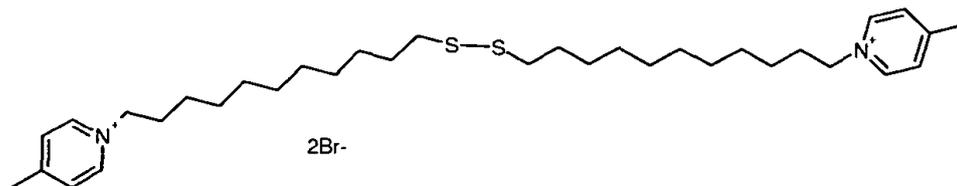
(vi);



● 2 I⁻

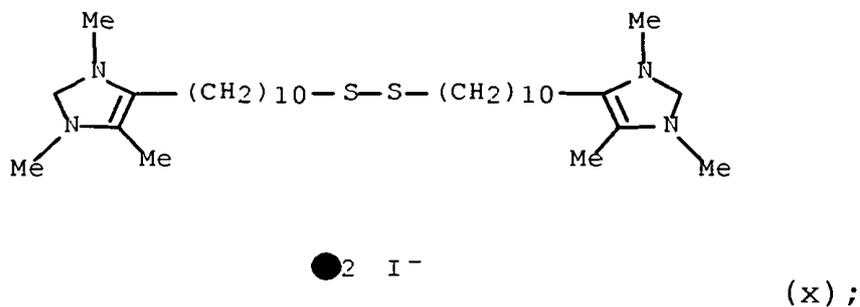
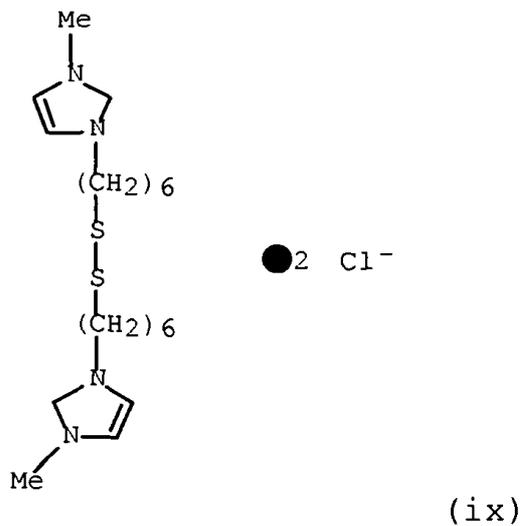
(vii);

10

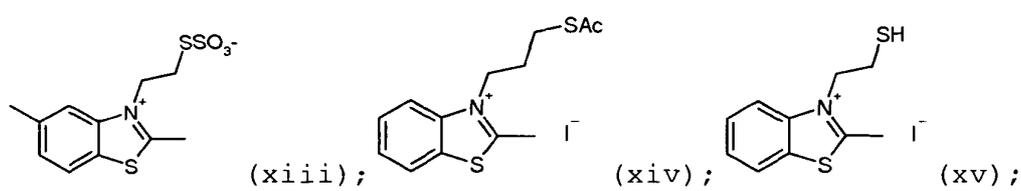
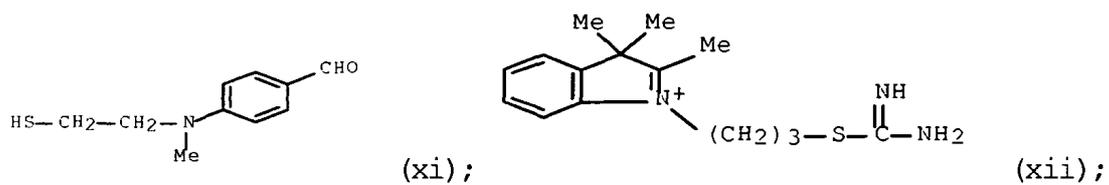


2Br-

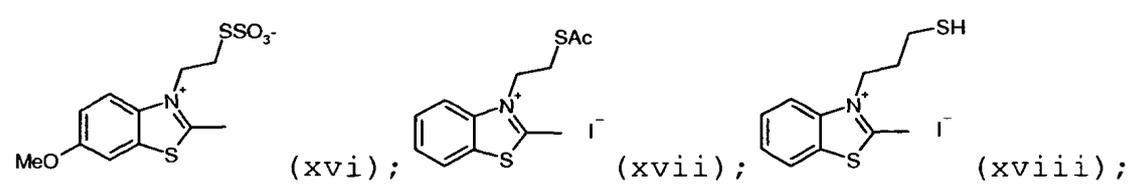
(viii);

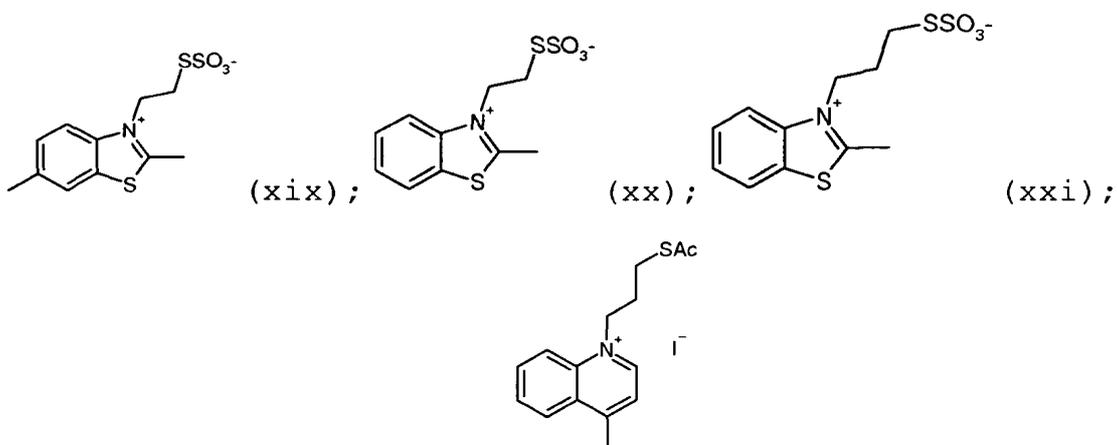


5

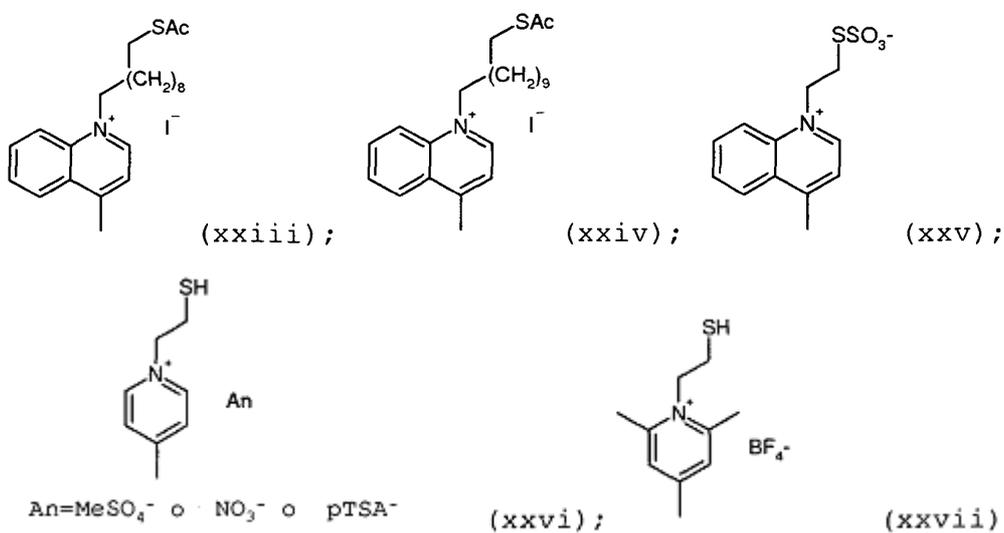


10

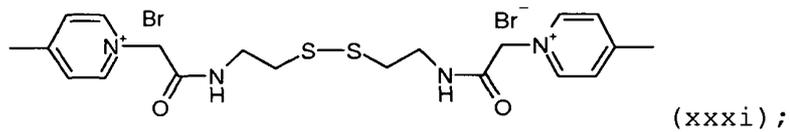
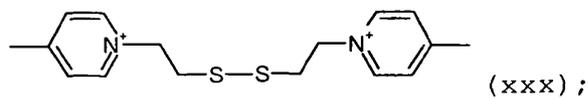
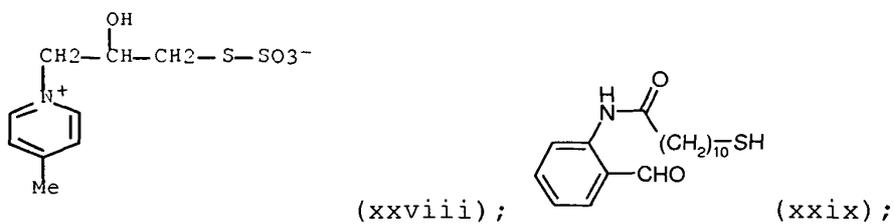




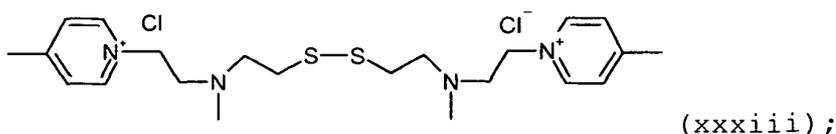
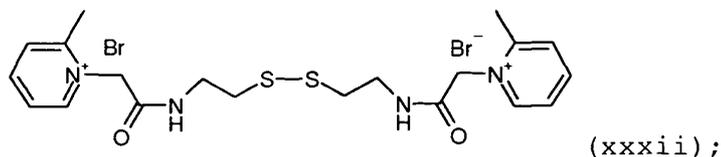
5 representando Ac un grupo acetilo (xxii);



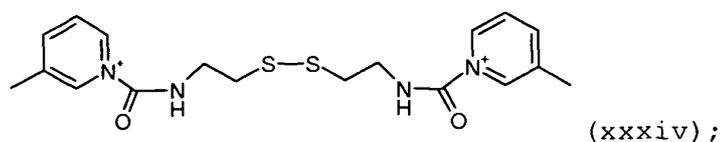
10



15



5 y



10 entendiéndose que las funciones aldehído de las fórmulas (I₁), (I₃) y (I₄) pueden ser protegidas, por ejemplo, con acetales.

15 Otro objeto de la invención se relaciona con un compuesto disulfuro de fórmula (I₁) o (I₂) o con un compuesto tiol o con tiol protegido de fórmula (I₃), (I₄) o (I₅) según se ha definido anteriormente, siendo dicho compuesto diferente de los compuestos (i) a (xxxiv) según se ha definido previamente.

20 Es también un objeto de la invención un dispositivo de múltiples compartimentos que comprende un primer compartimento que contiene una composición cosmética que incluye al menos un precursor tiol/disulfuro incoloro de fórmula (I) según se ha definido previamente; un segundo compartimento que contiene una composición cosmética que incluye al menos un precursor incoloro de fórmula (II) según se ha definido previamente; eventualmente, otro compartimento que contiene un agente reductor capaz de reducir las fibras queratínicas y el precursor disulfuro de fórmula (I); y/o eventualmente otro compartimento que contiene un agente oxidante capaz de fijar el precursor de fórmula (I) a las fibras queratínicas.

25 El procedimiento de tinción según la invención permite la tinción de fibras queratínicas, especialmente de cabello oscuro, limpiamente, ya que los líquidos de aclarado no están coloreados. Las composiciones que contienen los precursores de colorantes según la invención tienen, en el contexto de ciertas variantes de la misma, la ventaja de ser incoloras y de permanecer así durante el tiempo de reposo de la composición.

30 Más aún, y esto representa otra ventaja particular del procedimiento según la invención, durante el proceso se puede ver que las fibras se tiñen o aclaran bajo el efecto de la composición que contiene el precursor incoloro de fórmula (II), siendo este color la coloración real, no enmascarada por el color de la composición aplicada a las fibras. Así, la persona sobre la que se realiza el tratamiento puede pedir que se detenga el proceso cuando se alcanza el nivel deseado de coloración.

35 Por el contrario, las coloraciones obtenidas usando la composición hacen también posible alcanzar coloraciones progresivas. Específicamente, es posible hacer reaccionar un precursor de fórmula (I) con las fibras queratínicas y luego, después de unos cuantos días o incluso de unas cuantas semanas, "revelar" el color o "intensificarlo". Revelar el color añadiendo un precursor de fórmula (II) capaz de reaccionar con el primero de fórmula (I) para generar el color. Intensificar el color o modificar el color añadiendo un precursor de fórmula (II) capaz de reaccionar con el precursor de fórmula (I) o añadiendo otro precursor incoloro de fórmula (II), diferente del que fue añadido durante el revelado.

40 El procedimiento de tinción según la invención hace posible teñir visiblemente las fibras queratínicas humanas oscuras, especialmente el cabello oscuro.

45 El procedimiento de tinción según la invención tiene también la ventaja de no requerir el uso de un agente aclarante estándar, dando acceso al mismo tiempo a coloraciones potentes, del orden de las conseguidas utilizando un colorante de oxidación. Específicamente, es posible teñir con aclaramiento utilizando precursores incoloros de

fórmula (I) o (II) tomados por separado, sin tener que usar agentes oxidantes, lo que evita así la degradación de las fibras queratínicas.

5 La composición según la invención también hace posible teñir fibras queratínicas en colores naturales, tales como colores dorados, cobrizos, marrones, caoba y negros, sin, no obstante, colorear la formulación de tinción. Más aún, los tintes y colores derivados de los precursores de colorante de las fórmulas (I₁) a (I₅) amplían el rango de colores de amarillos a verdes. Esto también hace posible conseguir una tinción potente y cromática de fibras queratínicas decoloradas.

10 El procedimiento de la invención hace posible obtener una coloración sobre el cabello, sin degradarlo, que es persistente con respecto a los champús, a los factores comunes de ataque (luz del sol y transpiración) y a los tratamientos capilares.

15 Sin embargo, otras características y ventajas de la invención surgirán con mayor claridad al leer la descripción y los ejemplos que se dan a continuación.

20 Para los fines de la invención, el término "materia queratínica oscura" significa materia queratínica cuya claridad L*, medida en el sistema CIEL L*a*b*, es inferior o igual a 45 y preferiblemente inferior o igual a 40, teniendo en cuenta que L*=0 es equivalente al negro y L*=100 es equivalente al blanco.

Para los fines de la invención, la expresión "cabello natural o artificialmente oscuro" significa cabello cuya profundidad de tono es inferior o igual a 6 (rubio oscuro) y preferiblemente inferior o igual a 4 (marrón castaño).

25 Se evalúa el aclaramiento del cabello por la "profundidad de tono" antes y después de la aplicación de los precursores de fórmula (II). La noción de "tono" se basa en la clasificación de las tonalidades naturales, separando un tono cada tonalidad de la tonalidad que la sigue o precede inmediatamente. Esta definición y la clasificación de las tonalidades naturales son bien conocidas para los profesionales de la peluquería y están publicadas en el libro "Sciences des traitements capillaires [Ciencias de los tratamientos capilares]", de Charles Zviak, 1988, publicado por by Masson, pp. 215 y 278.

30 Las profundidades de tono van del 1 (negro) al 10 (rubio muy claro), correspondiendo una unidad a un tono; cuanto más alta sea la cifra, más clara será la tonalidad.

35 El cabello teñido artificialmente es cabello cuyo color ha sido modificado por un tratamiento de coloración, por ejemplo una coloración con colorantes directos o colorantes de oxidación.

Para los fines de la invención, el término "cabello decolorado" significa cabello cuya profundidad de tono es mayor de 6 y preferiblemente mayor de 7.

40 Un medio para medir el efecto aclarante dado al cabello tras la aplicación de los colorantes fluorescentes de la invención es utilizar el fenómeno de reflectancia del cabello.

Preferiblemente, la composición debe conducir, tras aplicación a cabello oscuro, a los resultados siguientes.

45 - Lo que interesa es el rendimiento de reflectancia del cabello cuando se le irradia con luz visible en el espectro de longitudes de onda de 400 a 700 nanómetros.

- Se comparan entonces las curvas de reflectancia en función de la longitud de onda para cabello tratado con la composición de la invención y para cabello no tratado.

50 - La curva correspondiente al cabello tratado debería mostrar una reflectancia en el espectro de longitudes de onda de 500 a 700 nanómetros mayor que la curva correspondiente al cabello no tratado.

55 - Esto significa que, en el espectro de longitudes de onda de 540 a 700 nanómetros, existe al menos una región en la que la curva de reflectancia correspondiente al cabello tratado es mayor que la curva de reflectancia correspondiente al cabello no tratado. El término "mayor" significa una diferencia en la reflectancia de al menos un 0,05% y preferiblemente de al menos un 0,1%. Esto no impide que haya en el espectro de longitudes de onda de 540 a 700 nanómetros al menos una región en donde la curva de reflectancia correspondiente al cabello tratado sea superponible, o inferior, a la curva de reflectancia correspondiente al cabello no tratado.

60 Preferiblemente, la longitud de onda a la que la diferencia es máxima entre la curva de reflectancia para el cabello tratado y la del cabello no tratado está en el espectro de longitudes de onda de 500 a 650 nanómetros y preferiblemente en el espectro de longitudes de onda de 550 a 620 nanómetros.

Para los fines de la presente invención, y a menos que se indique en contrario:

- 5 - el término "compuesto o cromóforo incoloro" significa un compuesto o cromóforo que no absorbe luz en el espectro visible, es decir, en el espectro a una longitud de onda de entre 250 y 800 nm, particularmente de entre 400 y 700 nm (Ullmann's Encyclopedia, 2005, Wiley-VcH, Verlag "Dyes, General Survey", § 2.1 Basic Principle of Color);
- el término "compuesto o cromóforo coloreado" significa un compuesto o cromóforo que absorbe luz en el espectro visible a una longitud de onda de absorción de entre 250 y 800 nm como se ha definido previamente, particularmente de entre 400 y 800 nm;
- 10 - el término "compuesto o cromóforo fluorescente" significa un compuesto o cromóforo que absorbe luz a una longitud de onda máxima que está en el espectro visible y que reemite la luz en el espectro visible a una longitud de onda mayor que la longitud de onda de absorción máxima, haciéndose referencia a la diferencia entre la longitud de onda de absorción máxima y la longitud de onda de emisión o fluorescencia comúnmente como el desplazamiento de Stoke: el desplazamiento de Stoke es particularmente de entre 1 y 100 nm;
- 15 - los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la porción arilo o heteroarilo de un radical pueden estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado entre:
 - 20 • un radical alquilo C_1-C_{16} y preferiblemente C_1-C_8 , eventualmente substituido con uno o más radicales seleccionados entre los siguientes radicales: hidroxilo, alcoxi C_1-C_2 , (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 , acilamino o amino substituido con dos radicales alquilo C_1-C_4 idénticos o diferentes, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, o pudiendo ambos radicales formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 miembros y preferiblemente de 5 ó 6 miembros saturado o insaturado eventualmente substituido, que eventualmente contiene otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;
 - 25 • un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor o bromo;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi C_1-C_2 ;
 - 30 • un radical alquiltío C_1-C_2 ;
 - un radical (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 ;
 - un radical amino;
 - un radical heterocicloalquilo de 5 ó 6 miembros;
 - un radical heteroarilo de 5 ó 6 miembros eventualmente catiónico, preferentemente imidazolio, eventualmente substituido con un radical alquilo (C_1-C_4), preferentemente metilo;
 - 35 • un radical amino substituido con uno o dos radicales alquilo C_1-C_6 idénticos o diferentes, eventualmente portadores de al menos:
 - 40 i) un grupo hidroxilo,
 - ii) un grupo amino eventualmente substituido con uno o dos radicales alquilo C_1-C_3 eventualmente substituidos, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado eventualmente substituido, que eventualmente tiene al menos otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;
 - 45 • $-N(R)-C(O)-R'$, en donde el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C_1-C_2 ;
 - $(R)_2N-C(O)-$, en donde los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
 - 50 • $R'S(O)_2-N(R)-$, en donde el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C_1-C_4 o un radical fenilo;
 - 55 • $(R)_2N-S(O)_2-$, en donde los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
 - un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio substituido o no substituido);
 - un grupo ciano;
 - 60 • un grupo polihaloalquilo de 1 a 6 átomos de carbono y que tiene de 1 a 6 átomos de halógeno idénticos o diferentes; el grupo polihaloalquilo es, por ejemplo, trifluorometilo;
- la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar substituida con al menos un substituyente llevado por un átomo de carbono, seleccionado entre los grupos:

- hidroxilo;
- alcoxi C₁-C₄;
- (poli)hidroxialcoxi C₁-C₄;
- un radical alquiltío C₁-C₄;
- 5 • RC(O)-N(R')-, en donde el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo;
- 10 • RC(O)-O-, en donde el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o un radical amino sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que tiene eventualmente al menos otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;
- 15 • RO-C(O)-, en donde el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;

- un radical cíclico o heterocíclico, o una porción no aromática de un radical arilo o heteroarilo, también pueden estar sustituidos con uno o más grupos oxo o tioxo;
- 20 - un radical "arilo" representa un grupo basado en carbono monocíclico o policíclico fusionado o no fusionado que contiene de 6 a 22 átomos de carbono y en donde al menos un anillo es aromático; preferentemente, el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- 25 - un radical "diarilalquilo" representa un grupo que tiene sobre el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos arilo idénticos o diferentes, tales como difenilmetilo o 1,1-difeniletilo;
- 30 - un "radical heteroarilo" representa un grupo monocíclico o policíclico de 5 a 22 miembros fusionado o no fusionado, eventualmente catiónico, que tiene de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio y al menos uno de cuyos anillos es aromático; preferentemente, un radical heteroarilo es seleccionado entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenoxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
- 35 - un radical "diheteroarilalquilo" representa un grupo que tiene sobre el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos heteroarilo idénticos o diferentes, tal como difurilmetilo, 1,1-difuriletilo, dipirrolilmetilo o ditienilmetilo;
- 40 - un "radical cíclico" es un radical cicloalquilo no aromático monocíclico o policíclico fusionado o no fusionado de 5 a 22 átomos de carbono, que puede tener una o más insaturaciones; el radical cíclico es particularmente un ciclohexilo;
- 45 - un radical "cíclico estéricamente bloqueado" es un radical cíclico de 6 a 14 miembros aromático o no aromático, sustituido o no sustituido, que puede tener puentes, bloqueado por un efecto o constricción estérica: como radicales estéricamente bloqueados que pueden mencionarse, se incluyen biciclo[1.1.0]butano, mesitilos tales como 1,3,5-trimetilfenilo, 1,3,5-tri-terc-butilfenilo, 1,3,5-isobutilfenilo y 1,3,5-trimetilsililfenilo, y adamantilo;
- 50 - un "radical heterocíclico o heterociclo" es un radical no aromático monocíclico o policíclico de 5 a 22 miembros fusionado o no fusionado, que tiene de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio;
- 55 - un "radical alquilo" es un radical basado en hidrocarburo C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₈, lineal o ramificado;
- 60 - el término "eventualmente sustituido" atribuido al radical alquilo implica que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales seleccionados entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino eventualmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 miembros que eventualmente tiene otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario -N⁺R' R'' R''' M' para el cual R', R'' y R''' que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, o alternativamente -N⁺R'R''R''' forma un heteroarilo, tal como imidazolilo, eventualmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₄, y M' representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del correspondiente haluro;
- 65 - un "radical alcoxi" es un radical alquil-oxi o alquil-O- para el cual el radical alquilo es un radical basado en hidrocarburo C₁-C₁₆ y preferentemente C₁-C₈ lineal o ramificado;
- 70 - un "radical alquiltío" es un radical alquil-S- para el cual el radical alquilo es un radical basado en hidrocarburo C₁-C₁₆ y preferentemente C₁-C₈ lineal o ramificado; cuando el grupo alquiltío está eventualmente sustituido, esto implica que el grupo alquilo está eventualmente sustituido como se ha definido previamente;

- una "cadena de alquileo" representa una cadena divalente C₁-C₁₀, particularmente C₁-C₆ y más particularmente C₁-C₂ cuando la cadena es lineal, eventualmente substituida con uno o más átomos de halógeno idénticos o diferentes o grupos seleccionados entre hidroxilo, alcoxi, (di)(alquil)(C₁-C₄)amino o R^a-Z^a-C(Z^b)-, representando Z^a y Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR^a y representando R^a un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y representando R^a un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;
- una "cadena basada en hidrocarburo C₁-C₂₀ saturada o insaturada eventualmente substituida" representa una cadena basada en hidrocarburo, particularmente una cadena C₁-C₈, que eventualmente tiene uno o más dobles enlaces π conjugados o no conjugados, estando la cadena basada en hidrocarburo particularmente saturada; dicha cadena está eventualmente substituida con uno o más átomos de halógeno idénticos o diferentes o grupos seleccionados entre hidroxilo, alcoxi, (di)(alquil)(C₁-C₄)amino y R^b-Z^b-C(Z^c)-, representando Z^b y Z^c, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR^b y representando R^b un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y representando R^b un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;
- los valores de los límites que delimitan el alcance de un rango de valores están incluidos en este rango de valores;
- una "sal de ácido orgánico o mineral" es más particularmente seleccionada entre una sal derivada de i) ácido clorhídrico HCl; ii) ácido bromhídrico HBr; iii) ácido sulfúrico H₂SO₄; iv) ácidos alquilsulfónicos: Alq-S(O)₂OH, tales como el ácido metanosulfónico y el ácido etanosulfónico; v) ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH, tales como el ácido benenosulfónico y el ácido toluensulfónico; vi) ácido cítrico; vii) ácido succínico; viii) ácido tartárico; ix) ácido láctico, x) ácidos alcoxisulfónicos: Alq-O-S(O)OH, tales como el ácido metoxisulfínico y el ácido etoxisulfínico; xi) ácidos ariloxisulfónicos, tales como el ácido toluenoxisulfínico y el ácido fenoxisulfínico; xii) ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) ácido acético CH₃C(O)OH; xiv) ácido trifílico CF₃SO₃H; y xv) ácido tetrafluorobórico HBF₄;
- un "contraión aniónico" es un anión o un grupo aniónico asociado a la carga catiónica del colorante; más particularmente, el contraión aniónico es seleccionado entre: i) haluros, tales como cloruro y bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, incluyendo alquilsulfonatos C₁-C₆: Alq-S(O)₂O⁻, tales como metanosulfonato o mesilato y etanosulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻, tales como benenosulfonato y toluensulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos: Alq-O-S(O)O⁻, tales como metanosulfato y etanosulfato; x) arilsulfatos: Ar-O-S(O)O⁻, tales como benenosulfato y toluensulfato; xi) alcoxisulfatos: Alq-O-S(O)₂O⁻, tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻; xiii) fosfato; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos, tales como el tetrafluoroborato;
- los "solvatos" representan hidratos y también la combinación con alcoholes C₁-C₄ lineales o ramificados, tales como etanol, isopropanol o n-propanol.

Los colorantes fluorescentes derivados de los precursores (I) y (II), o los cromóforos derivados de los precursores (I) y (II), como se ha definido anteriormente son colorantes o cromóforos fluorescentes, es decir, que son capaces de absorber radiación UV o visible a una longitud de onda λ_{abs} de entre 250 y 800 nm y capaces de reemitir en la región visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} de entre 400 y 800 nm.

Preferiblemente, los compuestos o cromóforos fluorescentes derivados de los precursores de las fórmulas (I) y (II) son colorantes o cromóforos capaces de absorber en la región visible a una λ_{abs} de entre 400 y 800 nm y de reemitir en la región visible a una λ_{em} de entre 400 y 800 nm. Más preferentemente, los tintes o cromóforos derivados de los precursores de las fórmulas (I) y (II) son colorantes capaces de absorber a una λ_{abs} de entre 420 nm y 550 nm y de reemitir en la región visible a una λ_{em} de entre 470 y 600 nm.

Los colorantes no fluorescentes derivados de los precursores (I) y (II), o los cromóforos derivados de los precursores (I) y (II), como se ha definido anteriormente son colorantes o cromóforos capaces de absorber radiación UV o visible a una longitud de onda λ_{abs} de entre 400 y 800 nm, pero no de reemitir luz visible.

Los precursores de colorantes de la invención de fórmula (I), cuando x e y son 1, contienen una función SY, que puede estar en forma covalente -S-Y o en forma iónica -S⁻ Y⁺ dependiendo de la naturaleza de Y y del pH del medio.

Un objeto de la invención se relaciona con un procedimiento para teñir fibras queratínicas, que consiste en aplicar a dichas fibras, eventualmente pretratadas con un agente reductor:

- i) una composición cosméticamente aceptable que contiene al menos un precursor de colorante tiol/disulfuro incoloro de fórmula (I) y
- ii) una composición cosméticamente aceptable que contiene al menos un precursor de colorante incoloro de fórmula (II), cuya parte B reacciona químicamente con la parte A para formar un cromóforo coloreado o coloreado y fluorescente B-X'-A-;

con los compuestos de las fórmulas (I) y (II), que son como se ha definido previamente.

Un modo particular se relaciona con un procedimiento de tinción que utiliza un precursor de colorante incoloro (I) donde x e y son iguales a 1 y que tiene un radical Y que representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino. Ventajosamente, Y representa un átomo de hidrógeno.

5 Según otra realización particular de la invención, en la fórmula (I) antes mencionada Y es un grupo protector conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo los descritos en las publicaciones "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, publicado por John Wiley & Sons, NY, 1981, pp. 193-217, y "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª edición, 2005, capítulo 5. Se entiende que Y, como grupo protector, no puede constituir con el átomo de azufre al que está unido un reactivo disulfuro, es decir, un compuesto de fórmula (I) donde x=2 e y=0, o
10 por ejemplo no puede constituir una fórmula (I₁) o (I₂) como se define aquí más adelante. Y como grupo protector no puede representar un grupo directamente unido al átomo de azufre del reactivo a través de otro átomo de azufre no oxidado.

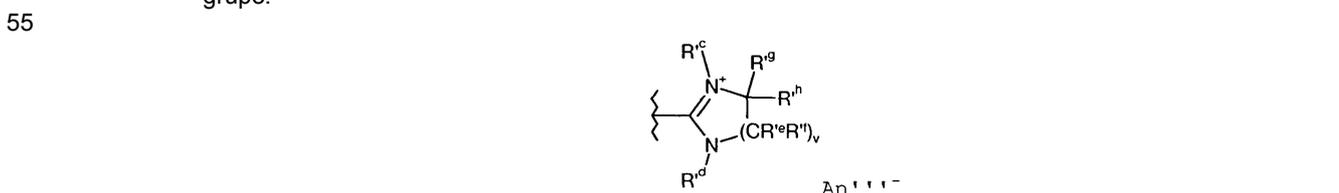
15 En particular, cuando Y representa un grupo protector para la función tiol, Y es seleccionado entre los siguientes radicales:

- alquil(C₁-C₄)carbonilo;
- alquil(C₁-C₄)tiocarbonilo;
- alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- alcoxi(C₁-C₄)tiocarbonilo;
- alquil(C₁-C₄)tíotiocarbonilo;
- (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo;
- (di)(alquil)(C₁-C₄)aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo, por ejemplo dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
- SO₃; M⁺, representando M⁺ un metal alcalino, tal como sodio o potasio, o alternativamente An o An⁻ de la fórmula (I) o (II) y M⁺ están ausentes;
- arilo eventualmente substituido, tal como fenilo, dibenzosuberilo o 1,3,5-cicloheptatrienilo;
- heteroarilo eventualmente substituido, que incluye especialmente los siguientes radicales heteroarilo catiónicos o no catiónicos que tienen de 1 a 4 heteroátomos:

35 i) radicales monocíclicos de 5, 6 ó 7 miembros, tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolio, isotiazolilo, isotiazolio, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolio, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolio, pirililo, tiopiridilo, piridinio, pirimidinilo, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinilo, piridazinio, triazinilo, triazinio, tetrazinilo, tetrazinio, azepino, azepinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo o imidazolio;

40 ii) radicales bicíclicos de 8 a 11 miembros, tales como indolilo, indolinio, benzoimidazolilo, benzoimidazolilo, benzoxazolilo, benzoxazolilo, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolio, piridoimidazolilo, piridoimidazolilo o tienocicloheptadienilo, estando estos grupos monocíclicos o bicíclicos eventualmente substituidos con uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₉), por ejemplo metilo, o polihaloalquilo (C₁-C₄), por ejemplo trifluorometilo;

45 ■ heterocicloalquilo eventualmente substituido y eventualmente catiónico; el grupo heterocicloalquilo representa especialmente un grupo monocíclico de 5, 6 ó 7 miembros saturado o parcialmente saturado que tiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno, tal como di/tetrahidrofuranilo, di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropirranilo, di/tetra/hexahidropirranilo, dihidropiridilo, piperazinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroazepinilo o di/tetrahidropirimidinilo, estando estos grupos eventualmente substituidos con uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₉), oxo o tioxo; o el heterociclo representa el siguiente grupo:



en donde R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), o alternativamente dos grupos R^g con R^h y/o R^e con R^f, forman un

grupo oxo o tioxo, o alternativamente R^g con R^e forman juntos un cicloalquilo; y v representa un número entero de entre 1 y 3 inclusive; preferentemente, R^c a R^h representan un átomo de hidrógeno; y $An^{m'}$ representa un contraión;

■ isotiouronio;

■ $-C(NR^cR^d)=N^+R^eR^f$; $An^{m'}$, representando R^c , R^d , R^e y R^f , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); preferentemente, R^c a R^f representan un átomo de hidrógeno y $An^{m'}$ representa un contraión;

■ isotiurea;

■ $-C(NR^cR^d)=NR^e$, siendo R^c , R^d y R^e como se ha definido previamente;

■ (di)arilalquilo(C_1-C_4) eventualmente sustituido, tal como 9-antracencilmetilo, fenilmetilo o difenilmetilo eventualmente sustituido con uno o más grupos especialmente seleccionados entre alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), tal como metoxi, hidroxilo, alquilcarbonilo o (di)alquil(C_1-C_4)amino, tal como dimetilamino;

■ (di)heteroarilalquilo(C_1-C_4) eventualmente sustituido, siendo el grupo heteroarilo especialmente un radical monocíclico de 5 ó 6 miembros catiónico o no catiónico que tiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre, tal como grupos pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, piridil-N-óxido, tal como 4-piridil- o 2-piridil-N-óxido, pirilio, piridinio o triazinilo, eventualmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo, particularmente metilo; ventajosamente, el (di)heteroarilalquilo(C_1-C_4) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;

■ $CR^1R^2R^3$, representando R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:

- alquilo (C_1-C_4);

- alcoxi (C_1-C_4);

- arilo eventualmente sustituido, tal como fenilo eventualmente sustituido con uno o más grupos, por ejemplo alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) o hidroxilo;

- heteroarilo eventualmente sustituido, tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo o piridilo, eventualmente sustituidos con un grupo alquilo (C_1-C_4);

- $P(Z^1)R^1R^2R^3$, representando R^1 y R^2 , que pueden ser idénticos o diferentes, un grupo hidroxilo, alcoxi (C_1-C_4) o alquilo, representando R^3 un grupo hidroxilo o alcoxi (C_1-C_4) y representando Z^1 un átomo de oxígeno o de azufre;

■ un anillo estéricamente bloqueado; y

■ alcoxilalquilo eventualmente sustituido, tal como metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) e isobutoximetilo.

Un modo particular de la invención se relaciona con el procedimiento de tinción en el cual el cromóforo del producto final B-X'-A- derivado de los precursores de las fórmulas (I) y (II) contiene un grupo X' que representa un grupo imina, (poli)metino, estirilo, azometino o azo, más particularmente estirilo.

Los precursores de colorantes incoloros son seleccionados, por ejemplo, entre:

- el precursor (I) que representa $[H_2N-A-L-S]_x(Y)_y$ y el precursor de colorante (II) de fórmula B-C(G)-H, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-CH=N-A-, representando G un átomo de oxígeno o de azufre; esta reacción está descrita, por ejemplo, en la literatura: J. Heterocyclic Chem., 44(3), 617-626, 2007;

- el precursor (I) que representa $[H-C(G)-A-L-S]_x(Y)_y$ y el precursor de colorante (II) de fórmula B-NH₂, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-N=CH-A-, siendo G como se ha definido anteriormente; esta reacción está descrita, por ejemplo, en la literatura: Huaxue shijie 46(6), 352-3, 357, 2005;

- el precursor (I) que representa $[H_3C-A-L-S]_x(Y)_y$ y el precursor de colorante (II) de fórmula B-C(G')-, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-CH=CH-A-, representando G' un átomo de oxígeno o de azufre o NH; esta reacción es conocida por los expertos en la técnica como la reacción de Knoevenagel, que se detalla más adelante;

- el precursor (I) que representa $[H-C(G')-A-L-S]_x(Y)_y$ y el precursor de colorante (II) de fórmula B-CH₃, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-CH=CH-A-, siendo G' como se ha definido anteriormente; esta reacción está descrita, por ejemplo, en la literatura: Chemische Berichte 113(2), 457-70, 1980; J. Heterocyclic Chem., 16(8), 1583-7, 1979;

- el precursor (I) que representa $[G''-A-L-S]_x(Y)_y$ y el precursor de colorante derivado de nitroso (II) de fórmula B-NO, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-N=A', representando A' un grupo arilo o heteroarilo derivado de A, que tiene una función oxo si G'' representa un grupo

hidroxilo, o alternativamente un grupo imino si G'' representa un grupo (alquil)(C₁-C₆)amino; esta reacción está descrita, por ejemplo, en la literatura: J. Amer. Chem. Soc., 68, 2641-3, 1946; ibídem 71, 3260-2, 1949; Heterocycles 12(3), 323-7, 1979;

- 5 - el precursor (I) que representa un derivado nitroso [ON-A-L-S]_x(Y)_y y el precursor de colorante (II) de fórmula B-G'', para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B'=N-A-, representando B' un grupo arilo o heteroarilo derivado de B, que tiene una función oxo si G'' representa un grupo hidroxilo, o alternativamente un grupo imino si G'' representa un grupo (alquil)(C₁-C₆)amino; esta reacción está descrita, por ejemplo, en la literatura: J. Amer. Chem. Soc., 68, 2641-3, 1946; ibídem 71, 3260-2, 1949; Heterocycles 12(3), 323-7, 1979;
- 10
- 15 - el precursor (I) que representa [G''-A-L-S]_x(Y)_y y el precursor de colorante (II) de fórmula B-N₂⁺, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-N=N-A-, representando G'' un átomo de hidrógeno; esta reacción está descrita, por ejemplo, en la literatura: Color Chemistry, Ed. H. Zollinger ISBN 3-906390-23-3 páginas 172-186;
- 20
- 25 - el precursor (I) que representa [N₂⁺-A-L-S]_x(Y)_y y el precursor de colorante (II) de fórmula B-G'', para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-N=N-A-. G'' representa un átomo de hidrógeno; esta reacción está descrita en la literatura: Color Chemistry, Ed. H. Zollinger ISBN 3-906390-23-3 páginas 172-186;
- 30
- 35 - el precursor (I) que representa [H-C(G)-A-L-S]_x(Y)_y y el precursor de colorante (II) de fórmula B-N(R)-NH₂, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-N(R)-N=CH-A-, siendo G como se ha definido anteriormente y representando R un átomo de hidrógeno o un grupo (polihidroxi)alquilo (C₁-C₄); esta reacción está descrita en la literatura: J. Amer. Chem. Soc., 62,3522,1940; Chemische Berichte 95,562-70, 1962;
- 40
- 45 - el precursor (I) que representa [H₃C-A-L-S]_x(Y)_y y el precursor de colorante (II) de fórmula B-N₂⁺, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-N(R)-N=CH-A-, representando G' un átomo de oxígeno o de azufre o NH y siendo R como se ha definido anteriormente; esta reacción está descrita en la literatura: Jpn Kokai TOKKYO Koho 2001019866 23/01/2001; Zhurnal Obshechi Khimii 48(8), 1793-8, 1978; Khimiko-farmatseuticheskii Zhurnal 12(11), 48-53, 1978.

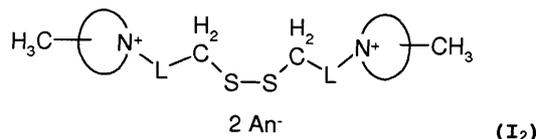
35 Según una realización particular de la invención, los precursores de colorante de fórmula (I) útiles para el procedimiento de tinción según la invención comprenden:

- 40 - o bien un grupo A que representa un grupo arilo, tal como fenilo, naftilo, indolilo o piridilo, eventualmente substituido con un grupo alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆), alquiltío (C₁-C₆), (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, polihaloalquilo (C₁-C₆), hidroxilo, polihidroxi-alquilo (C₁-C₆), polihidroxi-alcoxi (C₁-C₆), ciano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)- o RR'N-S(O)₂-, representando G o G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR', y representando R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), y en este caso el grupo B del precursor de fórmula (II) representa un grupo heteroarilo catiónico, tal como imidazolilo, piridinilo, quinolinilo o indolinilo eventualmente substituido con un grupo alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆), alquiltío (C₁-C₆), (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, polihaloalquilo (C₁-C₆), hidroxilo, polihidroxi-alquilo (C₁-C₆), polihidroxi-alcoxi (C₁-C₆), ciano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)- o RR'N-S(O)₂-, representando G o G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR', y representando R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);
- 50
- 55 - o bien un grupo A que representa un grupo heteroarilo catiónico, tal como imidazolilo, piridinilo, quinolinilo o indolinilo, eventualmente substituido con un grupo alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆), alquiltío (C₁-C₆), (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, polihaloalquilo (C₁-C₆), hidroxilo, polihidroxi-alquilo (C₁-C₆), polihidroxi-alcoxi (C₁-C₆), ciano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)- o RR'N-S(O)₂-, representando G o G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR', y representando R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), y en este caso el grupo B del precursor de fórmula (II) representa un grupo arilo, tal como fenilo, naftilo, indolilo o piridilo, eventualmente substituido con un grupo alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆), alquiltío (C₁-C₆), (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, polihaloalquilo (C₁-C₆), hidroxilo, polihidroxi-alquilo (C₁-C₆), polihidroxi-alcoxi (C₁-C₆), ciano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)- o RR'N-S(O)₂-, representando G o G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR', y representando R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆).
- 60

Una realización particular se relaciona con un procedimiento de tinción que consiste en aplicar a las fibras

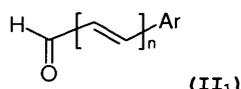
queratínicas, que han sido eventualmente reducidas con anterioridad, un precursor disulfuro incoloro que contiene metileno activado de fórmula (I₂) como se ha definido anteriormente, entendiéndose que se considera que el término "metileno activado" es un grupo metileno suficientemente nucleofílico como para reaccionar con un grupo electrofílico y formar así un enlace que permite la transferencia de electrones de A a B y viceversa;

5



y un precursor basado en aldehído incoloro de la fórmula (II₁) siguiente:

10



En cuya fórmula (II₁):

15

n representa 0 ó 1;

Ar representa un grupo arilo o heteroarilo eventualmente sustituido, particularmente arilo, tal como fenilo eventualmente sustituido con:

20

- un grupo alquilo C₁-C₄;
- un grupo hidroxilo;
- un grupo alcoxi C₁-C₄;
- un grupo (poli)hidroxialcoxi C₁-C₄;
- un grupo alcóxicarbonilo (R₃O-C(O)-) en donde R₃ representa un radical alquilo C₁-C₄;
- un grupo alquilcarbonilo (R_aC(O)-O-) en donde R_a representa un radical alquilo C₁-C₄;
- un grupo amino eventualmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar los dos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 ó 6 miembros sustituido o no sustituido eventualmente portador de otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno, por ejemplo oxígeno;
- un grupo alquilcarbonilamino (R_aC(O)-NR'_a-) en donde R_a representa un radical alquilo C₁-C₄ y R'_a representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
- un grupo (di)alquilaminocarbonilo ((R_a)₂N-C(O)) en donde los radicales R_a, independientemente uno de otro, y que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
- un grupo ureido ((R_a)₂N-CO-NR_b-) en donde los radicales R_a y R_b, independientemente unos de otros, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
- un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, flúor o bromo.

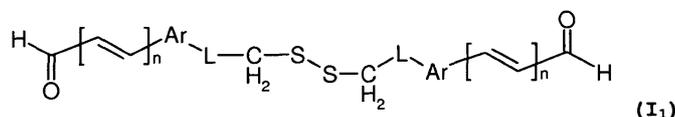
25

30

35

40

Otra realización particular de la invención se relaciona con un procedimiento que consiste en aplicar a las fibras queratínicas, que han sido eventualmente reducidas con anterioridad, un precursor disulfuro que contiene una función aldehído de fórmula (I₁)



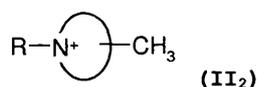
45

en cuya fórmula (I₁):

- Ar representa un grupo arileno o heteroarileno eventualmente sustituido, tal como fenileno, naftileno, piridinileno o pirazoleno, y particularmente fenileno;
- L es como se ha definido previamente;

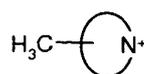
50

y un precursor incoloro que contiene un metilo activado de la fórmula (II₂) siguiente:



en cuya fórmula (II₂):

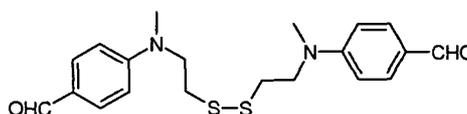
- 5 ■ R representa un grupo alquilo (C₁-C₆) eventualmente sustituido;
 ■



10 representa un grupo heteroarilo catiónico de 5 a 13 miembros, que puede tener, además del átomo de nitrógeno catiónico, de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre, y que lleva sobre un átomo de carbono un grupo metilo, tal como piridinio o quinolinio, estando el grupo metilo particularmente en la posición 2 ó 4 del piridinio o del quinolinio.

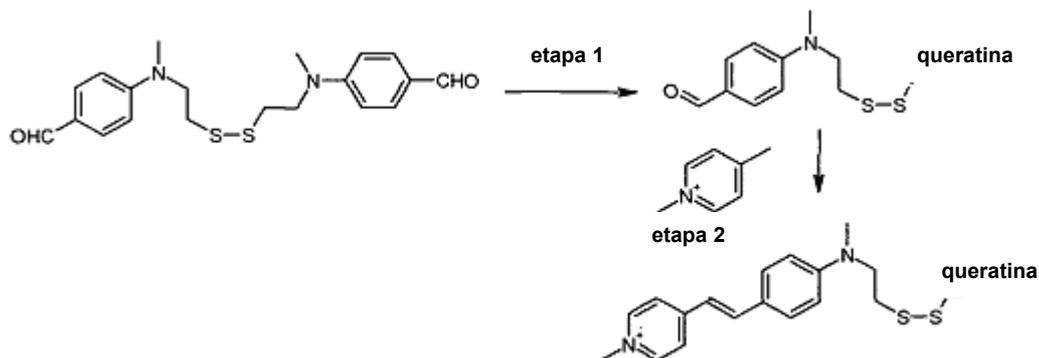
15 Por ejemplo, el procedimiento de tinción puede consistir:

- i) en una primera etapa, en aplicar una composición cosmética que contiene un compuesto disulfuro dialdehído aromático perteneciente a las fórmulas generales (I) y (I₁), de la siguiente estructura:



20 eventualmente en añadir un agente fijador, tal como un agente oxidante, para mejorar la fijación del precursor disulfuro a las fibras queratínicas que han sido eventualmente reducidas con anterioridad; y luego

- 25 ii) en aplicar una composición que incluye un precursor que contiene metileno activado perteneciente a las fórmulas (II) y (II₂), tal como 1,4-dimetilpiridinio. Este procedimiento puede ser representado esquemáticamente como sigue:



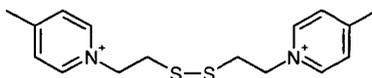
30 Durante la primera etapa, se aplica la composición cosmética que contiene el precursor incoloro perteneciente a las fórmulas (I) y (I₁) a las fibras queratínicas, que están ventajosamente prereducidas, y durante la etapa 2 se aplica la composición cosmética que contiene el precursor incoloro perteneciente a las fórmulas (II) y (II₂) a las fibras queratínicas.

35 Otra realización particular se relaciona con un procedimiento de tinción que consiste en aplicar a las fibras queratínicas, que han sido eventualmente reducidas con anterioridad, un precursor disulfuro heterocíclico incoloro que contiene metileno activado de fórmula (I) con un precursor basado en aldehído incoloro de fórmula (II).

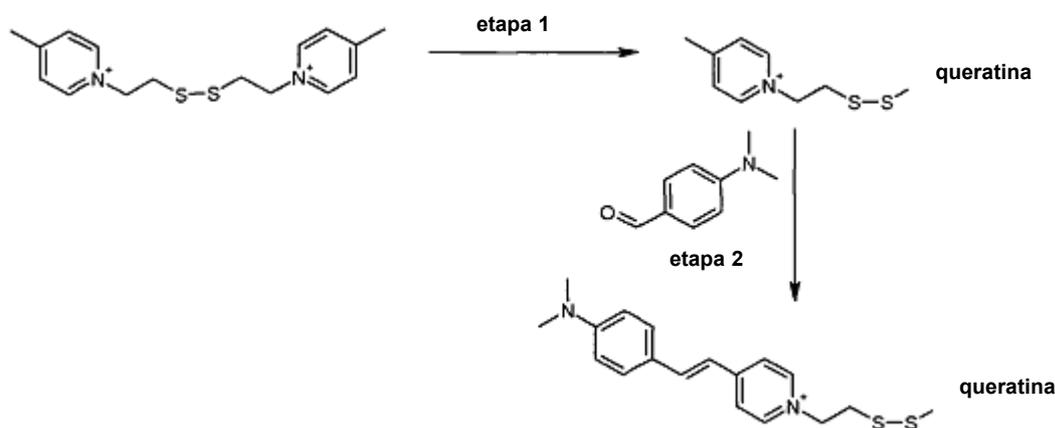
40 Por ejemplo, el procedimiento de tinción puede consistir:

- i) en una primera etapa, en aplicar una composición cosmética que incluye un compuesto disulfuro de bispiridinio que contiene metileno activado perteneciente a las fórmulas generales (I) y (I₂) de la siguiente

fórmula:



- 5 eventualmente en añadir un agente fijador, tal como un agente oxidante, para mejorar la fijación del precursor disulfuro a las fibras queratínicas, que han sido eventualmente reducidas con anterioridad; y luego
- 10 ii) en aplicar una composición que incluye un precursor que contiene una función aldehído perteneciente a las fórmulas (II) y (II₁), tal como 4-(N,N-dimetilamino)benzaldehído. Este procedimiento puede ser representado esquemáticamente como sigue:



- 15 Durante la primera etapa, se aplica la composición cosmética que contiene el precursor incoloro perteneciente a las fórmulas (I) y (I₂) a las fibras queratínicas, que están ventajosamente prerreducidas, y durante la etapa 2 se aplica la composición cosmética que contiene el precursor incoloro perteneciente a las fórmulas (II) y (II₁) a las fibras queratínicas.

- 20 Según una realización particular en el procedimiento de la invención, se puede aplicar un agente reductor a las fibras queratínicas como pretratamiento antes de la aplicación del precursor de colorante de fórmula (I). Este agente reductor puede ser seleccionado entre tioles, por ejemplo cisteína, homocisteína, ácido tioláctico y sales de estos tioles, fosfinas, bisulfito, sulfitos, ácido tioglicólico y también sus ésteres, especialmente el monotioglicolato de glicerilo, y tioglicerol. Este agente reductor puede ser también seleccionado entre borohidruros y sus derivados, por
- 25 ejemplo sales de borohidruro, de cianoborohidruro, de triacetoxiborohidruro o de trimetoxiborohidruro: sales de sodio, litio, potasio, calcio o amonio cuaternario (tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-butilamonio o benciltrietilamonio); y catecolborano.

- 30 Este pretratamiento puede ser de corta duración, especialmente de 1 segundo a 30 minutos y preferiblemente de 1 minuto a 15 minutos, con un agente reductor como se ha mencionado previamente.

Según una variante, se añade el agente reductor a la composición de tinción que contiene al menos el precursor incoloro de fórmula (I) en el momento de su uso.

- 35 Según otra variante, se aplica el agente reductor como un postratamiento, después de aplicar la composición de tinción que contiene al menos el precursor incoloro de fórmula (I). La duración del postratamiento con el agente reductor puede ser corta, por ejemplo de 0,1 segundo a 30 minutos y preferiblemente de 1 minuto a 15 minutos, con un agente reductor como se ha descrito previamente. Según una realización particular, el agente reductor es un agente de tipo tiol o borohidruro como se ha descrito previamente.

- 40 Cuando el precursor de colorante de fórmula (I) para el cual x e y son 1 contiene un grupo protector Y para la función tiol, el procedimiento de la invención puede ir precedido de una etapa de desprotección para restaurar *in-situ* la función SH.

- 45 A modo de ejemplo, es posible desproteger la función S-Y de los colorantes de la invención donde Y es un grupo protector ajustando el pH como sigue:

Y: grupo protector	Desprotección
Alquilcarbonilo,	pH>9
Arilcarbonilo,	pH>9
Alcoxicarbonilo,	pH>9
Ariloxicarbonilo,	pH>9
Arilalcoxicarbonilo,	pH>9
(Di)(alquil)aminocarbonilo,	pH>9
(Alquil)arilaminocarbonilo	pH>9
Arilo eventualmente sustituido, tal como fenilo,	pH>9
Heteroarilo monocíclico de 5, 6 ó 7 miembros, tal como oxazolio,	pH>9
Heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros, tal como benzoimidazolio o benzoxazolio,	pH>9

También se puede realizar la etapa de desprotección durante una etapa de pretratamiento del cabello, por ejemplo el pretratamiento reductor del cabello.

- 5 Una realización particular de la invención se relaciona con un procedimiento en el que se puede aplicar el precursor tiol o con tiol protegido incoloro de fórmula (I) directamente al cabello sin agentes reductores, libre de agentes reductores de pretratamiento o postratamiento.

10 Se puede combinar eventualmente un tratamiento con un agente oxidante. Una realización particular de la invención se relaciona con el procedimiento de tinción de las fibras queratínicas según la invención sin el uso de agente oxidante. Se puede usar cualquier tipo de agente oxidante convencional en este campo. Así, éste puede ser seleccionado entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como los perboratos y persulfatos y también enzimas, entre las cuales se pueden mencionar las peroxidases, las oxidorreductasas de 2 electrones tales como las uricasas y las oxigenasas de 4 electrones tales como las lacasas.

15 El uso del peróxido de hidrógeno resulta particularmente preferido. El tiempo de reposo del agente oxidante puede ser de entre 1 segundo y 10 minutos.

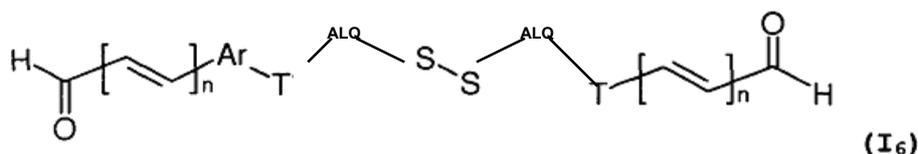
20 La composición de tinción según la invención es generalmente aplicada a temperatura ambiente. Sin embargo, puede ser aplicada a temperaturas de 20 a 180°C.

Como se ha indicado previamente, otro objeto de la invención es el precursor de colorante disulfuro incoloro de fórmula (I₁) o (I₂), o un precursor de colorante tiol o con tiol protegido incoloro de fórmula (I₃), (I₄) o (I₅), a excepción de los compuestos (i) a (xxxiv) como se ha definido previamente.

25 Según una variante preferida de la invención, en los precursores de fórmula (I) para los cuales x=y=1, el radical Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado entre alquil(C₁-C₆)carbonilo, particularmente acetilo, arilcarbonilo eventualmente sustituido, isotiourea o isotiouronio; el grupo es particularmente un grupo C(NH₂)=NH o -C(=N⁺H₂)NH₂; y SO₃⁻.

30 Una realización particular de la invención se relaciona con los fórmula (I₁) para los cuales Ar representa un grupo fenileno.

Más particularmente, estos precursores de colorantes son de fórmula (I₆):



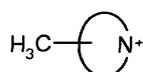
35

en cuya fórmula (I₆):

- Ar representa un grupo fenileno, tal como: 1,4 ó 1,2-fenileno;
- T representa un grupo amino NR o un grupo amido -NR-C(O)- o -C(O)-NR-, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);
- ALQ representa una cadena de alquileo C₁-C₁₀ divalente, eventualmente interrumpida con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos seleccionados entre: -N(R₃)-; -N'(R₁)(R₄)-, An⁻ y -CO-, y siendo seleccionados R_a y R_b, que pueden ser idénticos o diferentes, entre un hidrógeno y un radical alquilo (C₁-C₄), y representando An⁻ un contraión aniónico, o ii) con un heterociclo catiónico o heteroarilo catiónico Het⁺, An⁻, representando An⁻ un contraión aniónico y representando Het⁺ un heterociclo de 5 a 10 miembros saturado o insaturado o un heteroarilo de 5 a 10 miembros, tal como imidazolio, piperazinio o piperidinio, representando An⁻ un contraión aniónico, y
- n es 0.

Una realización particular de la invención se relaciona también con los precursores de fórmula (I₂) para los cuales L representa una cadena de alquileo C₁-C₁₀, particularmente etileno, eventualmente interrumpida con un grupo sulfonamida.

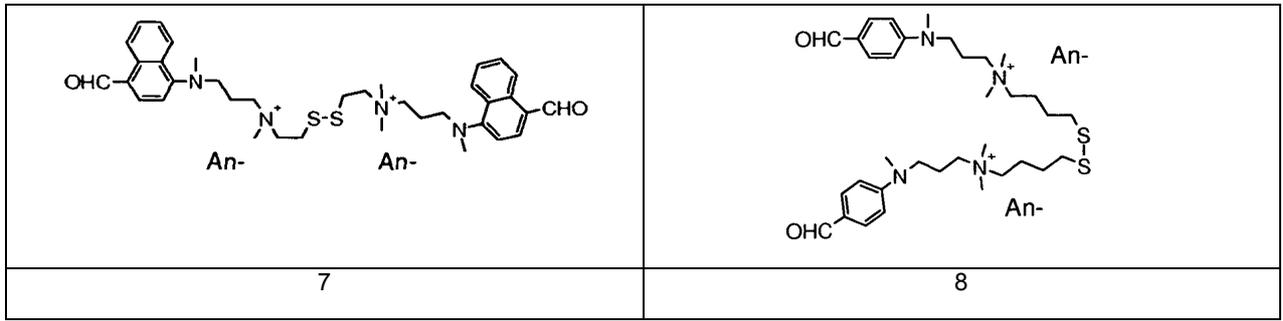
Más particularmente, los compuestos de fórmula (I₂) contienen un grupo portador de un metileno activado



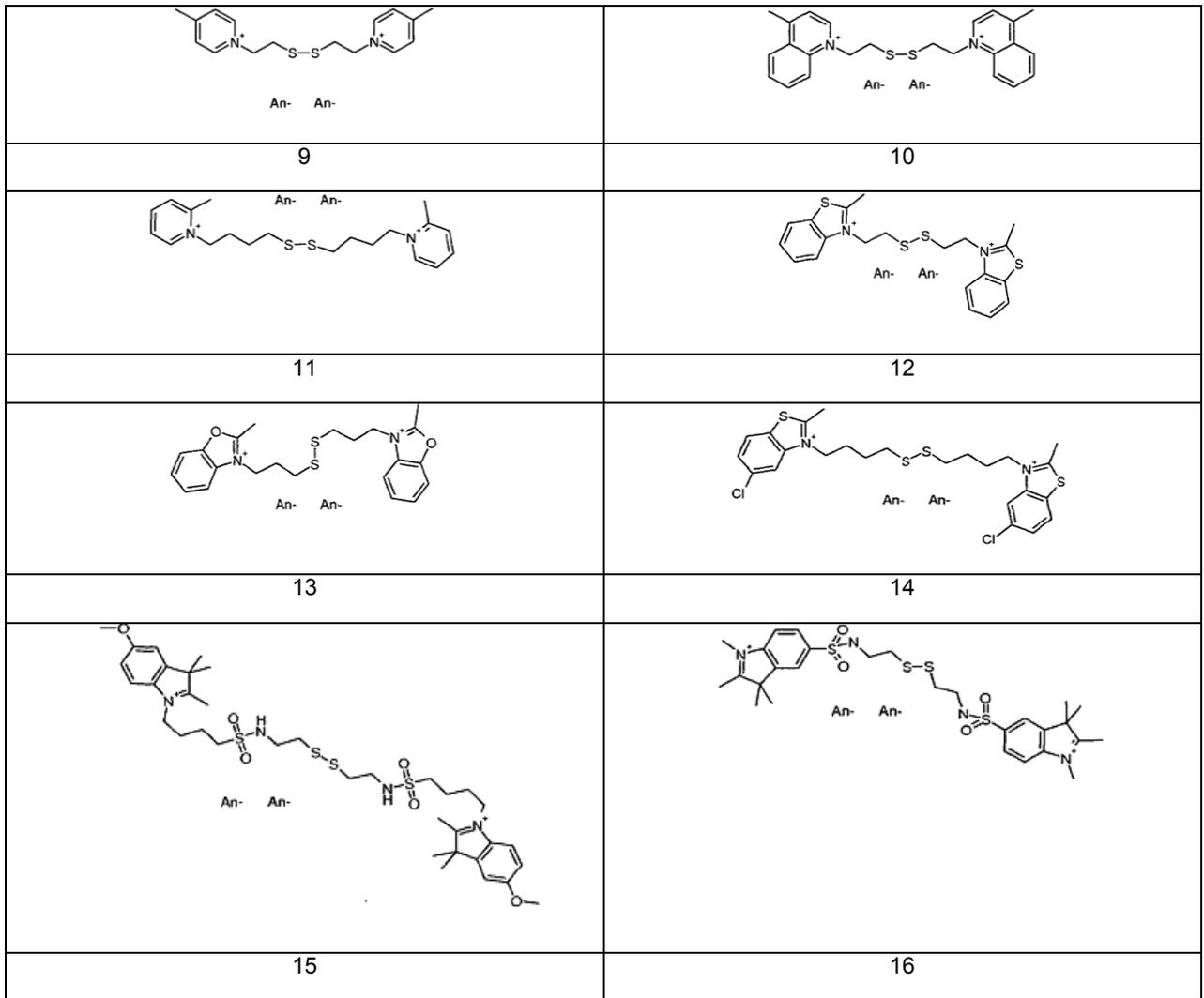
que representa un grupo heteroarilo catiónico seleccionado entre piridinio, particularmente 2- o 4-piridinio, benzoxazolio, bencimidazolio, benzotiazolio, tiazolio, indolinio, indolilo y quinolinio, particularmente 2- o 4-quinolinio.

Como ejemplos que pueden mencionarse, se incluyen los precursores de fórmula (I) , (I₁) o (I₆) siguiente:

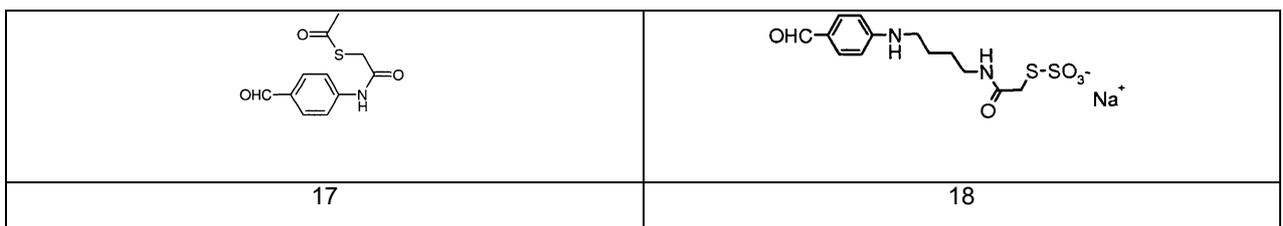
1	2
3	4
5	6

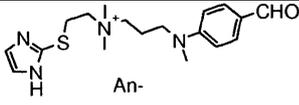
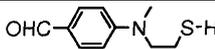
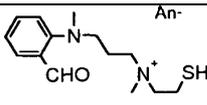
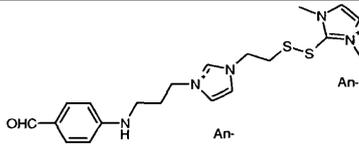
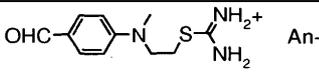
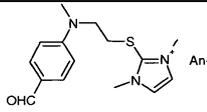


Como ejemplos que pueden mencionarse, se incluyen los precursores de fórmula (I) o (I₂) siguientes:

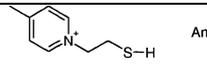
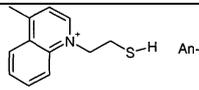
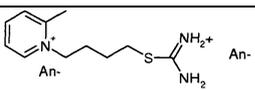
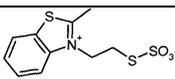
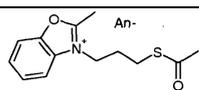
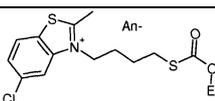
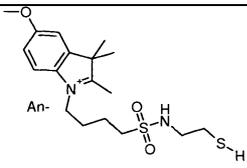
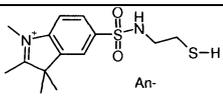


5 Como ejemplos que pueden mencionarse, se incluyen los precursores de fórmula (I₃) o (I₄) siguientes:



	
19	20
	
21	22
	
23	24

Como ejemplos que pueden mencionarse, se incluyen los precursores de fórmula (I₅) siguientes:

	
25	26
	
27	28
	
29	30
	
31	32

5 Representando An⁻ un contraión aniónico.

Como ejemplos que pueden mencionarse, se incluyen los precursores de fórmula (II) que contienen un grupo electrofílico siguientes:

- 10 Vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído), isovainillina (3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído), 3,4-dihidroxi-benzaldehído, 4-hidroxi-benzaldehído, 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 4-dimetilaminobenzaldehído, 4-metil-5-imidazolcarboxaldehído, 4-dimetilaminocinamalaldehído, 4-hidroxi-2-metoxibenzaldehído, 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldehído, 4-dimetilamino-2-metoxibenzaldehído, 2-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxi-1-naftaldehído, 4-metoxi-1-naftaldehído, 4-dimetilamino-1-naftaldehído, 4'-hidroxibifenil-1-carboxaldehído, 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 2,4-dihidroxi-benzaldehído, 3,4-dihidroxi-benzaldehído, 2,5-dihidroxi-benzaldehído, 2,3,4-trihidroxi-benzaldehído, 3,4,5-trihidroxi-benzaldehído, 2,4,6-trihidroxi-benzaldehído, 2,4-dimetoxibenzaldehído, 2,3-

dimetoxibenzaldehído, 2,5-dimetoxibenzaldehído, 3,5-dimetoxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, indol-3-carboxaldehído, benceno-1,4-dicarboxaldehído, 4-etoxibenzaldehído, 2-metil-1,4-naftoquinona, 4-carboxibenzaldehído, 4-hidroxi-3-metoxicinamalaldehído, 3,5-dimetoxi-4-hidroxicinamalaldehído, 3-metoxi-4-(1-pirrolidinil)benzalaldehído, 4-dimetilamino-3-metoxibenzaldehído, 1,2-ftalaldehído, pirrol-2-aldehído, tiofen-2-aldehído, tiofen-3-aldehído, cromono-3-carboxaldehído, 6-metil-4-oxo-1(4H)-benzopiran-3-carboxaldehído, N-metilpirrol-2-aldehído, 5-metilfurfural, 6-hidroxicromeno-3-carboxaldehído, 6-metilindol-3-carboxaldehído, 4-dibutilaminobenzaldehído, N-etilcarbazol-3-aldehído, 4-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído, 3,4-dimetoxi-5-hidroxibenzaldehído, 5-[4-(dimetilamino)fenil]-2,4-pentadienal, 2,3-tiofenocarboxaldehído, 2,5-tiofenodicarboxaldehído, 2-metoxi-1-naftaldehído y 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído.

Estos compuestos reaccionan con los compuestos de fórmula (I₂) o (I₅).

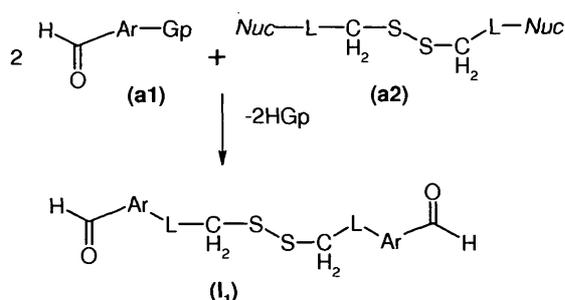
Como ejemplos que pueden mencionarse, se incluyen los precursores de fórmula (II) que contienen un grupo nucleofílico siguientes:

Sales de 1,4-dimetilquinolinio, 1,2-dimetilquinolinio, 1,4-dimetilpiridinio, 1,2-dimetilpiridinio, 2,4,6-trimetilpirilio, 2-metil-1-etilquinolinio, 2,3-dimetilisoquinolinio, 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio, 2,3-dimetilbenzotiazolio, 3-bencil-2-benzotiazolio, 2-metil-3-propilbenzotiazolio, 2,4-dimetil-3-etiltiazolio, 3-(2-carboxietil)-2,5-dimetilbenzotiazolio, 1,2,3-trimetilbencimidazolio, 5,6-dicloro-1,3-dietil-2-metilbencimidazolio, 3-etil-2-metilbenzotiazolio, 5-cloro-3-etil-2-metilbenzotiazolio, 3-etil-2-metilbenzoxazolio, rodanina, hidróxido de 2-metil-3-(3-sulfopropil)benzotiazolio (sal interna), hidróxido de 4-metil-1-(3-sulfopropil)piridinio (sal interna), hidróxido de 4-metil-1-(3-sulfopropil)quinolinio (sal interna) e hidróxido de 5-metoxi-2-metil-3-(3-sulfopropil)benzotiazolio (sal interna).

Estos compuestos reaccionan con los compuestos de fórmula (I₁), (I₃), (I₄) o (I₆).

Se pueden obtener los compuestos de fórmula (I₁) especialmente mediante procedimientos de preparación similares descritos, por ejemplo, en los documentos Justus Liebigs Annalen der Chemie (1978), (7), 1123-8; ibídem (1974), (5), 734-40; Chemical Communications (Cambridge) (1996), (10), 1193-1194; o Organic Letters (2000), 2(26), 4141-4144.

Según una primera realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos de fórmula (I₁) utilizados en la invención consiste en realizar la siguiente etapa:



representando Gp un grupo saliente, tal como un haluro, por ejemplo bromuro o cloruro, un mesilato o un tosilato, siendo L y Ar como se ha definido previamente y representando Nuc un grupo de tipo amina primaria o secundaria o de tipo alcohol.

Según este procedimiento, se realiza una etapa de sustitución nucleofílica (S_NAr) de un arilaldehído (a1) con un compuesto (a2) de un modo conocido por los expertos en la técnica.

Ciertos reactivos de tipo (a1) son reactivos comerciales. Como guía, se pueden mencionar el 4-fluorobenzaldehído, el isonicotinaldehído y el ácido 6-fluoronicotínico.

Ciertos reactivos de tipo (a2) son reactivos comerciales. Como guía, se pueden mencionar la cisteamina, la N,N'-dimetilcisteamina y la N,N,N',N'-tetrametilcistina.

Esta reacción tiene normalmente lugar a una temperatura de entre 20°C y 120°C y preferiblemente de entre 50°C y 100°C, en presencia de un solvente adecuado, entre los cuales se pueden mencionar el agua, los alcoholes, especialmente los alcoholes alifáticos de hasta 4 átomos de carbono, la dimetilformamida o la N-metilpirrolidinona.

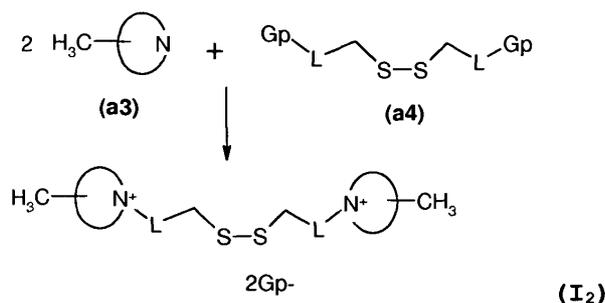
Se puede aislar el producto por las técnicas conocidas por los expertos en este campo (precipitación, evaporación,

cromatografía, etc.).

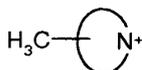
Se puede hacer referencia al libro *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures*, J. March, 4ª edición, John Wiley & Sons, 1992, para más detalles en cuanto a las condiciones operativas utilizadas para el procedimiento antes mencionado.

Se pueden obtener especialmente los compuestos de fórmula (I₂) por procedimientos de preparación similares a los descritos, por ejemplo, en los documentos *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*, Sección A: *ibidem* (2002), 377, 137-140; *Journal of the American Chemical Society* (2004), 126(10), 3026-3027; y *Chemistry Letters* (2006), 35(8), 870-871.

El procedimiento para sintetizar los compuestos de fórmula (I₂) consiste en realizar la siguiente etapa:



representando Gp un grupo saliente, tal como un haluro, por ejemplo bromuro o cloruro, un mesilato o un tosilato. L, Ar y



son como se ha definido previamente y Nuc representa un grupo de tipo amina primaria o secundaria o de tipo alcohol.

Según este procedimiento, se realiza una etapa de cuaternización de un heterociclo (a3) con un compuesto disulfuro (a4) de un modo conocido por los expertos en la técnica.

Ciertos reactivos del tipo (a3) son reactivos comerciales. Como guía, se pueden mencionar sales de 4-metilquinolina, 2-metilquinolina, 4-metilpiridina, 2-metilpiridina, 2-metilquinolina, 3-metilisoquinolina, 2,3,3-tetrametil-3H-indol, 2-metilbenzotiazol, 2,4-dimetiltiazol, 2,5-dimetilbenzotiazol, 1,2-dimetilbencimidazol, 5,6-dicloro-1-etil-2-metilbencimidazol, 5-cloro-2-metilbenzotiazol y 2-metilbenzoxazol, rodanina y 5-metoxi-2-metilbenzotiazol.

Se puede aislar el producto por técnicas conocidas por los expertos en este campo (precipitación, evaporación, cromatografía, etc.).

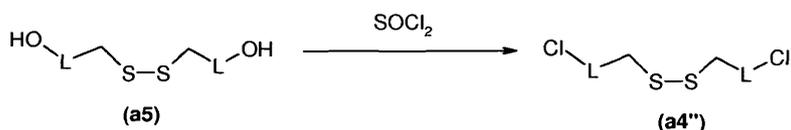
Normalmente, esta reacción tiene lugar a una temperatura de entre 20°C y 120°C y preferiblemente de entre 50°C y 100°C, en presencia de un solvente adecuado, entre los cuales se pueden mencionar el agua, los alcoholes, especialmente los alcoholes alifáticos de hasta 4 átomos de carbono, la N,N-dimetilformamida o la N-metilpirrolidinona.

Se pueden sincronizar los compuestos disulfuro (a4) por los métodos conocidos por los expertos en la técnica. Según una primera realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos disulfuro (a4) puede consistir en realizar una etapa de halogenación de un compuesto diol (a5) con reactivos conocidos por los expertos en la técnica, como sigue:



siendo L como se ha definido previamente y representando Hal un haluro, por ejemplo bromuro o cloruro.

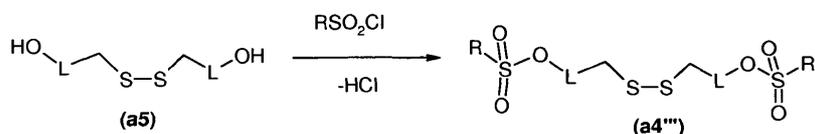
Los reactivos halogenantes pueden ser seleccionados entre cloruro de tionilo (SOCl_2) y tricloruro de fósforo (PCl_3) como se indica a continuación:



5 Normalmente, esta reacción tiene lugar a una temperatura de entre 20°C y 120°C y preferiblemente de entre 50°C y 100°C , en presencia de un solvente adecuado, entre los cuales se pueden mencionar el agua, los alcoholes, especialmente los alcoholes alifáticos de hasta 4 átomos de carbono, la dimetilformamida o la N-metilpirrolidiona.

10 Los productos pueden ser aislados por técnicas conocidas por los expertos en este campo (precipitación, evaporación, cromatografía, etc.).

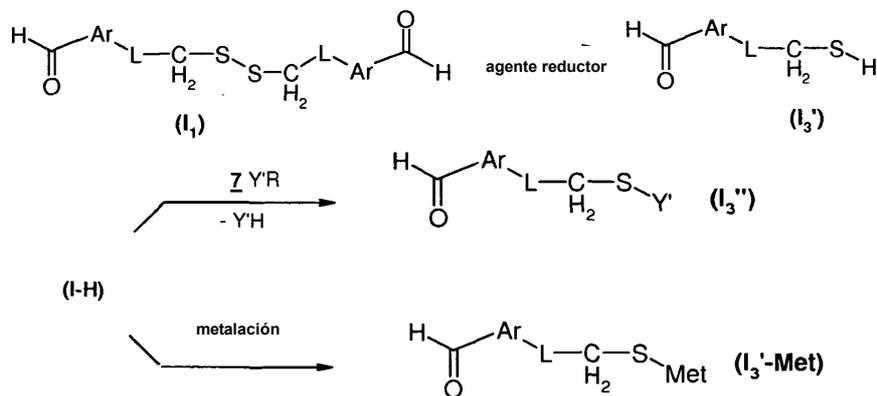
Según otra variante, el procedimiento para sintetizar los compuestos disulfuro (a4) puede consistir en realizar una etapa de mesilación o tosilación de un compuesto diol (a5) con reactivos conocidos por los expertos en la técnica, como sigue:



20 representando R un radical alquilo o arilo, tal como metilo o 4-metilfenilo, y siendo L tal como se ha definido previamente.

Se pueden sintetizar los compuestos con tiol protegido de las fórmulas (I₃) y (I₄) para los cuales x e y son 1 en dos etapas. La primera etapa consiste en preparar el colorante con tiol no protegido (I₃') según los métodos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo "Thiols and Organic Sulfides", "Thiocyanates and Isothiocyanates, Organic", Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. La segunda etapa consiste en proteger la función tiol según los métodos estándar conocidos por los expertos en la técnica para obtener los colorantes con tiol protegido de fórmula (I₃'). Como ejemplo para proteger la función tiol -SH del colorante tiol, es posible usar los métodos de los libros "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, publicado por John Wiley & Sons, NY, 1981, pp. 193-217; y "Protective Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª edición, 2005, capítulo 5. Se puede ilustrar este método mediante el método consistente en i) generar los colorantes tiol de fórmula (I₃') por reducción de un colorante que contiene dos cromóforos, portador de una función disulfuro -S-S-, tal como (I₁), y ii) proteger según los métodos estándar dicha función tiol de (I₃') con el reactivo Y'R para ganar acceso a los colorantes con tiol protegido de fórmula (I₃'). El compuesto tiol (I₃') puede también ser metalizado con un metal alcalino o un metal alcalinotérreo Met* para obtener el colorante tiolato de fórmula ((I₃'-Met).

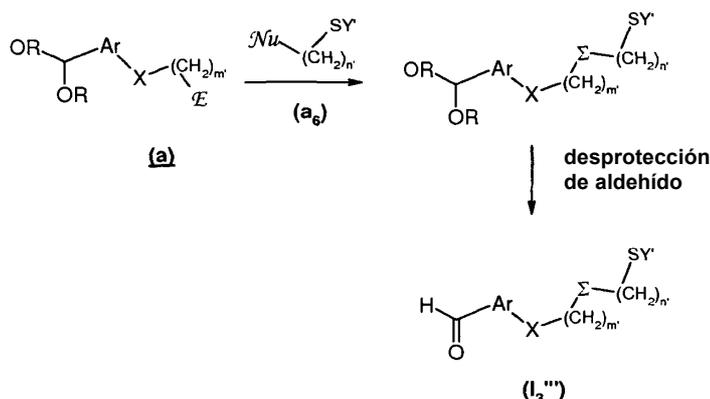
35



representando Y' un grupo protector para una función tiol, representando Met un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, particularmente sodio o potasio, entendiéndose que, cuando el metal es un metal alcalinotérreo, se

pueden combinar 2 cromóforos que contengan una función tiolato $-S^-$ con 1 $Metal^{2+}$, siendo L como se ha definido anteriormente y representando R un grupo saliente nucleófilo, por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro.

5 Según otra posibilidad, un compuesto con tiol protegido (a6) puede reaccionar con un grupo protector Y' como se ha definido previamente preparado según uno de los procedimientos descritos en los libros antes mencionados, cuyo compuesto con tiol protegido tiene al menos una función nucleofílica, con una cantidad suficiente, preferentemente una cantidad equimolar, de un compuesto (a), cuya función aldehído está protegida, y que tiene una función electrofílica, para formar un enlace covalente Σ ; véase a continuación la preparación de colorantes de fórmula (I₃^{'''}):



10 representando Nu un grupo nucleofílico, representando E un grupo electrofílico, siendo Σ el enlace generado tras el ataque del nucleófilo sobre el electrófilo, representando m' y n' un número entero de entre 1 y 6 inclusive, siendo $m'+n'$ de entre 2 y 10, representando R un grupo alquilo C_1-C_2 , y juntos pueden formar un heterociclo de 5 miembros.

15 A modo de ejemplo, los enlaces covalentes o grupo de enlace Σ que pueden generarse son enumerados en la tabla siguiente, a partir de la condensación de electrófilos con nucleófilos:

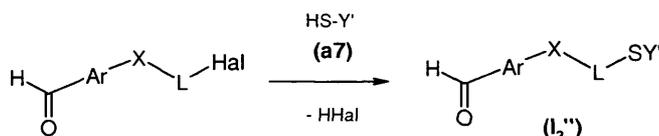
	Electrófilos E	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes Σ
20	Ésteres activados*	Aminas	Carboxamidas
	Azidas de acilo**	Aminas	Carboxamidas
	Haluros de acilo	Aminas	Carboxamidas
	Haluros de acilo	Alcoholes	Ésteres
25	Cianuros de acilo	Alcoholes	Ésteres
	Cianuros de acilo	Aminas	Carboxamidas
	Haluros de alquilo	Aminas	Alquilaminas
	Haluros de alquilo	Ácidos carboxílicos	Ésteres
	Haluros de alquilo	Tioles	Tioésteres
30	Haluros de alquilo	Alcoholes	Éteres
	Ácidos sulfónicos y sus sales	Tioles	Tioéteres
	Ácidos sulfónicos y sus sales	Ácidos carboxílicos	Ésteres
	Ácidos sulfónicos y sus sales	Alcoholes	Éteres
	Anhídridos	Alcoholes	Ésteres
35	Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
	Haluros de arilo	Tioles	Tioéteres
	Haluros de arilo	Aminas	Arilaminas
	Aziridinas	Tioles	Tioéteres
	Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas
40	Ácidos carboxílicos	Alcoholes	Ésteres
	Carbodiimidas	Ácidos carboxílicos	N-acilureas
	Diazoalcanos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
	Epóxidos	Tioles	Tioéteres
	Haloacetamidas	Tioles	Tioéteres
45	Ésteres imídicos	Aminas	Amidinas
	Isocianatos	Aminas	Ureas
	Isocianatos	Alcoholes	Uretanos
	Isotiocianatos	Aminas	Tioureas
	Maleimidas	Tioles	Tioéteres

5	Ésteres sulfónicos Ésteres sulfónicos Ésteres sulfónicos Ésteres sulfónicos Haluros de sulfonilo	Aminas Tioles Ácidos carboxílicos Alcoholes Aminas	Alquilaminas Tioéteres Ésteres Éteres Sulfonamidas
---	--	--	--

*Los ésteres activados de fórmula general -CO-LG, donde LG representa un grupo saliente, tal como oxisuccinimidilo, oxibenzotriazolilo o ariloxi eventualmente sustituido;
** las azidas de acilo pueden reorganizarse para dar isocianatos.

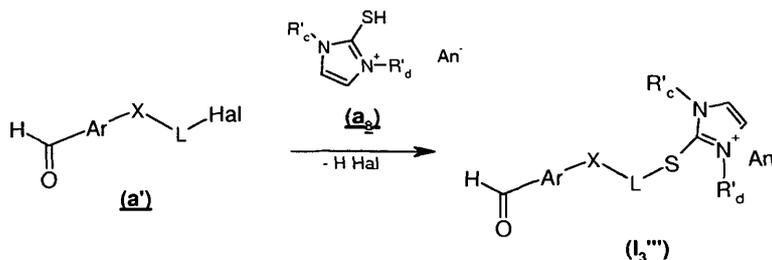
Una variante de este procedimiento es utilizar un cromóforo que contenga una función acrilato electrofílica (-OCO-C=C-) sobre la que se lleva a cabo una reacción de adición que generará un enlace Σ .

15 Es también posible usar un reactivo tior (a7): Y'-SH que tiene un grupo Y' como se ha definido previamente, cuya función nucleofílica SH puede reaccionar con el átomo de carbono del radical L alfa con respecto al átomo de halógeno llevado por un compuesto arilaldehído para dar el colorante con tior protegido de fórmula (I₃''):

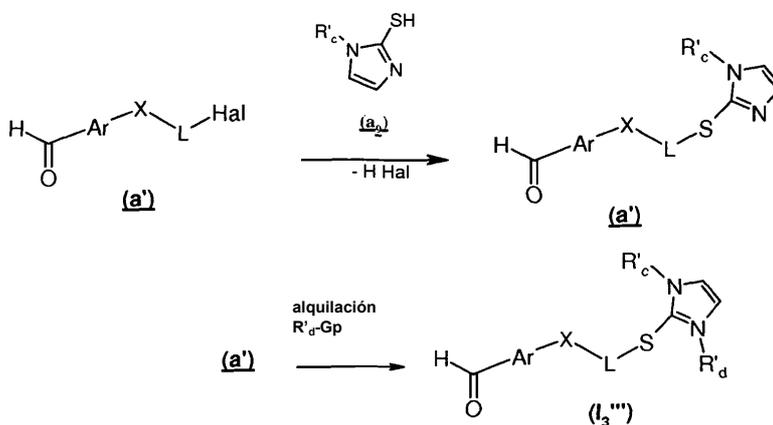


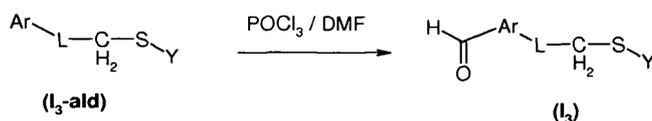
20 representando Hal un átomo de halógeno nucleóforo, tal como bromo, yodo o cloro.

Más particularmente, se puede sustituir un grupo saliente nucleóforo con un grupo tiourea (S=C(NRR)NRR) para generar isotiuronios. Por ejemplo, si el grupo tiourea es un tioimidazolino (a8), para dar el colorante S-protegido con un grupo imidazolio (I₃'''):



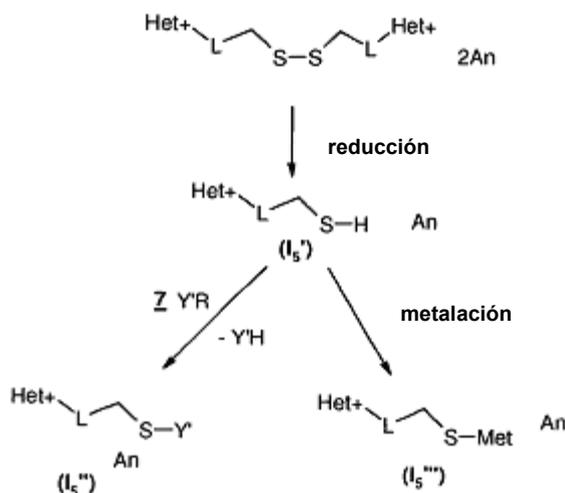
30 Otra variante puede permitir acceder al compuesto (I₃''') a partir de un tioimidazol (a9), seguido de alquilación de dicho tioimidazol usando R'_d-Gp, siendo Gp un grupo saliente tal como cloruro, bromuro o tosilato:





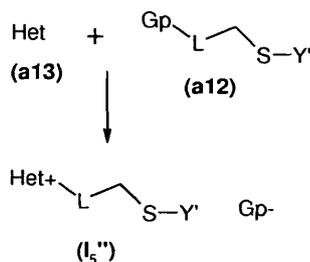
Se pueden obtener los compuestos de las fórmulas (I_{1-ald}) y (I_{3-ald}) por los procedimientos antes descritos y conocidos por los expertos en la técnica.

5 Los compuestos de fórmula (I₅) pueden ser especialmente obtenidos por reducción del grupo disulfuro de los compuestos del tipo (I₂):



10 Estos procedimientos sintéticos han sido descritos anteriormente.

15 Una variante sintética consiste en hacer reaccionar un equivalente de un compuesto que tiene un grupo con tiol protegido y un grupo saliente (a12) con un heterociclo (a13) para obtener los compuestos (I₅''):



20 Según este procedimiento, se realiza una etapa de cuaternización de un heterociclo (a13) con un compuesto con tiol protegido (a12) de un modo conocido por los expertos en la técnica.

Normalmente, esta reacción tiene lugar a una temperatura de entre 20°C y 120°C y preferiblemente de entre 50°C y 100°C, en presencia de un solvente adecuado, entre los que se pueden mencionar el agua, los alcoholes, especialmente los alcoholes alifáticos de hasta 4 átomos de carbono, la dimetilformamida o la N-metilpirrolidina.

25 Se pueden aislar los productos por las técnicas conocidas por los expertos en este campo (precipitación, evaporación, cromatografía, etc.).

30 Ciertos reactivos del tipo (a13) son reactivos comerciales. Como guía, se pueden mencionar sales de 4-metilquinolina, 2-metilquinolina, 4-metilpiridina, 2-metilpiridina, 2-metilquinolina, 3-metilisoquinolina, 2,3,3-tetrametil-3H-indol, 2-metilbenzotiazol, 2,4-dimetiltiazol, 2,5-dimetilbenzotiazol, 1,2-dimetilbencimidazol, 5,6-dicloro-1-etil-2-metilbencimidazol, 5-cloro-2-metilbenzotiazol y 2-metilbenzoxazol, rodanina y 5-metoxi-2-metilbenzotiazol.

Otro objeto de la presente invención es una composición cosmética que contiene al menos un compuesto disulfuro tiol o con tiol protegido de fórmula (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) o (I₅) como se ha definido previamente, siendo dicho compuesto diferente de los compuestos (i) a (xxviii) como se ha definido previamente.

5 Las composiciones cosméticas útiles en la invención generalmente contienen una cantidad de precursor disulfuro tiol o con tiol protegido de fórmula (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) o (I₅) de entre un 0,001% y un 50% en relación al peso total de la composición y preferiblemente de entre un 0,01% y un 5% en relación al peso total de la composición.

10 El medio cosmético adecuado para la tinción, también conocido como soporte de tinción, es un medio cosmético que generalmente contiene agua o una mezcla de agua y de al menos un solvente orgánico. Como ejemplos de solventes orgánicos que pueden mencionarse, se incluyen alcanoles inferiores C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol; polioles y éteres de polioles, por ejemplo 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol y éter monoetilico y éter monometílico de dietilenglicol; y también alcoholes aromáticos, por ejemplo el alcohol bencílico o el fenoxietanol; y sus mezclas.

15 Cuando están presentes, los solventes lo están preferiblemente en proporciones preferiblemente de entre el 1% y el 99% en peso aproximadamente, e incluso más preferentemente de entre el 5% y el 95% en peso aproximadamente, en relación al peso total de la composición de tinción.

20 La composición de tinción puede también contener diversos adyuvantes convencionalmente usados en las composiciones para la tinción del cabello, tales como surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o sus mezclas, espesantes minerales u orgánicos, y en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos, antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes acondicionadores, por ejemplo siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, tales como aminosiliconas, agentes formadores de película, ceramidas, agentes conservantes, opacificantes y polímeros conductores.

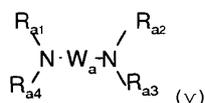
25 Los anteriores adyuvantes están generalmente presentes en una cantidad para cada uno de ellos de entre el 0,01% y el 20% en peso en relación al peso de la composición.

30 No es necesario decir que un experto en la técnica cuidará de seleccionar este o estos eventuales compuestos adicionales de tal forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas a la composición de tinción según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, de forma adversa por la(s) adición(es) contemplada(s).

35 El pH de la composición de tinción es generalmente de entre 3 y 14 aproximadamente, y preferiblemente de entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en la tinción de fibras queratínicas, o alternativamente utilizando sistemas tampón estándar.

40 Entre los agentes acidificantes que pueden mencionarse, están, por ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos, por ejemplo el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico o el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos, por ejemplo el ácido acético, el ácido tartárico, el ácido cítrico y el ácido láctico, y los ácidos sulfónicos.

45 Entre los agentes alcalinizantes que pueden mencionarse, están, por ejemplo, el amoníaco acuoso, los carbonatos de metales alcalinos, las alcanolaminas tales como la monoetanolamina, la dietanolamina y la trietanolamina y también sus derivados, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio y los compuestos de la fórmula (Y) siguiente:



50 en donde W_a es un residuo de propileno eventualmente substituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₄ y R_{a1}, R_{a2}, R_{a3} y R_{a4}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

55 Las composiciones de tinción pueden estar en formas diversas, tal como en forma de un líquido, de una crema o de un gel, o en cualquier otra forma que resulte adecuada para teñir fibras queratínicas, y especialmente el cabello.

60 Es también un objeto de la invención un dispositivo de múltiples compartimentos o "kit" de tinción, en el cual un primer compartimento contiene una composición de tinción que incluye al menos un precursor disulfuro/tiol incoloro de fórmula (I) como se ha definido previamente y un segundo compartimento contiene un precursor incoloro de

fórmula (II) como se ha definido previamente. Eventualmente, el dispositivo también contiene un compartimento que guarda un agente reductor capaz de reducir los puentes disulfuro de las fibras queratínicas y/o capaz de reducir las funciones disulfuro del precursor de colorante (I) portador de un grupo disulfuro cuando $x = 2$ e $y=0$.

5 La invención se relaciona también con un dispositivo de múltiples compartimentos en el cual un primer compartimento contiene un precursor disulfuro/tiol incoloro de fórmula (I) como se ha definido previamente; un segundo compartimento contiene un precursor incoloro de fórmula (II) como se ha definido previamente; un tercer compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro de las materias queratínicas y/o del precursor de colorante (I) portador de un grupo disulfuro cuando $x = 2$ e $y=0$; y un cuarto compartimento contiene un agente oxidante.

Alternativamente, el dispositivo de tinción contiene un primer compartimento que guarda una composición de tinción que incluye al menos un precursor de colorante (I) portador de un grupo con tiol protegido, donde $x = 1$ e $y=1$, un segundo compartimento que guarda un precursor incoloro de fórmula (II) como se ha definido previamente; un tercer compartimento que guarda un agente capaz de desproteger el tiol protegido de fórmula (I) para liberar el tiol, y eventualmente un cuarto compartimento que guarda un agente oxidante.

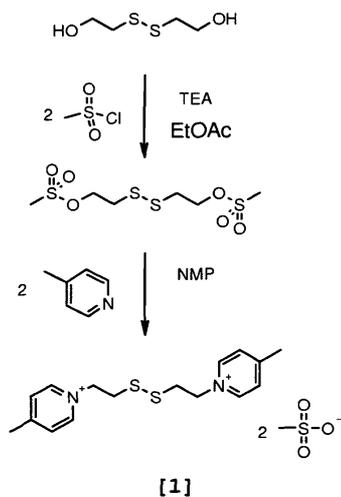
Cada uno de los dispositivos antes mencionados puede ir equipado con un medio para aplicar la mezcla deseada al cabello, por ejemplo los dispositivos descritos en la patente FR 2.586.913.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin, no obstante, ser limitantes en cuanto a naturaleza. Se caracterizaron por completo los colorantes de los ejemplos que se dan a continuación por los métodos espectroscópicos y espectrométricos estándar.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin, no obstante, limitar su alcance.

EJEMPLO DE SÍNTESIS

Ejemplo 1: Síntesis de dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-metilpiridinio)



Procedimiento

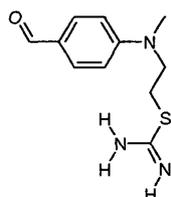
35 Etapa 1: Síntesis de dimetanosulfonato de disulfanodiildietano-2,1-diilo:

Se diluyen 10 g de 2,2'-ditiodietanol y 14,44 g de trietilamina (TEA) en 100 mL de acetato de etilo (EtOAc). A 0°C, se añaden 16,35 g de cloruro de metanosulfonilo diluidos en 35 mL de EtOAc gota a gota al medio de reacción con rápida agitación. Se introducen 7,22 g de TEA y se continúa agitando a temperatura ambiente durante 4 horas 30 minutos. Se añaden 8,2 g de cloruro de metanosulfonilo gota a gota a 15°C y se continúa agitando a temperatura ambiente durante 17 horas. Se separa el precipitado por filtración y se lava con tres veces 50 mL de EtOAc. Se extraen las fases orgánicas con 100 mL de agua helada, 100 mL de agua, tres veces 50 mL de una solución saturada de hidrógeno carbonato de sodio (NaHCO₃) y dos veces 20 mL de una solución saturada de cloruro de sodio (NaCl) y se secan después sobre sulfato de sodio (Na₂SO₄) anhidro. Se evapora el EtOAc y se recogen 17,49 g de un aceite amarillo claro y se guardan a -25°C. Los análisis indican que el producto guarda conformidad y es puro.

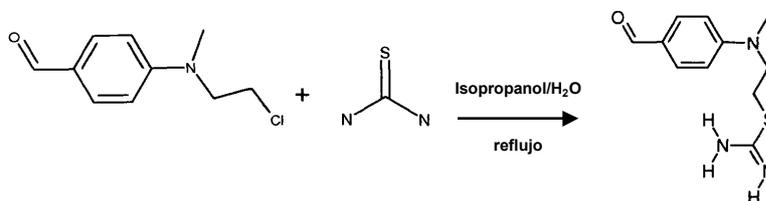
Etapa 2: Síntesis de dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-metilpiridinio)

5 Se diluyen 3,51 g de 4-picolina y 5 g de dimetanosulfonato de disulfanodiildietano-2,1-diil en 5 mL de N-metilpirrolidinona (NMP) y se calienta luego a 80°C con agitación durante 2 horas. Se continúa agitando a temperatura ambiente durante 17 horas. Se completa el medio de reacción con 50 mL de acetato de etilo y se filtra después, se lava con tres veces 100 mL de EtOAC y se seca a vacío sobre P₂O₅. Se recogen 7,29 g de polvo marrón. Los análisis indican que el producto guarda conformidad y es puro.

10 **Ejemplo 2:** Síntesis de imidotiocarbamato de 2-[(4-formilfenil)(metil)amino]etilo



Esquema de reacción



15

Procedimiento

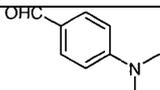
20 En un matraz de reacción de tres bocas, se introdujeron 4-[(2-cloroetil)(metil)amino]benzaldehído (2 g –producto comercial), tiourea (770 mg), 2-propanol (12 mL) y agua (0,1 mL). Se sometió la mezcla a reflujo durante 18 h y se dejó enfriar luego hasta la temperatura ambiente. Se añadió etanol (10 mL) y se añadió después la mezcla de reacción a acetona (100 mL). Se recogió el precipitado por filtración y se secó luego a vacío (905 mg). Los análisis indican que el producto guarda conformidad.

25 Análisis de LC-MS: $\lambda_{\text{máx}}$ a 346 nm y m/z de 238.

EJEMPLOS DE TINCIÓN

30 I) Composiciones 1 a 4 que contienen los precursores de colorante de las fórmulas (I) y (II) frente a la comparativa:

Composiciones	1	2	3	4
Agente reductor Dolce vital DV2® - L'Oréal)	10 g			
 INVENCIÓN		0,2 g		
 Yoduro de N-metil-4-picolinio COMPARATIVO			0,4 g	

 4- (N,N-dimetilamino)benzaldehído				1,0 g
Etanol				30 g
Pirrolidina				10 g
Agua desmineralizada cs	100 g	100 g	100 g	100 g

Ejemplo 1 – Tinción de la invención:

5 Se aplicó la composición 1 a un mechón de cabello gris que contenía un 90% de cabellos grises naturales (GN) y cabellos grises permanentados (GP) a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). El tiempo de reposo tras la aplicación es de 15 minutos. Se aclara el mechón con agua. Se aplica entonces la composición 2 a este mechón, la cual contiene el precursor disulfuro incoloro según la invención, con un tiempo de reposo tras la aplicación de 30 minutos. Se aclara entonces el mechón con agua y el agua de aclarado no está coloreada. Se aplica entonces una composición 4 a este mechón, la cual contiene el otro precursor incoloro según la invención. El tiempo de reposo tras la aplicación es de 30 minutos. Se aclara el mechón con agua y se seca luego al aire.

Observamos que los líquidos de tinción y de aclarado no están coloreados.

Ejemplo 2 – Tinción comparativa:

15 Se aplicó la composición 1 a un mechón de cabello gris a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). El tiempo de reposo tras la aplicación es de 15 minutos. Se aclara el mechón con agua. Se aplica entonces la composición 3 a este mechón, la cual contiene el precursor no disulfuro comparativo, con un tiempo de reposo tras la aplicación de 30 minutos. Se aclara entonces el mechón con agua y se aplica luego una composición 4 a este mechón, la contiene el otro precursor incoloro según la invención. El tiempo de reposo tras la aplicación es de 30 minutos. Se aclara el mechón con agua y se seca luego al aire.

Se observa que los líquidos de tinción y de aclarado están coloreados.

25 **Champú**

Se someten los mechones así teñidos a una prueba de estabilidad frente al lavado, que consiste en realizar cinco lavados con champú (con un champú estándar) y en evaluar el color tras estos cinco lavados con champú.

30 Se ve que, para el Ejemplo 1, los líquidos de aclarado no están coloreados. Por otra parte, para el comparativo, los líquidos están siempre coloreados tras el quinto lavado con champú.

Después de la tinción, se mide el color de los mechones con un espectrocolorímetro Minolta CM2600d (componentes especulares incluidos, ángulo de 10°, patrón de iluminación D65) en el sistema CIEL*a*b*. En este sistema, L* representa la intensidad del color, a* indica el eje de color verde/rojo y b* el eje de color azul/amarillo.

35 ΔE representa la variación de color entre un mechón de cabello "antes del champú" y un mechón de cabello teñido "después del champú", y se determina a partir de la fórmula siguiente:

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

40 en donde L*, a* y b* representan los valores medidos sobre el mechón "antes del champú" y L₀*, a₀* y b₀* representan los valores medidos sobre el mechón "después del champú".

45 En la tabla siguiente se dan los resultados colorimétricos obtenidos.

Invención	L*	a*	b*	ΔE
Ejemplo 1: "antes del champú"	51,7	55,5	63,3	

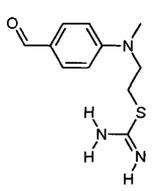
Ejemplo 1: "después del champú"	50,0	58,0	63,9	3,1
Comparativo				
Ejemplo 2: "antes del champú"	55,0	59,9	70,5	
Ejemplo 2: "después del champú"	65,1	43,5	71,3	19,3

Estos resultados muestran que la tinción de la invención (Ejemplo 1) hace posible obtener una mejor tinción en términos de estabilidad del champú en relación a la composición comparativa (Ejemplo 2).

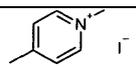
- 5 II) Colorante disulfuro comparativo frente al imidotiocarbamato de 2-[(4-formilfenil)(metil)amino]etilo de la invención con yoduro de N-metilpicolinio

II-1) Invención: Se prepararon las siguientes soluciones:

10 Solución A

<p>Imidotiocarbamato de 2-[(4-formilfenil)(metil)amino]etilo</p> 	0,5 g
Alcohol bencílico	4 g
PEG 6 OE	6 g
Hidroxietilcelulosa	0,7 g
Alquilpoliglucósido en agua (65% de material activo)	4,5 g
Agua desionizada	csp 100 g

Solución B

 <p>Yoduro de N-metilpicolinio</p>	1 g
Alcohol bencílico	4 g
PEG 6 OE	6 g
Hidroxietilcelulosa	0,7 g
Alquilpoliglucósido en agua (65% de material activo)	4,5 g
Agua desionizada	csp 100 g

15

Solución C

Etanol	30 g
Pirrolidina	10 g

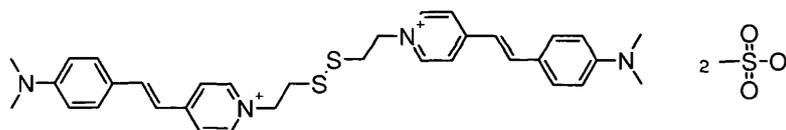
Método de tinción y resultados para la invención

Se aplicó la solución A (5 g) a cabello natural gris en un 90% (0,5 g) durante 30 minutos. Se aclaró el cabello con agua. No hay cambio de color en cuanto al cabello tratado y el agua de aclarado ulterior es totalmente incolora. Se aplicó entonces la solución B (5 g) durante 15 minutos. Se aclaró el cabello de nuevo con agua. Aparece coloración sobre el cabello tratado y el agua ulterior de aclarado es totalmente incolora. Se aplicó la solución C (10 g) al cabello durante 30 minutos. Se aclaró el cabello con agua y el agua aún permanecía incolora. Se lava luego el cabello cinco veces con champú y se seca después. La espuma es incolora. El cabello se tiñó de naranja brillante y era resistente al champú (sin color visible tras 5 lavados con champú).

Se repitió la tinción con cabello castaño oscuro para obtener cabello visiblemente de color más claro sin observar coloración alguna del agua de aclarado. El cabello permanecía visiblemente más claro incluso tras 5 lavados con champú.

II-2) Comparativo

El colorante fluorescente según la técnica anterior es el siguiente:



Se prepararon las siguientes soluciones como comparación:

Solución A'

	0,38 g
Alcohol bencílico	4 g
PEG 6 OE	6 g
Hidroxietilcelulosa	0,7 g
Alquilpoliglucósido en agua (65% de material activo)	4,5 g
Agua desionizada	csp 100 g

Solución B'

	50 mg
Metanol	10 g
Solución de etilsulfato de laurilo (10% en agua a pH 9,5)	6 g

Solución C' (comercial)

Agente reductor (Dolce vital DV2® - tioglicolato de amonio).

Solución D'

Peróxido de hidrógeno (20 vol.).

Método de tinción y resultados comparativos

Método 1

5 Se aplicó la solución A' comparativa (5 g) a cabello natural gris en un 90% (0,5 g) durante 30 minutos. El cabello se tiñó en naranja brillante. Durante el aclarado, el agua se coloreó de naranja. Durante 5 lavados sucesivos con champú, la espuma adoptó un color naranja que se volvió progresivamente más débil con cada lavado con champú.

10 Se aplicó la solución B' (5 g) a cabello natural gris en un 90% (0,5 g) durante 30 minutos. El cabello se tiñó en naranja brillante. Durante el aclarado, el agua se coloreó significativamente de naranja. Durante 5 lavados sucesivos con champú, la espuma adoptó un color naranja que se volvió progresivamente más débil con cada lavado con champú.

Método 2

15 Se aplicó la solución C' (10 g) a cabello natural gris en un 90% (0,5 g) durante 10 minutos. Se aclaró el cabello y se aplicó luego la solución A' (5 g) durante 20 minutos, Se aclaró el cabello (el agua de aclarado estaba coloreada) y se añadió entonces la solución D' (5 g) durante 10 minutos. Al aclarar el cabello, el agua de aclarado estaba ligeramente coloreada. Durante los lavados posteriores con champú, la espuma se volvió progresivamente menos coloreada hasta que, después de 4 lavados con champú, el agua de aclarado ya no estaba coloreada.

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para teñir fibras queratínicas, que consiste en aplicar a dichas fibras, que han sido eventualmente pretratadas con un agente reductor:

i) una composición cosméticamente aceptable que contiene al menos un precursor de colorante tiol/disulfuro incoloro de fórmula (I):



ii) y una composición cosméticamente aceptable que contiene al menos un precursor de colorante incoloro de fórmula (II):



en donde la porción B del precursor de fórmula (II) reacciona químicamente con la porción A del precursor de fórmula (I) para formar un cromóforo coloreado o coloreado y fluorescente B-X'-A; en cuyas fórmulas (I) y (II):

- Y representa 0 ó 1;
- X representa 1 ó 2;
- L representa una cadena basada en hidrocarburo C₁-C₄ divalente eventualmente substituida, eventualmente interrumpida y/o eventualmente acabada en uno u otro de sus extremos i) con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos seleccionados entre: -N(R₁)-; -N⁺(R_a)(R_b)-, An⁻; -O-; -S-; -CO- y -SO-, siendo seleccionados R_a y R_b, que pueden ser idénticos o diferentes, entre un hidrógeno y un radical alquilo (C₁-C), hidroxialquilo (C₁-C₆) o (di)alquil(C₁-C)aminoalquilo (C₁-C₆) y representando An⁻ un contraión aniónico, o ii) con un heterociclo catiónico o heteroarilo catiónico Het⁺, An⁻, siendo An⁻ como se ha definido anteriormente y representando Het⁺ un heterociclo de 5 a 10 miembros saturado o insaturado o un heteroarilo de 5 a 10 miembros;
- A y B, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un cromóforo incoloro;
- X y Z representan una función química capaz de reaccionar entre sí para formar un grupo X';

representando X' una cadena que permite la transferencia de electrones entre el cromóforo A y el cromóforo B;

- Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: N⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁺, o un grupo fosfonio: P⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁺, representando R^α, R^β, R^γ y R^δ, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) y siendo An⁺ un contraión aniónico; o v) un grupo protector para una función tiol;

entendiéndose que, cuando x es 2, entonces y es cero, y, cuando x es 1, entonces y es 1.

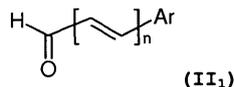
2. El procedimiento de tinción según se reivindica en la reivindicación anterior, en donde los radicales X y Z de los precursores de colorante (I) y (II) representan una función química capaz de reaccionar entre sí para formar un grupo X' seleccionado entre grupos imina, (poli)metino, estirilo, azometino y azo.

3. El procedimiento de tinción según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los precursores (I) y (II) son seleccionados entre:

- el precursor (I) que representa [H₂N-A-L-S]_x-(Y)_y y el precursor de colorante (II) de fórmula B-C(G)-H, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-CH=N-A-, representando G un átomo de oxígeno o de azufre;
- el precursor (I) que representa [H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y y el precursor de colorante (II) de fórmula B-NH₂, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-N=CH-A-, siendo G como se ha definido anteriormente;
- el precursor (I) que representa [H₃C-A-L-S]_x-(Y)_y y el precursor de colorante (II) de fórmula B-C(G')-, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-CH=CH-A-, representando G' un átomo de oxígeno o de azufre o NH;
- el precursor (I) que representa [H-C(G')-A-L-S]_x-(Y)_y y el precursor de colorante (II) de fórmula B-CH₃, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-CH=CH-A-, siendo G' como se ha definido anteriormente;
- el precursor (I) que representa [G''-A-L-S]_x-(Y)_y y el precursor de colorante derivado de nitroso (II) de fórmula B-NO, para obtener el cromóforo B-X'-A-, que representa B-N=A'-, representando A' un

- L es como se ha definido en la reivindicación 1;

ii) y un precursor basado en aldehído incoloro de la fórmula (II₁) siguiente:



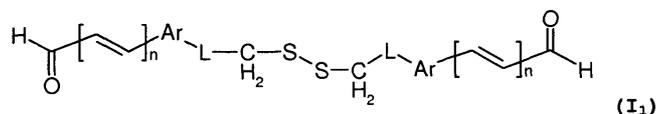
en cuya fórmula (II₁):

- n representa 0 ó 1;
- Ar representa un grupo arilo o heteroarilo eventualmente sustituido con uno o más grupos seleccionados entre:
 - un grupo alquilo C₁-C₄;
 - un grupo hidroxilo;
 - un grupo alcoxi C₁-C₄;
 - un grupo (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - un grupo alcoxycarbonilo (R_aO-C(O)-) en donde R_a representa un radical alquilo C₁-C₄;
 - un grupo alquilcarbonilo (R_aC(O)-O-) en donde R_a representa un radical alquilo C₁-C₄;
 - un grupo amino eventualmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar los dos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 ó 6 miembros sustituido o no sustituido eventualmente portador de otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;
 - un grupo alquilcarbonilamino (R_aC(O)-NR'_a-) en donde R_a representa un radical alquilo C₁-C₄ y R'_a representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
 - un grupo (di)alquilaminocarbonilo ((R_a)₂N-C(O)) en donde los radicales R_a, independientemente uno de otro, y que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
 - un grupo ureido ((R_a)₂N-CO-NR_b-) en donde los radicales R_a y R_b, independientemente unos de otros, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄; y
 - un átomo de halógeno.

6. El procedimiento de tinción según se reivindica en la reivindicación anterior, en donde el precursor de fórmula (I₂) contiene un radical L que representa una cadena de alquileno C₁-C₁₀.

7. El procedimiento de tinción según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que consiste en aplicar a las fibras queratínicas:

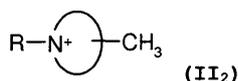
i) un precursor disulfuro incoloro que contiene una función aldehído de fórmula (I₁):



en cuya fórmula (I₁):

- Ar representa un grupo arileno o heteroarileno eventualmente sustituido;
- L es como se ha definido en la reivindicación 1;

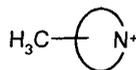
ii) y un precursor incoloro que contiene un metilo activado de la fórmula (II₂) siguiente:



en cuya fórmula (II₂):

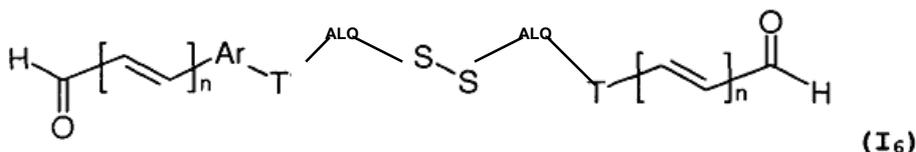
- R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);

■



5 representa un grupo heteroarilo catiónico de 5 a 13 miembros, que puede tener, además del átomo de nitrógeno catiónico, de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre, y que lleva sobre un átomo de carbono un grupo metilo.

10 8. El procedimiento de tinción según se reivindica en la reivindicación anterior, en donde el precursor incoloro que contiene una función aldehído es de la fórmula (I₆):

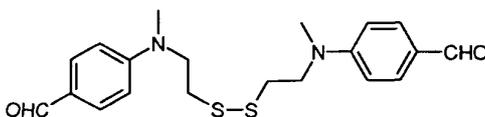


en cuya fórmula (I₆):

- 15
- Ar representa un grupo fenileno;
 - T representa un grupo amino NR o un grupo amido -NR-C(O)- o -C(O)-NR-, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);
 - ALQ representa una cadena de alquileo C₁-C₁₀ divalente, eventualmente interrumpida con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos seleccionados entre: -N(R_a)-; -N⁺(R_a)(R_b)-, An⁻ y -CO-, y siendo seleccionados R_a y R_b, que pueden ser idénticos o diferentes, entre un hidrógeno y un radical alquilo (C₁-C₆), y representando An⁻ un contraión aniónico, o ii) con un heterociclo catiónico o heteroarilo catiónico Het⁺, An⁻, representando An⁻ un contraión aniónico y representando Het⁺ un heterociclo de 5 a 10 miembros saturado o insaturado o un heteroarilo de 5 a 10 miembros, y
 - n es 0.
- 20
- 25

9. El procedimiento de tinción según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1, 7 y 8, que consiste:

30 i) en una primera etapa, en aplicar una composición cosmética que contiene un compuesto disulfuro dialdehído aromático perteneciente a las fórmulas generales (I), (I₁) y (I₆), de la siguiente estructura:

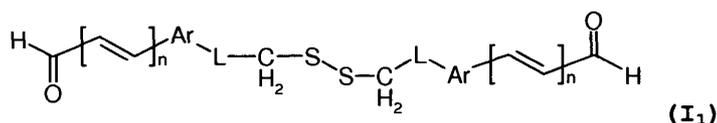


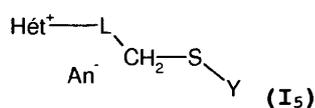
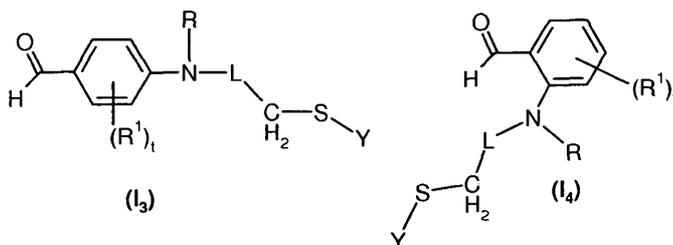
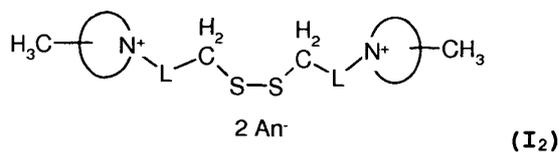
35 eventualmente en añadir un agente fijador, tal como un agente oxidante, para mejorar la fijación del precursor disulfuro a las fibras queratinicas, que han sido eventualmente reducidas con anterioridad, y luego

ii) en aplicar una composición que contiene al menos 1,4-dimetilpiridinio.

40 10. El procedimiento de tinción según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las fibras queratinicas han sido pretratadas con un agente reductor seleccionado entre tioles, homocisteína, ácido tioláctico, sales de estos tioles, fosfinas, bisulfito, sulfitos, ácido tioglicólico y sus ésteres y borohidruros y sus derivados, por ejemplo el catecolborano.

45 11. Un compuesto disulfuro de fórmula (I₁) o (I₂), o compuesto tiol o con tiol protegido de fórmula (I₃), (I₄) o (I₅):





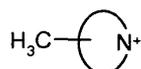
5

y sus sales de ácidos orgánicos o minerales, isómeros ópticos, isómeros geométricos y solvatos, tales como hidratos;
en cuyas fórmulas (I₁) , (I₂) , (I₃) , (I₄) y (I₅) :

10

- Ar representa un grupo arileno o heteroarileno eventualmente sustituido;
- R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);
- Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: N⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁻ o un grupo fosfonio: P⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁻, representando R^α, R^β, R^γ y R^δ, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) y representando An⁻ un contraión aniónico, o v) un grupo protector para una función tiol;
- L es como se ha definido previamente;
- n es 0 ó 1;
-

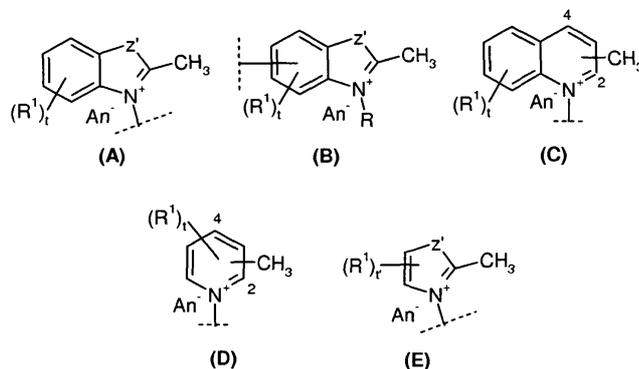
20



25

representa un grupo heteroarilo catiónico de 5 a 13 miembros que puede contener, además del átomo de nitrógeno catiónico, de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre, y que lleva sobre un átomo de carbono un grupo metilo;

■ Het⁺ representa un grupo heteroarileno catiónico que lleva al menos un grupo metilo, seleccionado entre:

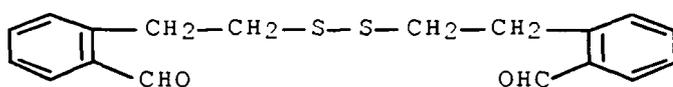


30

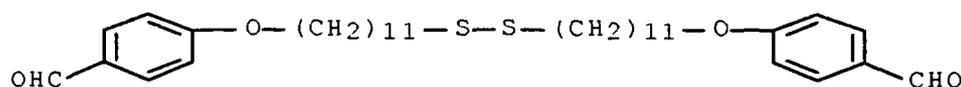
en cuyos radicales (A) a (E):

- el grupo metilo de los grupos Het⁺ (C) y (D) está en posición 2 ó 4;
- R¹ representa un átomo de halógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆), alquiltío (C₁-C₆), (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, polihaloalquilo (C₁-C₆), hidroxilo, polihidroalquilo (C₁-C₆), polihidroalcoxi (C₁-C₆), ciano, R-G-C(G')-, RC(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)- o RR'N-S(O)₂-, representando G o G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR', y representando R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);
- R representa un átomo de hidrógeno o un grupo (polihidroxi)alquilo (C₁-C₄);
- o alternativamente dos grupos contiguos R' forman con los dos átomos de carbono que los llevan un grupo benzo eventualmente sustituido;
- t representa un número entero de entre 0 y 4 inclusive;
- t' representa un número entero de entre 0 y 2 inclusive;
- Z' representa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo metileno -C(R²)(R³)-, representando R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);

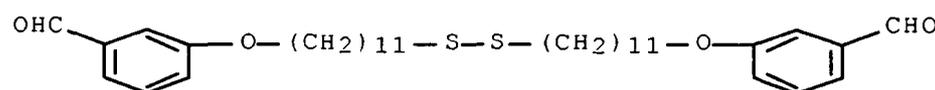
■ An⁻ representa un contraión aniónico; entendiéndose que los compuestos de fórmula (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) o (I₅) no pueden representar los siguientes compuestos (i) a (xxxiv):



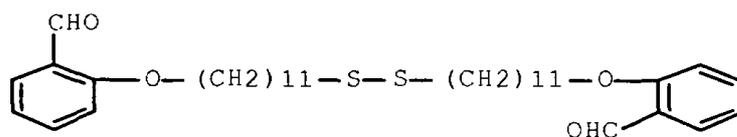
(i);



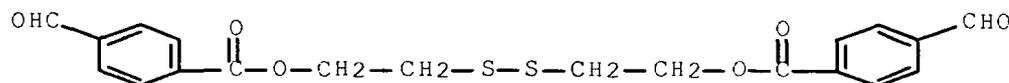
(ii);



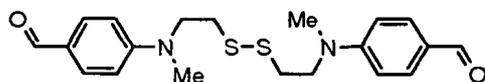
(iii);



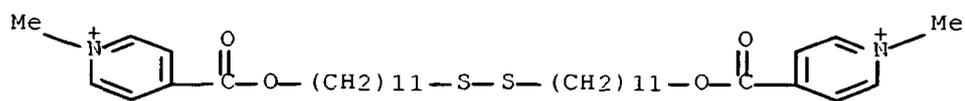
(iv);



(v);

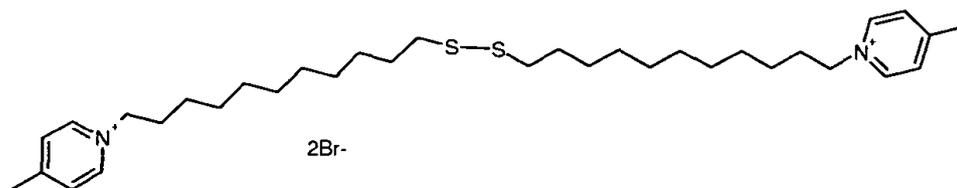


(vi);



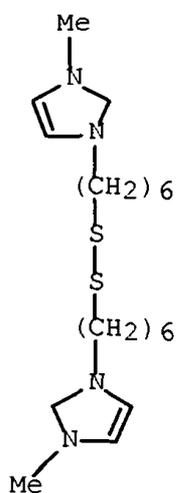
● 2 I⁻

(vii);



2Br⁻

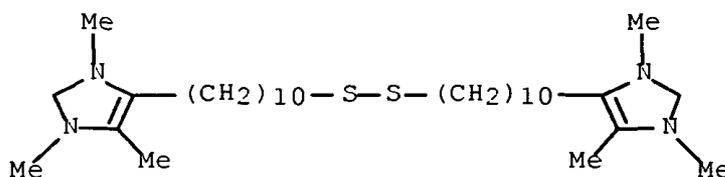
(viii);



● 2 Cl⁻

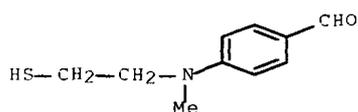
(ix)

5

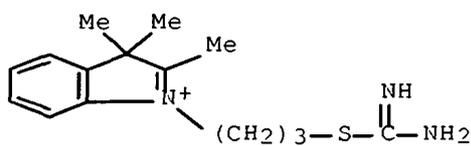


● 2 I⁻

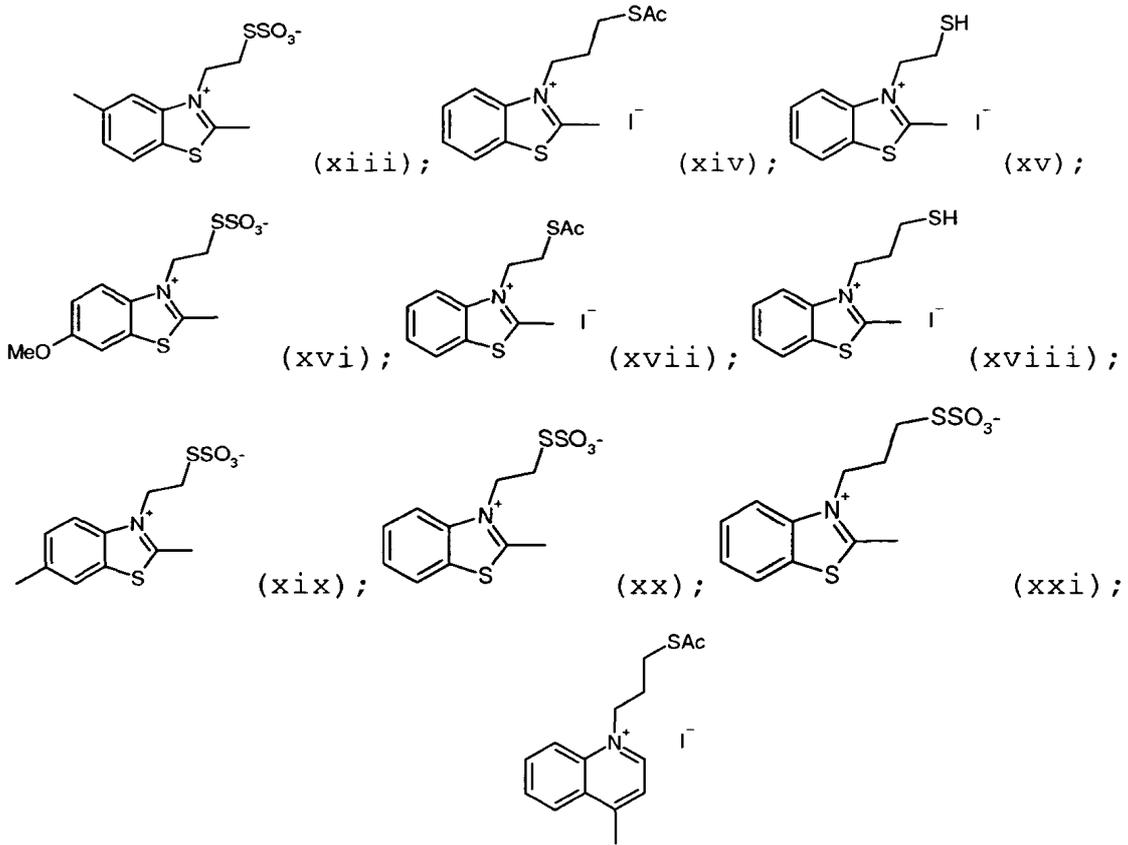
(x);



(xi);



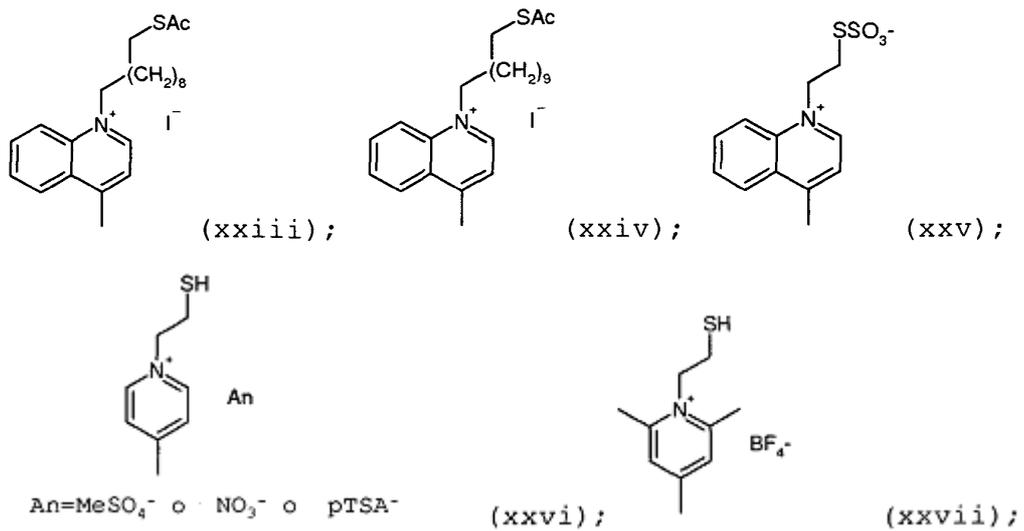
(xii);



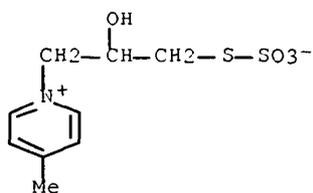
5

10

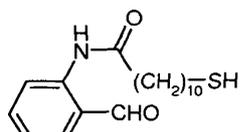
representando Ac un grupo acetilo (xxii);



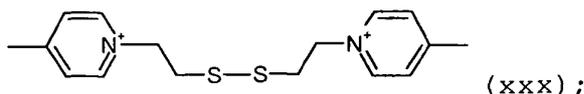
15



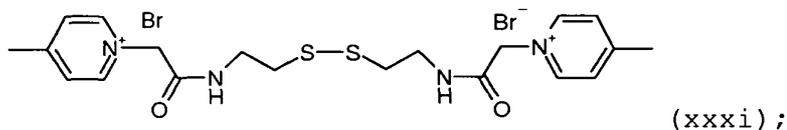
(xxviii);



(xxix);

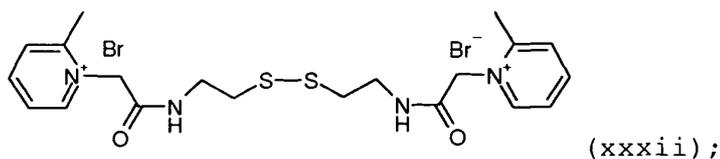


(xxx);

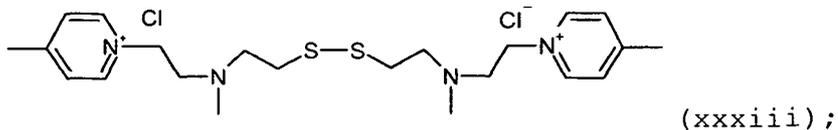


(xxxi);

5



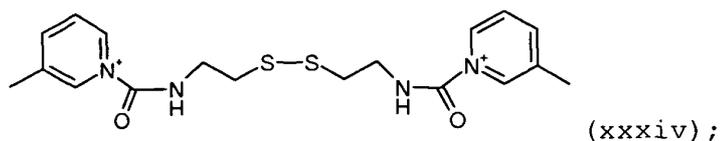
(xxxii);



(xxxiii);

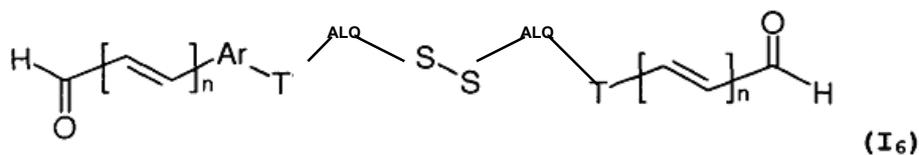
10

y



(xxxiv);

15 12. El compuesto disulfuro según se reivindica en la reivindicación anterior, de fórmula (I₆):



(I₆)

en cuya fórmula (I₆):

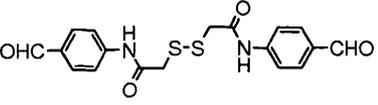
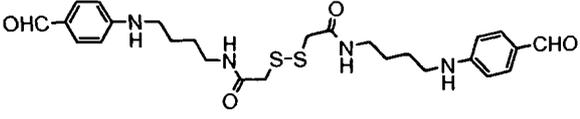
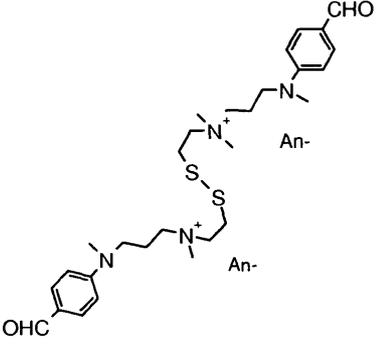
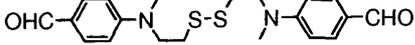
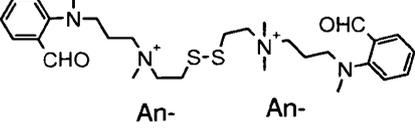
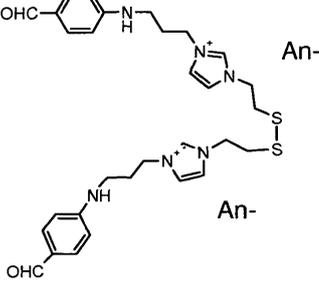
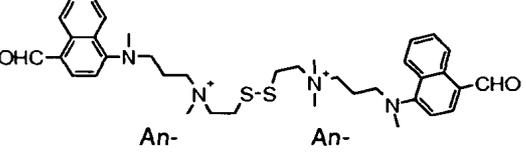
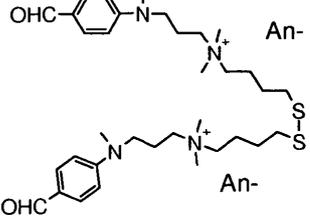
20

- Ar representa un grupo fenileno;
- T representa un grupo amino NR o un grupo amido -NR-C(O)- o -C(O)-NR-, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);
- ALQ representa una cadena de alquileo C₁-C₁₀ divalente, eventualmente interrumpida con un grupo heteroarilo catiónico Het⁺, An⁻, representando Het⁺ un heterociclo de 5 a 10 miembros saturado o insaturado o un heteroarilo de 5 a 10 miembros y representando An⁻ un contraión aniónico; y
- n es 0.

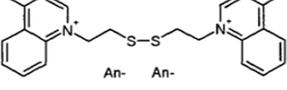
25

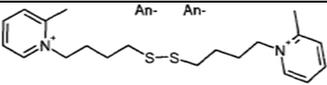
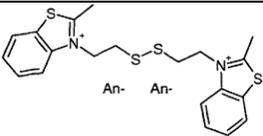
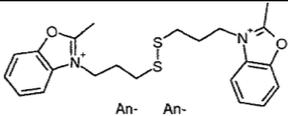
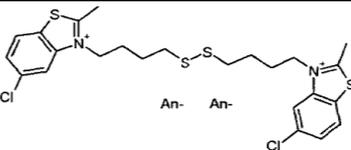
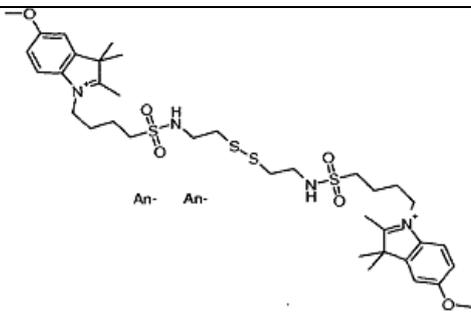
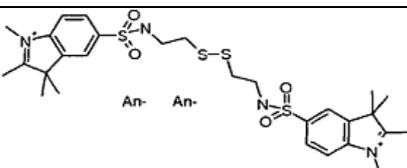
13. Un compuesto según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, seleccionado entre los

precursores de fórmula (I), (I₁) o (I₆) siguientes:

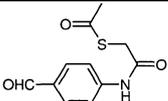
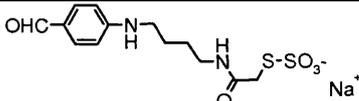
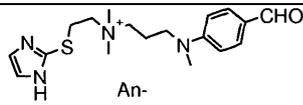
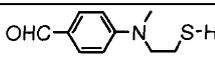
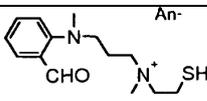
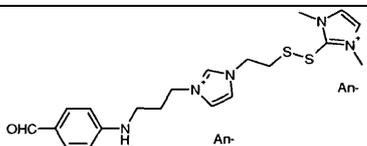
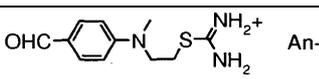
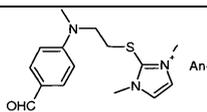
	
<p>1</p>	<p>2</p>
	
<p>3</p>	<p>4</p>
	
<p>5</p>	<p>6</p>
	
<p>7</p>	<p>8</p>

los precursores de fórmula (I) o (I₂) siguientes:

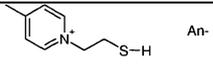
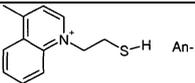
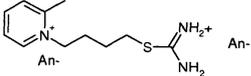
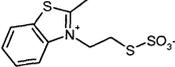
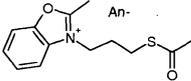
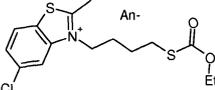
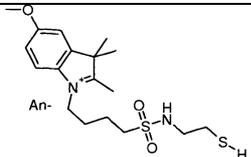
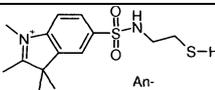
<p>5</p>	
	<p>10</p>

	
<p>11</p>	<p>12</p>
	
<p>13</p>	<p>14</p>
	
<p>15</p>	<p>16</p>

los precursores de fórmula (I₃) o (I₄) siguientes:

	
<p>17</p>	<p>18</p>
	
<p>19</p>	<p>20</p>
	
<p>21</p>	<p>22</p>
	
<p>23</p>	<p>24</p>

los precursores de fórmula (I₅) siguientes:

	
25	26
	
27	28
	
29	30
	
31	32

- 5 representando An⁻ un contraión aniónico;
 los siguientes precursores de fórmula (II), que contienen un grupo electrofílico:
 vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído), isovainillina (3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído), 3,4-dihidroxibenzaldehído,
 4-hidroxibenzaldehído, 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 4-dimetilaminobenzaldehído, 4-
 10 metil-5-imidazolcarboxaldehído, 4-dimetilaminocinamalaldehído, 4-hidroxi-2-metoxibenzaldehído, 3,5-dimetil-4-
 hidroxibenzaldehído, 4-dimetilamino-2-metoxibenzaldehído, 2-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxi-1-naftaldehído, 4-
 metoxi-1-naftaldehído, 4-dimetilamino-1-naftaldehído, 4'-hidroxibifenil-1-carboxaldehído, 2-hidroxi-3-
 metoxibenzaldehído, 2,4-dihidroxibenzaldehído, 3,4-dihidroxibenzaldehído, 2,5-dihidroxibenzaldehído, 2,3,4-
 trihidroxibenzaldehído, 3,4,5-trihidroxibenzaldehído, 2,4,6-trihidroxibenzaldehído, 2,4-dimetoxibenzaldehído, 2,3-
 15 dimetoxibenzaldehído, 2,5-dimetoxibenzaldehído, 3,5-dimetoxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, indol-3-
 carboxaldehído, benceno-1,4-dicarboxaldehído, 4-etoxibenzaldehído, 2-metil-1,4-naftoquinona, 4-
 carboxibenzaldehído, 4-hidroxi-3-metoxicinamalaldehído, 3,5-dimetoxi-4-hidroxicinamalaldehído, 3-metoxi-4-(1-
 pirrolidinil)benzalaldehído, 4-dimetilamino-3-metoxibenzaldehído, 1,2-ftalaldehído, pirrol-2-aldehído, tiofen-2-aldehído,
 tiofen-3-aldehído, cromono-3-carboxaldehído, 6-metil-4-oxo-1(4H)-benzopiran-3-carboxaldehído, N-metilpirrol-2-
 20 aldehído, 5-metilfurfural, 6-hidroxicromeno-3-carboxaldehído, 6-metilindol-3-carboxaldehído, 4-
 dibutilaminobenzaldehído, N-etilcarbazol-3-aldehído, 4-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído, 3,4-dimetoxi-5-
 hidroxibenzaldehído, 5-[4-(dimetilamino)fenil]-2,4-pentadienal, 2,3-tiofenocarboxaldehído, 2,5-
 tiofenodicarboxaldehído, 2-metoxi-1-naftaldehído y 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído.
 los siguientes precursores de fórmula (II), que contienen un grupo nucleofílico:
 sales de 1,4-dimetilquinolinio, 1,2-dimetilquinolinio, 1,4-dimetilpiridinio, 1,2-dimetilpiridinio, 2,4,6-trimetilpirilio, 2-metil-
 25 1-etilquinolinio, 2,3-dimetilisoquinolinio, 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio, 2,3-dimetilbenzotiazolio, 3-bencil-2-
 benzotiazolio, 2-metil-3-propilbenzotiazolio, 2,4-dimetil-3-etiltiazolio, 3-(2-carboxietil)-2,5-dimetilbenzotiazolio, 1,2,3-
 trimetilbencimidazolio, 5,6-dicloro-1,3-dietil-2-metilbencimidazolio, 3-etil-2-metilbenzotiazolio, 5-cloro-3-etil-2-
 metilbenzotiazolio, 3-etil-2-metilbenzoxazolio, rodanina, hidróxido de 2-metil-3-(3-sulfopropil)benzotiazolio (sal
 30 interna), hidróxido de 4-metil-1-(3-sulfopropil)piridinio (sal interna), hidróxido de 4-metil-1-(3-sulfopropil)quinolinio (sal
 interna) e hidróxido de 5-metoxi-2-metil-3-(3-sulfopropil)benzotiazolio (sal interna).

14. Una composición cosmética que contiene al menos un precursor de colorante disulfuro tiol o con tiol protegido incoloro según se define en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.

35 15. La composición según la reivindicación anterior, en donde el compuesto disulfuro tiol o con tiol protegido está presente en una cantidad de entre el 0,001% y el 50% en peso en relación al peso total de la composición.

16. Un dispositivo de múltiples compartimentos que guarda, en un primer compartimento, una composición

5 cosmética que contiene al menos un precursor tiol/disulfuro incoloro de fórmula (I) como se ha definido en la reivindicación 1; en un segundo compartimento, una composición cosmética que contiene al menos un precursor incoloro de fórmula (II) como se ha definido en la reivindicación 1; eventualmente, en otro compartimento, un agente reductor capaz de reducir las fibras queratínicas y/o el precursor disulfuro de fórmula (I); y/o eventualmente en otro compartimento, un agente oxidante capaz de fijar el precursor de fórmula (I) a las fibras queratínicas.