

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 944**

51 Int. Cl.:

A61K 8/46 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/04 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2008 E 08161083 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2018847**

54 Título: **Composición capilar que comprende al menos un colorante directo de disulfuro y al menos un agente alcalino hidróxido y procedimiento de conformación y de coloración simultáneas**

30 Prioridad:

24.07.2007 FR 0756706

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

02.01.2015

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**GUERIN, FRÉDÉRIC y
DE BONI, MAXIME**

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

ES 2 525 944 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición capilar que comprende al menos un colorante directo de disulfuro y al menos un agente alcalino hidróxido y procedimiento de conformación y de coloración simultáneas

5

La presente invención tiene por objeto una composición capilar de coloración y de conformación de fibras queratínicas que comprende un colorante directo de disulfuro y un agente alcalino hidróxido.

Existen varios tratamientos aplicados a las fibras queratínicas humanas con el fin de modificar su aspecto. A modo de ejemplos de un procedimiento que permite cambiar el color, se puede citar la decoloración o la coloración de las fibras. A modo de ejemplo de procedimiento que permite modificar la forma de las fibras, se puede citar el desrizado o desencrepado o alisado.

10

En lo que se refiere a la coloración, se conocen dos tipos de procedimientos, la coloración de oxidación y la coloración directa.

15

La coloración de oxidación consiste en aplicar, en presencia de un agente oxidante, bases de oxidación (tales como por ejemplo orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos), opcionalmente asociadas a acopladores (como especialmente meta-diaminas aromáticas, meta-aminofenoles, meta-difenoles y algunos compuestos heterocíclicos).

20

La coloración directa o semipermanente consiste en aplicar colorantes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen una afinidad por las fibras, en dejar que se asienten para permitir que las moléculas coloreadas penetren por difusión en el interior de la fibra y después en enjuagar. Se pueden usar por ejemplo colorantes directos nitrados bencénicos, antraquinónicos, nitropiridínicos, azoicos, xanténicos, acridínicos, azínicos o triarilmetánicos.

25

Es posible también dar color a las fibras queratínicas a partir de colorantes de disulfuro. Dichos colorantes se describen por ejemplo en el documento FR 2876576.

30

La decoloración se obtiene mediante el empleo de un agente oxidante, que, en función de su naturaleza, permite decolorar la fibra o simplemente aclararla. Así, usando peróxido de hidrógeno o uno de sus precursores en medio en general alcalino, el aclaramiento de la fibra es más bien ligero, y usando compuestos del tipo de sales peroxigenadas (persulfato, perborato de metales alcalinos o de amonio), en asociación con peróxido de hidrógeno en medio alcalino, la fibra se decolora más intensamente.

35

Es posible también observar un aclaramiento óptico de los cabellos oscuros mediante la aplicación de colorantes fluorescentes. Este aclaramiento óptico no aplica agente oxidante. Un efecto semejante se describe por ejemplo en la solicitud de patente EP 1432390.

40

La conformación del cabello puede realizarse según varios procedimientos. Uno de estos procedimientos consiste en poner en contacto las fibras con una composición fuertemente alcalina que comprende hidróxidos y tiene como resultado la transformación de los puentes de disulfuro por lantionización. Este tipo de procedimiento se emplea en general para desrizar los cabellos.

45

Aun cuando no se encuentran problemas especiales para implementar uno de los tratamientos citados anteriormente, de manera aislada, no sucede lo mismo cuando se desea combinar una conformación del cabello con una modificación del color. En efecto, las etapas de conformación permanente, y más en particular de desrizado, son procedimientos que debilitan las fibras y a menudo es difícil contemplar la aplicación a continuación, de manera cercana, de una etapa de coloración, y opcionalmente un aclaramiento, sin arriesgarse a una degradación muy importante de la fibra.

50

En virtud del documento US 2002/192175 se conoce un procedimiento de desrizado y coloración a partir de colorantes catiónicos, un alisador, un emulsionante, un hidratante y un agente acondicionador. Los resultados de coloración obtenidos no son satisfactorios y los colorantes descritos no permiten obtener un aclaramiento simultáneo de los cabellos oscuros.

55

El documento EP-A-1 464 318 describe un procedimiento de coloración con efecto de aclaramiento de las fibras queratínicas que han experimentado una deformación permanente, que consiste en aplicar en fibras conformadas

anteriormente una composición que comprende un colorante fluorescente soluble. Este procedimiento que necesita dos etapas es exigente y consume tiempo. Los resultados de coloración no son siempre satisfactorios, especialmente en términos de intensidad.

5 El objetivo de la presente invención es poder conformar y dar color simultáneamente a las fibras queratínicas y opcionalmente obtener un aclaramiento de los cabellos oscuros, limitando a la vez la degradación de las fibras queratínicas.

Este objetivo se alcanza mediante la presente invención que tiene por objeto una composición de tratamiento de
10 fibras queratínicas, especialmente la conformación, la coloración y/o el aclaramiento simultáneos, que comprende en un medio cosméticamente aceptable:

* Uno o varios colorantes directos de disulfuro, elegidos entre los compuestos de fórmulas (I), (II) o (III) según la reivindicación 1, y

15 y

* Uno o varios agentes alcalinos de tipo hidróxido mineral u orgánico en cantidad tal que el pH de la composición está comprendido entre 10 y 14.

La invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de conformación y coloración, y/o aclaramiento
20 simultáneos de fibras queratínicas, en el que la composición de tinte según la invención se aplica en las fibras queratínicas durante un tiempo suficiente para desarrollar la conformación, la coloración y/o el aclaramiento deseados, y después se enjuagan opcionalmente las fibras queratínicas y se lavan con champú.

La invención se refiere también a un dispositivo de varios compartimentos que incluye un primer compartimento que
25 comprende uno o varios agentes alcalinos de tipo hidróxido mineral u orgánico, y un segundo compartimento que comprende una composición que contiene uno o varios colorantes directos de disulfuro, estando el pH de la mezcla del contenido de los diferentes compartimentos comprendido entre 10 y 14.

La invención se refiere igualmente a un dispositivo de varios compartimentos que incluye un primer compartimento
30 que comprende carbonato de guanidina y uno o varios colorantes directos de disulfuro y un segundo compartimento que comprende uno o varios agentes alcalinos de tipo hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, estando el pH de la mezcla del contenido de los diferentes compartimentos comprendido entre 10 y 14.

La invención se refiere finalmente a un dispositivo de varios compartimentos que incluye un primer compartimento
35 que comprende carbonato de guanidina, un segundo compartimento que comprende uno o varios agentes alcalinos de tipo hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo y un tercer compartimento que comprende uno o varios colorantes directos de disulfuro, estando el pH de la mezcla del contenido de los diferentes compartimentos comprendido entre 10 y 14. La composición según la invención permite obtener simultáneamente una conformación del cabello, especialmente un desrizado, y una coloración sin degradación suplementaria de las fibras queratínicas.
40 Cuando este procedimiento se aplica en cabellos oscuros, se puede observar igualmente, cuando el colorante directo de disulfuro es fluorescente, una conformación y un aclaramiento simultáneos de los cabellos sin tener que aplicar un agente oxidante para la obtención de este aclaramiento. Pero naturalmente, no se excluye que la composición según la invención comprenda dicho agente.

45 Así es posible efectuar una conformación de los cabellos, como un desrizado, y una coloración y/o un aclaramiento simultáneos usando una única composición que se aplica en una sola etapa.

Además, se ha constatado igualmente que la presencia del agente alcalino de pH elevado permitía una mejor
50 asimilación del colorante directo de disulfuro en la fibra queratínica y un mejor efecto de unísono, especialmente debido al hinchamiento de las fibras a causa de dicho agente alcalino.

Según una forma de realización ventajosa de la invención, la composición está destinada a ser aplicada en fibras
55 queratínicas oscuras. Más en particular, las fibras queratínicas oscuras son fibras pigmentadas o coloreadas artificialmente, cuya altura de tono es inferior o igual a 6 y preferentemente inferior o igual a 4.

Se recuerda que la noción de "tono" se basa en la clasificación de los matices naturales, de manera que un tono separa cada matiz del que le sigue o le precede inmediatamente. Esta definición y la clasificación de los matices naturales son bien conocidas para los profesionales de peluquería y se han publicado en la obra "Sciences des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, págs. 215 y 278. Las alturas de tono se clasifican de 1

(negro) a 10 (rubio claro claro), de manera que una unidad corresponde a un tono; cuanto más elevada es la cifra más claro es el matiz.

Debe observarse que la composición es apropiada para el tratamiento de fibras queratinicas, con independencia de 5 cuál sea su coloración antes del tratamiento y ya sea natural u obtenida artificialmente.

El efecto de coloración y/o aclaramiento es persistente, en particular frente a los champús.

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

10

- Un colorante directo de disulfuro es un compuesto que incluye uno o varios cromóforos tal como se define más adelante, y que comprende uno o varios enlaces disulfuro S-S entre dos átomos de carbono, directa o indirectamente unidos al o a los cromóforos del compuesto, preferentemente siendo el enlace susceptible de ser reducido en un medio cosméticamente aceptable;

15

- Los radicales "arilos" o "heteroarilos" o la parte arilo o heteroarilo de un radical pueden ser sustituidos por al menos un sustituyente llevado por un átomo de carbono, elegido entre:

20 • Un radical alquilo en C₁-C₈, preferentemente en C₁-C₈, opcionalmente sustituido por uno o varios radicales elegidos entre los radicales hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂, (poli)-hidroxialcoxi en C₂-C₄, acilamino, amino sustituido por dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, en C₁-C₄ opcionalmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar los dos radicales con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, preferentemente de 5 ó 6 eslabones, saturado o insaturado opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;

25

• Un átomo de halógeno tal como cloro, flúor o bromo;

• Un grupo hidroxilo;

30 • Un radical alcoxi en C₁-C₂; un radical (poli)-hidroxialcoxi en C₂-C₄;

• Un radical amino;

• Un radical heterocicloalquilo de 5 ó 6 eslabones;

35

• Un radical heteroarilo de 5 ó 6 eslabones opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, y opcionalmente sustituido por un radical (C₁-C₄) alquilo, preferentemente metilo;

40 • Un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, en C₁-C₆ opcionalmente portadores de al menos:

i) Un grupo hidroxilo,

45 ii) Un grupo amino opcionalmente sustituido por uno o dos radicales alquilo en C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,

50 iii) Un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'', R''', idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo en C₁-C₄; y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente, o

iv) Un radical heteroarilo de 5 ó 6 eslabones opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, y opcionalmente sustituido por un radical (C₁-C₄) alquilo, preferentemente metilo;

55

• Un radical acilamino (-NR-COR') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄ opcionalmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo en C₁-C₂; un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄ opcionalmente portador de al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-)

en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄ opcionalmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo en C₁-C₄, un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄ opcionalmente portador de al menos un grupo hidroxilo,

- 5
- Un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);
 - Un radical nitro;
- 10
- Un grupo ciano (CN);
 - Un grupo polihalogenoalquilo, preferentemente trifluorometilo (CF₃)
- 15 - La parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede ser sustituida por al menos un sustituyente llevado por un átomo de carbono elegido entre los grupos:
- Hidroxilo,
- 20 • Alcoxi en C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi en C₂-C₄,
- Alquilcarbonilamino ((RCO-NR'-) en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄ opcionalmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo en C₁-C₂, amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes en C₁-C₄ opcionalmente portadores de al menos un grupo hidroxilo,
- 25 pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- Alquilcarboniloxi ((RCO-O-) en el que el radical R es un radical alquilo en C₁-C₄, amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes en C₁-C₄ opcionalmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 30
- 35 • Alcoxicarbonilo ((RO-CO-) en el que el radical R es un radical alquilo en C₁-C₄, amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes en C₁-C₄ opcionalmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 40
- Un radical cíclico, heterocíclico, o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, puede igualmente ser sustituido por uno o varios grupos oxo;
 - Una cadena de hidrocarburos es insaturada cuando incluye uno o varios enlaces dobles y/o uno o varios enlaces triples;
- 45
- Un radical "arilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, que comprende de 6 a 22 átomos de carbonos, y en el que al menos un ciclo es aromático; preferentemente el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- 50
- Un "radical heteroaromático o heteroarilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, opcionalmente catiónico, que comprende de 5 a 22 eslabones, de 1 a 6 heteroátomos elegidos entre átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, y en el que al menos un ciclo es aromático; preferentemente un radical heteroarilo se elige entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
- 55

- Un "radical cíclico" es un radical cicloalquilo no aromático, mono o policíclico, condensado o no, que contiene de 5 a 22 átomos de carbono, que puede incluir de 1 a varias insaturaciones;

- Un "radical heterocíclico" es un radical no aromático mono o policíclico, condensado o no, que contiene de 5 a 22 eslabones, que incluye de 1 a 6 heteroátomos elegidos entre átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio;

- Un "radical alquilo" es un radical de hidrocarburo en C₁-C₈, lineal o ramificado, preferentemente en C₁-C₈,

10 - La expresión "opcionalmente sustituido" atribuida al radical alquilo significa que dicho radical alquilo puede ser sustituido por uno o varios radicales elegidos entre los radicales i) hidroxí, ii) alcoxi en C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, en C₁-C₄, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario - N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'', R''', idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo
15 en C₁-C₄, o bien -N'R'R''R'''' forma un heteroarilo tal como imidazolio opcionalmente sustituido por un grupo C₁-C₄ alquilo, y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente,

20 - Un "radical alcoxi" es un radical alquil-oxi para el que el radical alquilo es un radical de hidrocarburo, lineal o ramificado, en C₁-C₈ preferentemente en C₁-C₈; cuando el grupo alcoxi es opcionalmente sustituido, esto significa que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido tal como se define anteriormente.

Además, salvo indicación en sentido contrario, los límites que delimitan la extensión de un intervalo de valores están comprendidos en este intervalo de valores.

25 Según la presente invención, se entiende por "cromóforo" un radical obtenido de un colorante, es decir, un radical obtenido de una molécula que absorbe en el dominio visible de la radiación (entre 400 y 800 nm).

En particular, el colorante directo de disulfuro puede ser un colorante directo de disulfuro fluorescente o un colorante directo de disulfuro no fluorescente.

30

Por compuesto fluorescente, se entiende en el sentido de la presente invención un colorante que es una molécula que da color por sí misma, y así pues absorbe la luz del espectro visible, y opcionalmente del ultravioleta, pero que, al contrario que un colorante clásico, transforma la energía absorbida en luz fluorescente de mayor longitud de onda emitida en la parte visible del espectro. Así, un compuesto fluorescente es capaz de absorber en la radiación UV o
35 visible a una longitud de onda λ_{abs} comprendida entre 250 y 800 nm y es capaz de reemitir en el dominio del visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} comprendida entre 400 y 800 nm.

Preferentemente los compuestos fluorescentes son colorantes capaces de absorber en la región visible a una longitud de onda λ_{abs} comprendida entre 400 y 800 nm, y de reemitir en la región visible a una longitud de onda λ_{em}
40 comprendida entre 400 y 800 nm. Más preferentemente los colorantes fluorescentes son colorantes capaces de absorber a una longitud de onda λ_{abs} comprendida entre 420 nm y 550 nm y de reemitir en la región visible a una longitud de onda λ_{em} comprendida entre 470 y 600 nm.

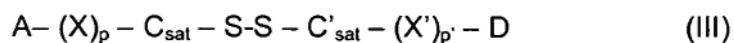
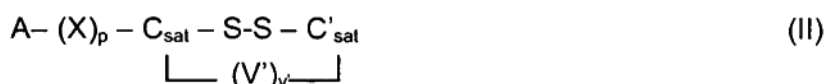
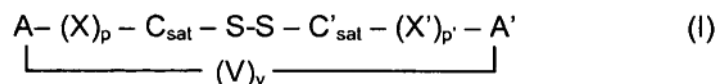
Un colorante fluorescente debe diferenciarse de un agente de aclarado óptico. Los agentes de aclarados ópticos
45 denominados generalmente blanqueadores ópticos, o "brighteners", o "fluorescent brighteners", o "fluorescent brightening agents" o "fluorescent whitening agents", o "whiteners", o incluso "fluorescent whiteners" en terminología anglosajona, son compuestos transparentes incoloros, que no dan color, ya que no absorben en la luz visible, sino únicamente en la ultravioleta (longitudes de onda comprendidas entre 200 y 400 nanómetros), y transforman la energía absorbida en luz fluorescente de mayor longitud de onda emitida en la parte visible del espectro; la
50 impresión de color es engendrada entonces únicamente por la luz puramente fluorescente con azul predominante (longitudes de onda comprendidas entre 400 y 500 nanómetros).

Un colorante fluorescente es diferente de un pigmento fluorescente en que éste no es soluble en el medio de la composición.

55

Más en particular, un colorante fluorescente en el marco de la presente invención, opcionalmente neutralizado, es soluble en el medio de la composición de al menos 0,001 g/l, más en particular al menos 0,5 g/l, preferentemente al menos 1 g/l y, según una forma de realización aún más preferida, al menos 5 g/l a una temperatura comprendida entre 15 y 25 °C.

Los colorantes directos de disulfuro de la invención se eligen entre los compuestos de fórmulas (I), (II) o (III) siguientes:



5

Sus sales, isómeros ópticos, isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos,

Fórmulas en las que:

10

- A y A', idénticos o diferentes, representan un radical que contiene uno o varios cromóforos catiónicos o no;
- V y V', idénticos o diferentes representan un grupo puente

15

- v y v', idénticos o diferentes representan 0 ó 1;

• X y X', idénticos o diferentes, representan una cadena de hidrocarburos en C₁-C₃₀, lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente interrumpida y/o opcionalmente terminada en uno o dos de sus extremos por uno o varios grupos divalentes o combinaciones de los mismos elegidos entre:

20

- N(R)-, -N⁺(R)(R')-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂- con R y R', idénticos o diferentes, elegidos entre un hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄, hidroxialquilo, aminoalquilo

- Un radical (hetero)cíclico aromático o no, saturado o insaturado, condensado o no que comprende opcionalmente uno o varios heteroátomos idénticos o no, opcionalmente sustituido;

25

- Los coeficientes p y p', idénticos o diferentes, representan un número entero igual a 0 ó 1;

30

• C_{sat} y C'_{sat}, idénticos o diferentes, representan una cadena de alquileno en C₁-C₁₈, lineal o ramificada, opcionalmente sustituida, opcionalmente cíclica;

• D corresponde a un radical elegido entre los radicales hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, carboxílicos, carboxilatos, amino, alquilamino, dialquilamino.

35

I. Colorantes de fórmulas (I), (II) y (III)

Los radicales A y A' de fórmulas (I), (II) y (III) pueden contener uno o varios cromóforos, fluorescentes o no, idénticos o diferentes.

40

I.1. Cromóforos

En el sentido de la presente invención, los cromóforos se dicen diferentes cuando difieren por su estructura química. Dichos cromóforos pueden ser cromóforos obtenidos de familias diferentes o de una misma familia con la condición de que presenten estructuras químicas diferentes. Por ejemplo, los cromóforos pueden ser elegidos en la familia de los colorantes azoicos o poli(metínicos) pero diferir por la estructura química de los radicales que los constituyen o

45

por la posición respectiva de estos radicales.

A modo de cromóforos útiles en la presente invención, se pueden citar los radicales obtenidos de los colorantes acridinas, acridonas, antrantronas, antrapirimidinas, antraquinonas, azinas, azoicos, azometinas, benzantronas, 5 bencimidazoles, bencimidazonas, bencindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, benzoquinonas, bisazinas, bis-isoindolinas, carboxanilidas, cumarinas, cianinas (como azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianinas, tetraazacarbocianinas), diazinas, dicetopirrolopirroles, difluoro{2-[(2H-pirrol-2-ilideno-kN)metil]-1H-pirrolato-kN}boros (BODIPY®), dioxazinas, difenilaminas, difenilmetanos, ditiazinas, flavonoides tales como flavantronas y flavonas, fluorindinas, formazanos, hidrazonas, en particular arilhidrazonas, 10 hidroxicetonas, indaminas, indantronas, indigoides y pseudo-indigoides, indofenoles, indoanilinas, isoindolinas, isoindolinonas, isoviolantronas, lactonas, metinas, (poli)metinas (especialmente cianinas y estirilos/hemicianinas), naftalimidas, naftanilidas, naftilamina (como dansilos), naftolactamas, naftoquinonas, nitro, especialmente nitro(hetero)aromáticos, oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perinonas, perilenos, fenazinas, fenotiazinas, ftalocianina, polienos/carotenoides, porfirinas, pirantronas, pirazolantronas, pirazolonas, pirimidinoantronas, pironinas, 15 quinacridonas, quinolinas, quinoftalonas, escuaranos, estilbenos, tetrazolios, tiazinas, tioíndigo, tiopironinas, triarilmetanos, xantenos.

Entre los cromóforos nitro que pueden usarse según la invención, se pueden citar de manera no limitativa los radicales obtenidos de los colorantes siguientes:

- 20
- 1,4-diamino-2-nitrobenceno
 - 1-amino-2-nitro-4-β-hidroxietilaminobenceno
- 25
- 1-amino-2-nitro-4-bis(β-hidroxietil)-aminobenceno
 - 1,4-bis(β-hidroxietilamino)-2-nitrobenceno
 - 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-bis-(β-hidroxietilamino)-benceno
- 30
- 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-aminobenceno
 - 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-(etil)(β-hidroxietil)-aminobenceno
- 35
- 1-amino-3-metil-4-β-hidroxietilamino-6-nitrobenceno
 - 1-amino-2-nitro-4-β-hidroxietilamino-5-clorobenceno
 - 1,2-diamino-4-nitrobenceno
- 40
- 1-amino-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno
 - 1,2-bis-(β-hidroxietilamino)-4-nitrobenceno
- 45
- 1-amino-2-tris-(hidroximetil)-metilamino-5-nitrobenceno
 - 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno
 - 1-hidroxi-2-amino-4-nitrobenceno
- 50
- 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno
 - 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno
- 55
- 1-β-hidroxietiloxi-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno
 - 1-metoxi-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno

- 1- β -hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno
- 1- β - γ -dihidroxiopropiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno
- 5 - 1- β -hidroxietilamino-4- β , γ -dihidroxiopropiloxi-2-nitrobenceno
 - 1- β - γ -dihidroxiopropilamino-4-trifluorometil-2-nitrobenceno
 - 1- β -hidroxietilamino-4-trifluorometil-2-nitrobenceno
- 10
 - 1- β -hidroxietilamino-3-metil-2-nitrobenceno
 - 1- β -aminoetilamino-5-metoxi-2-nitrobenceno
- 15 - 1-hidroxi-2-cloro-6-etilamino-4-nitrobenceno
 - 1-hidroxi-2-cloro-6-amino-4-nitrobenceno
 - 1-hidroxi-6-bis-(β -hidroxietil)-amino-3-nitrobenceno
- 20
 - 1- β -hidroxietilamino-2-nitrobenceno
 - 1-hidroxi-4- β -hidroxietilamino-3-nitrobenceno.
- 25 Entre los cromóforos azoicos, azometínicos o metínicos que pueden usarse según la invención, se pueden citar los radicales obtenidos de los colorantes azoicos, azometínicos o metínicos catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714954, y en particular el Rojo Básico 59, el Naranja Básico 31 y el Amarillo Básico 87.
- 30 Se puede igualmente citar entre los cromóforos azoicos los descritos en el Índice de Colores Internacional 3ª edición, y especialmente los compuestos siguientes:
 - Rojo disperso 17
- 35 - Amarillo ácido 9
 - Negro ácido 1
 - Rojo básico 22
- 40
 - Rojo básico 76
 - Amarillo básico 57
- 45 - Marrón básico 16
 - Amarillo ácido 36
 - Naranja ácido 7
- 50
 - Rojo ácido 33
 - Rojo ácido 35
- 55 - Marrón básico 17
 - Amarillo ácido 23

- Naranja ácido 24

- Negro disperso 9.

5 Se puede citar también el 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4-bis-(β -hidroxietil)aminobenceno y el ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftalenosulfónico.

Entre los cromóforos quinínicos mencionados en el Índice de Colores Internacional citado anteriormente son convenientes, y entre ellos, se pueden citar entre otros, los radicales obtenidos de los colorantes siguientes:

10

- Rojo disperso 15

- Violeta solvente 13

15 - Violeta ácido 43

- Violeta disperso 1

- Violeta disperso 4

20

- Azul disperso 1

- Violeta disperso 8

25 - Azul disperso 3

- Rojo disperso 11

- Azul ácido 62

30

- Azul disperso 7

- Azul básico 22

35 - Violeta disperso 15

- Azul básico 99

Así como los compuestos siguientes:

40

-1-N-metilmorfoliniopropilamino-4-hidroxiantraquinona

-1-aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona

45 -1-aminopropilaminoantraquinona

-5- β -hidroxietil-1,4-diaminoantraquinona

-2-aminoetilaminoantraquinona

50

-1,4-bis-(β - γ -dihidroxiopropilamino)-antraquinona.

Entre los cromóforos azínicos, son convenientes los enumerados en el Índice de Colores Internacional y por ejemplo los radicales obtenidos de los colorantes siguientes:

55

- Azul básico 17

- Rojo básico 2.

Entre los cromóforos triarilmetánicos que pueden usarse según la invención, se puede citar, además de los enumerados en el Índice de Colores, los radicales obtenidos de los colorantes siguientes:

- Verde básico 1
- 5 - Azul ácido 9
- Violeta básico 3
- 10 - Violeta básico 14
- Azul básico 7
- Violeta ácido 49
- 15 - Azul básico 26
- Azul ácido 7
- 20 Entre los cromóforos indoamínicos que pueden usarse según la invención, se pueden citar los radicales obtenidos de los colorantes siguientes:

- 2-β-hidroxietilamino-5-[bis-(β-4'-hidroxietil)amino]anilino-1,4-benzoquinona

- 25 - 2-β-hidroxietilamino-5-(2'-metoxi-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinona

- 3-N(2'-cloro-4'-hidroxi)fenil-acétilamino-6-metoxi-1,4-benzoquinona-imina

- 3-N(3'-cloro-4'-metilamino)fenil-ureido-6-metil-1,4-benzoquinona-imina

30

- 3-[4'-N(etil, carbamilmetil)-amino]-fenil-ureido-6-metil-1,4-benzoquinona-imina.

Se puede citar también los cromóforos descritos en los documentos US 5888252, EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636. Se puede citar también los recogidos en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dye" de K. VENKATARAMAN, 1952, Academic press vol. 1 a 7, en la enciclopedia "Kirk Othmer" "Chemical technology", capítulo "Dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley and sons, y en diversos capítulos de la enciclopedia "ULLMANN's ENCICLOPEDIA of Industrial chemistry" 7.^a edición, Wiley and sons.

- 35

Preferentemente, en las fórmulas (I), (II) o (III), A y A' representan un radical que comprende un cromóforo elegido entre los cromóforos de tipo azoico, antraquinona e hidrazona.

40

Se puede igualmente citar los colorantes fluorescentes descritos en los documentos EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954 y los recogidos en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dye" de K. VENKATARAMAN, 1952, Academic press vol. 1 a 7, en la enciclopedia "Kirk Othmer" "Chemical technology", capítulo "Dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley and sons, y en diversos capítulos de la enciclopedia "ULLMANN's ENCICLOPEDIA of Industrial chemistry" 7.^a edición, Wiley and sons, en The Handbook - A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10th Ed Molecular Probes/Invitrogen - Oregón 2005 difundido por Internet o en las ediciones precedentes impresas.

45

- 50 Según una variante, los radicales A y/o A' de las fórmulas (I), (II) o (III) contienen o no un radical catiónico llevado por o incluido en al menos uno de los cromóforos.

Preferentemente, el radical catiónico es un amonio cuaternario.

- 55 Estos radicales catiónicos son por ejemplo un radical alquilamonio, acridinio, bencimidazolio, benzobistriazolío, benzopirazolio, benzopiridazinio, benzoquinolio, benzotiazolio, benzotriazolío, benzoxazolío, bi-piridinio, bis-tetrazolio, dihidrotiazolio, imidazopiridinio, imidazolío, indolio, isoquinolio, naftoimidazolío, naftooxazolío, naftopirazolio, oxadiazolio, oxazolío, oxazolopiridinio, oxonio, fenazinio, fenooxazolío, pirazinio, pirazolío, pirazolotriazolío, piridinio, piridinoimidazolío, pirrolio, pirilio, quinolio, tetrazolio, tiadiazolio, tiazolio, tiazolopiridinio,

tiazolimidazolio, tiopirilio, triazolío o xantilio.

Preferentemente, los cromóforos fluorescentes se eligen entre los obtenidos de colorantes de tipo cumarinas, (poli)metinas (especialmente cianinas y estililos/hemicianinas) y naftalimidias.

5

Según una variante, los radicales A y/o A' de las fórmulas (I), (II) o (III), idénticos o diferentes, representan un radical que contiene uno o varios cromóforos fluorescentes catiónicos o no. Preferentemente, los radicales A y/o A', idénticos o diferentes, contienen un cromóforo estililo.

- 10 Según una forma de realización particular, los radicales A, A' en las fórmulas (I), (II) o (III) comprenden uno o varios cromóforos azoicos catiónicos, descritos por ejemplo en los documentos EP 850636, FR 2788433, EP 920856, WO 9948465, FR 2757385, EP 850637, EP 918053, WO 9744004, FR 2570946, FR 2285851, DE 2538363, FR 2189006, FR 1560664, FR 1540423, FR 1567219, FR 1516943, FR 1221122, DE 4220388, DE 4137005, WO 0166646, US 5708151, WO 9501772, WO 515144, GB 1195386, US 3524842, US 5879413, EP 1062940, EP 15 1133976, GB 738585, DE 2527638, FR 2275462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52; Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202; Ann. Chim. (Roma) (1975), 65(5-6), 305-14; Journal of the Chinese Chemical Society (Taipéi) (1998), 45(1), 209-211; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7; Chim. Ind. (Milán) (1974), 56(9), 600-3; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 20 233-4; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79; Dyes Pigm. (1989), 11 (3), 163-72.

1.2. C_{sat} y C'_{sat}:

Tal como se ha indicado anteriormente, en las fórmulas (I), (II) o (III), C_{sat} y C'_{sat}, independientemente entre sí, 25 representan una cadena de alquileo en C₁-C₁₈, lineal o ramificada, opcionalmente sustituida, opcionalmente cíclica.

A modo de sustituyente, se pueden citar los grupos amino, (C₁-C₄)alquilamino, (C₁-C₄)dialquilamino, o el grupo R^a-Z^a-C(Z^b)- (en la que Z^a, Z^b, idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno, de azufre, o un grupo NR^a, y R^a, representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno, o un grupo C₁-C₄ alquilo y R_a' representa un átomo de 30 hidrógeno o un grupo C₁-C₄ alquilo) presentes preferentemente en el carbono en posición beta o gamma de los átomos de azufre.

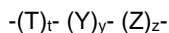
Preferentemente, en el caso de las fórmulas (I) o (III), C_{sat} y C'_{sat}, representan una cadena -(CH₂)_k- con k un número entero, comprendido de forma inclusiva entre 1 y 8. 35

Preferentemente, en el caso de la fórmula (II), C'_{sat} representa un radical -(CH₂)_k-, C_{sat} representa un radical -(CH₂)_k-CH-, teniendo k el mismo significado que anteriormente.

1. 3. X y X':

40

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, en las fórmulas (I), (II) o (III), cuando p y/o p' respectivamente, son iguales a 1, X y/o X' respectivamente, representan la secuencia siguiente:



45

Estando enlazada dicha secuencia en las fórmulas (I), (II) o (III), del modo siguiente:

- C_{sat} (o C'_{sat} respectivamente) -(T)_t-(Y)_y-(Z)_z- A (o A' respectivamente); en la que:

50 T representa uno o varios radicales o combinaciones de los mismos elegidos entre -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R)', -CO-, en el que R y R', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄ o hidroxialquilo en C₁-C₄;

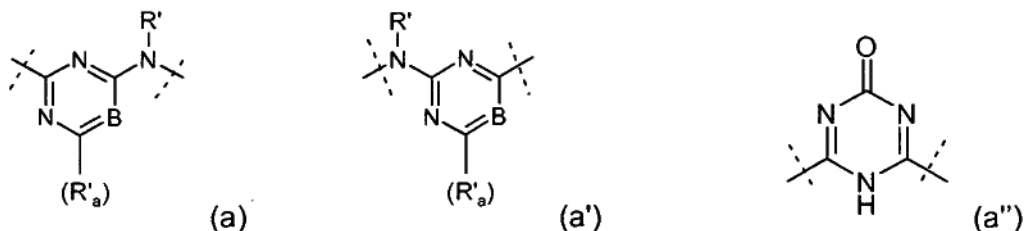
El coeficiente t es igual a 0 ó 1;

55

Y representa:

- Un radical elegido entre -(CH₂)₂-SO₂-; -CH₂-CHR-CO-NR'- con R y R', idénticos o no, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄.

- Un grupo de fórmula (a), (a') o (a''):



5

En la que

• B representa -N-, $-CR_a$ con R_a representando un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno elegido entre cloro o flúor, un grupo nitro, un grupo piridinio opcionalmente sustituido;

10

• R' tiene la misma definición que anteriormente

• R'_a representa:

15 - Un átomo de hidrógeno

- Un átomo de cloro o un átomo de flúor

- Un grupo piridinio opcionalmente sustituido por al menos un grupo R_c , pudiendo R_c ser un grupo alquilo en C_1-C_4 ,
20 un átomo de halógeno, un grupo carboxílico $-COOM$, (con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, en C_1-C_{18} , opcionalmente portadores de al menos un hidroxilo); un grupo éster

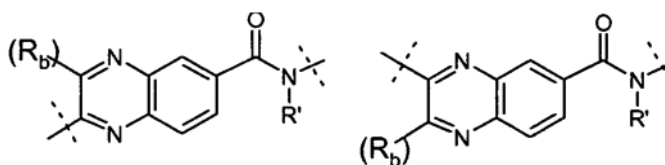
- $COOR_d$ con R_d representando un radical alquilo en C_1-C_4 ; un grupo amida $-CON(R_d)_2$ con R_d idénticos o no,
25 representando un átomo de hidrógeno o un radical alquilo en C_1-C_4 ;

- Un grupo hidroxilo

- Un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilos idénticos o diferentes, en C_1-C_{18} , lineales o
30 ramificados, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo elegido entre N, O, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos hidroxilos

- Un grupo $NHNHCOR$ en el que R representa un grupo alquilo lineal o ramificado en C_1-C_{10}

35 - Un grupo de fórmula (b) siguiente:



En la que

40

• R' tiene la misma definición que anteriormente

• R_b representa

45 - Un átomo de cloro

- Un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo idénticos o diferentes, en C₁-C₁₈, lineales o ramificados, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo elegido entre N, O, S, opcionalmente sustituidos por uno o varios hidroxilos

5

- Un heterociclo nitrogenado, saturado o insaturado, que puede ser sustituido

- Un grupo arilamino, en el que preferentemente el radical arilo es en C₆;

10 Y es igual a 0 ó 1;

Z representa:

--(CH₂)_m-- con m un número entero comprendido entre 1 y 8

15

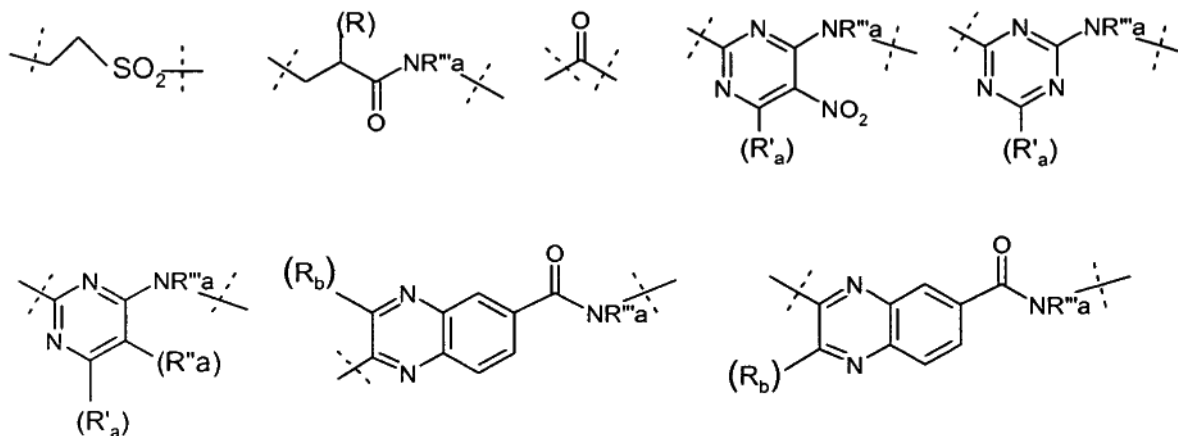
--(CH₂CH₂O)_q-- o --(OCH₂CH₂)_q-- en las que q es un número entero comprendido entre 1 y 15

- Un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo en el que el radical alquilo es en C₁-C₄ y el radical arilo es preferentemente en C₆, estando opcionalmente sustituido por al menos un grupo SO₃M con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, en C₁-C₁₈ opcionalmente portadores de al menos un hidroxilo; z es igual a 0 ó 1.

20

Ventajosamente, Y representa uno de los grupos mostrados a continuación:

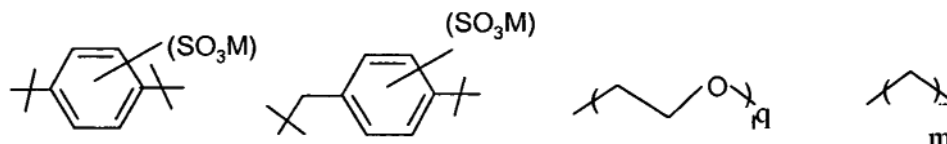
25



En los que los radicales R, R'_a y R_b se definen como anteriormente; R''_a tiene la misma definición que R'_a, independientemente entre sí; R'''_a representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo.

30

Además, según una forma de realización particular de la invención, Z representa:



35 Teniendo M, q y m el mismo significado que anteriormente.

Según una forma de realización preferida, X y X', idénticos o diferentes, representan un grupo -N(R)-, en el que R tiene la significación indicada anteriormente y es preferentemente un átomo de hidrógeno.

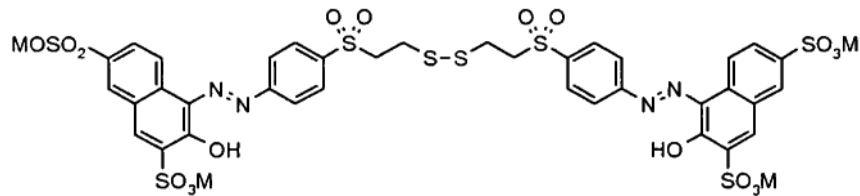
1.4. Colorantes directos de disulfuro:

Tal como se ha indicado anteriormente, en las fórmulas (I) y (II), V representa un grupo puente los dos radicales A y A', idénticos o diferentes, pudiendo v ser igual a 0 ó 1, y V' representa un grupo puente los dos radicales C_{sat} y C'_{sat}, idénticos o diferentes, pudiendo v' ser igual a 0 ó 1

10 Cuando v o v' es igual a 1, el grupo V o V' puente respectivamente entre los dos cromóforos A y A' o los dos radicales C_{sat} y C'_{sat}, representa un radical alquilo en C₁-C₈, opcionalmente terminado en uno o en sus dos extremos por un grupo elegido entre amina, amida o éster.

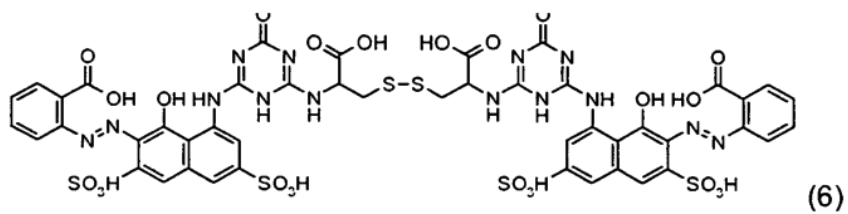
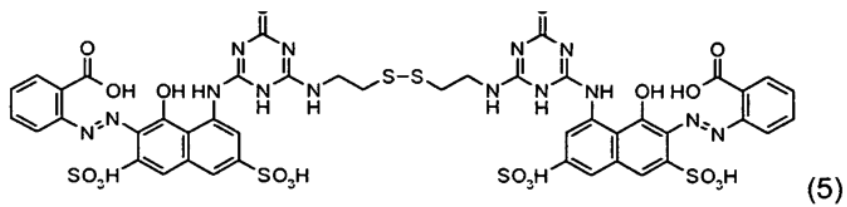
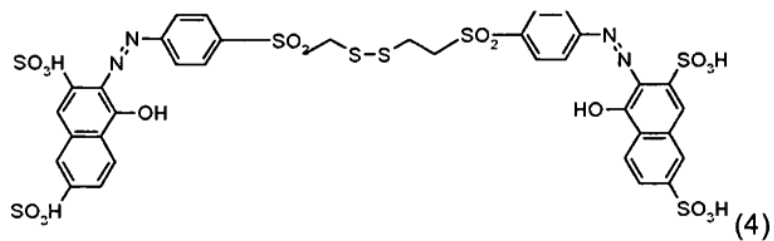
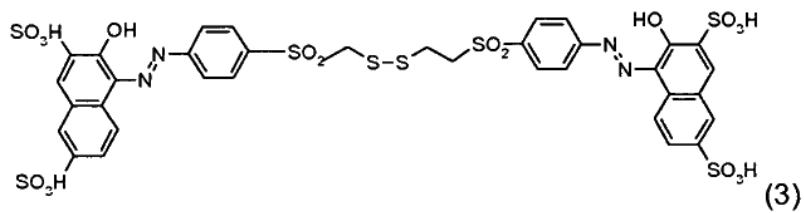
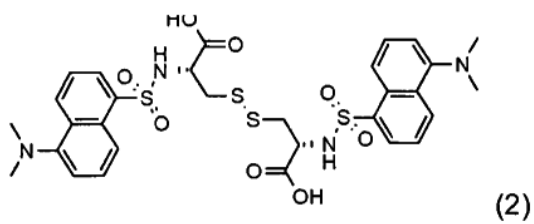
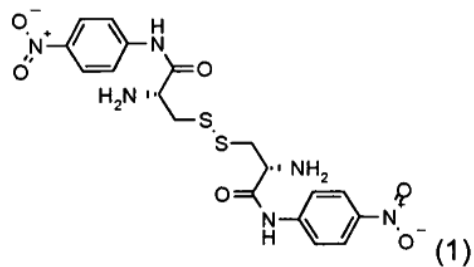
De acuerdo con una forma de realización particular de la invención, el colorante directo de disulfuro de fórmula (I) es de tal forma que v es igual a 0.

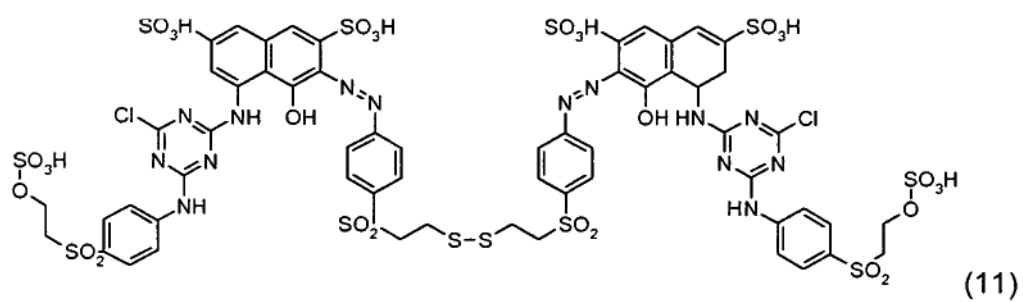
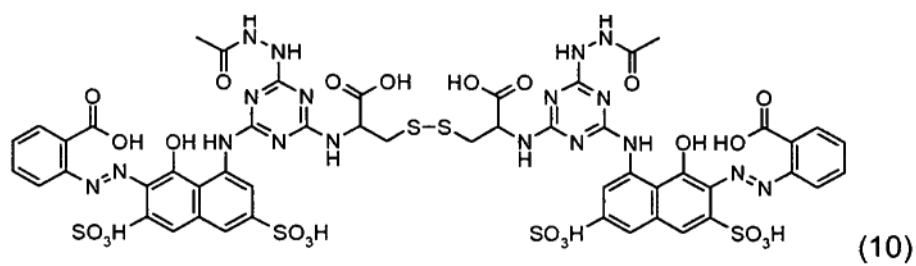
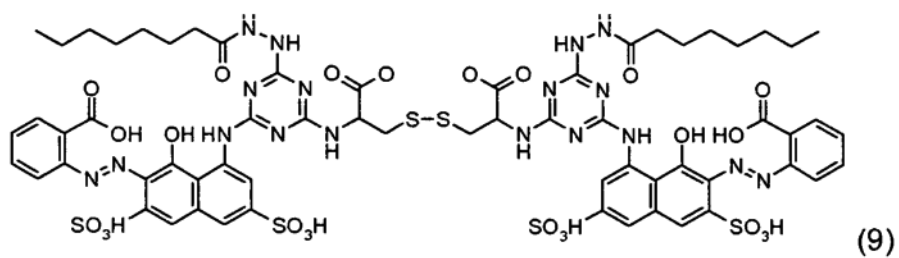
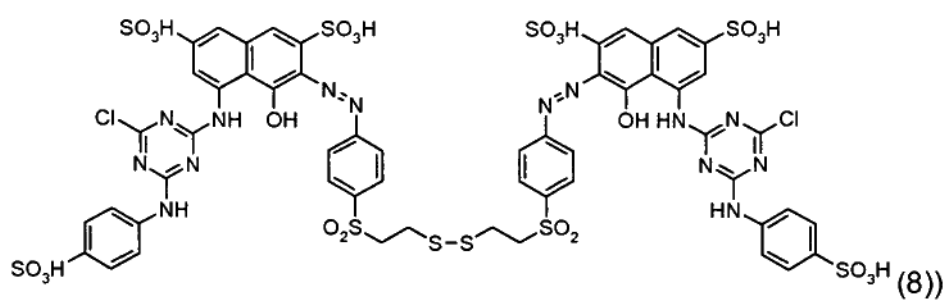
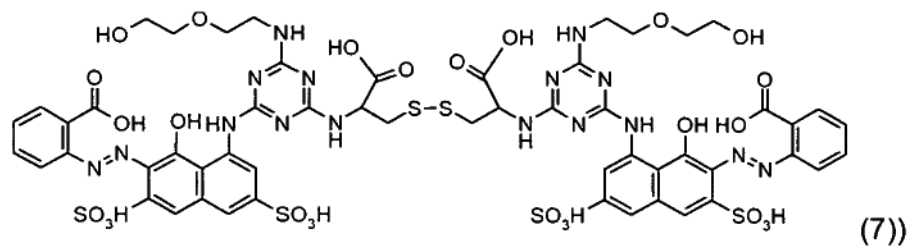
15 A modo de ejemplos particulares, el colorante directo de disulfuro se elige entre:

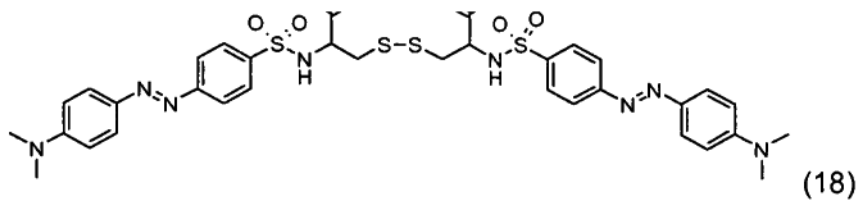
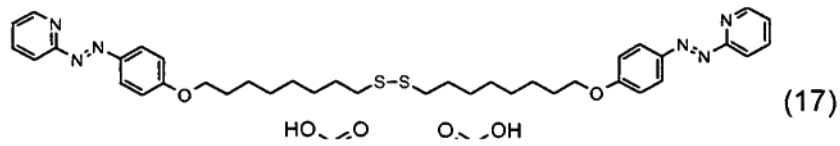
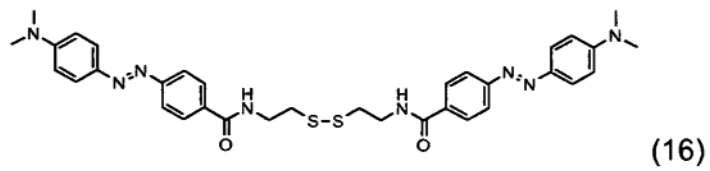
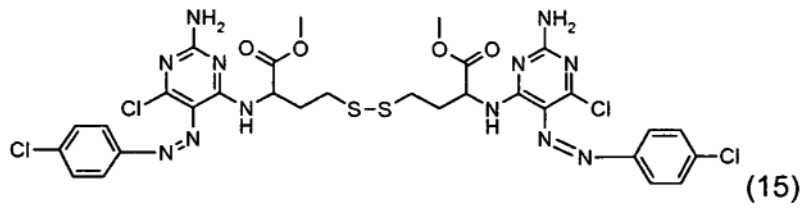
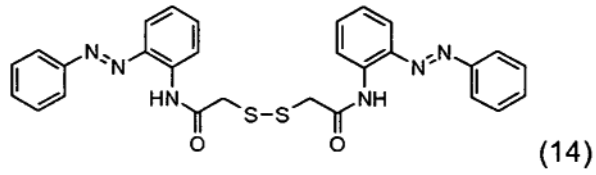
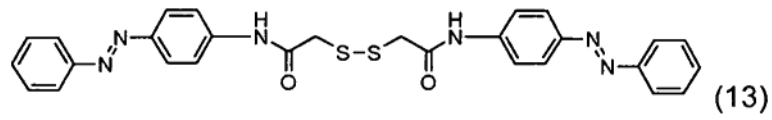
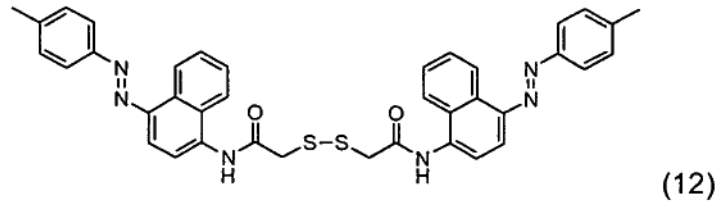


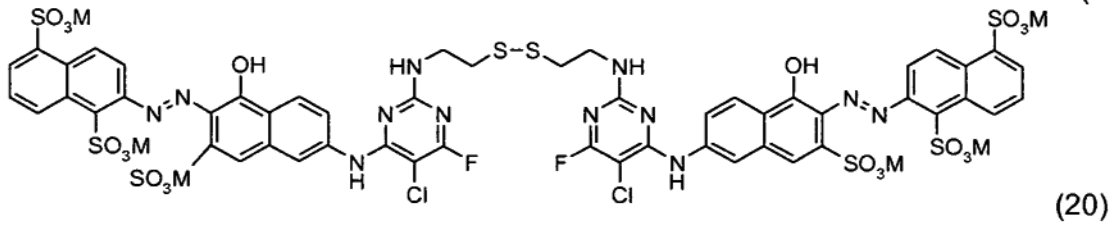
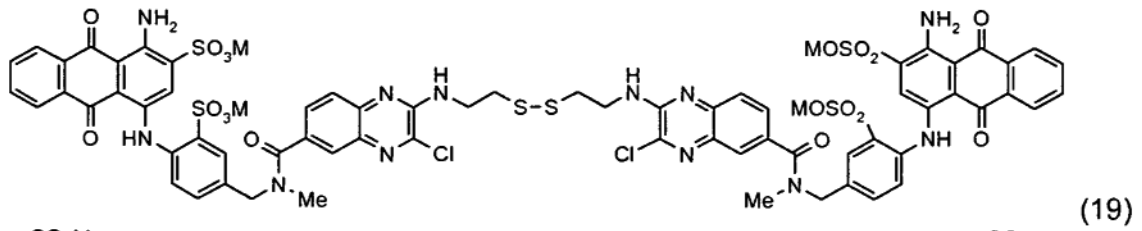
Así como los compuestos siguientes, en forma ácida, básica o neutralizada:

20

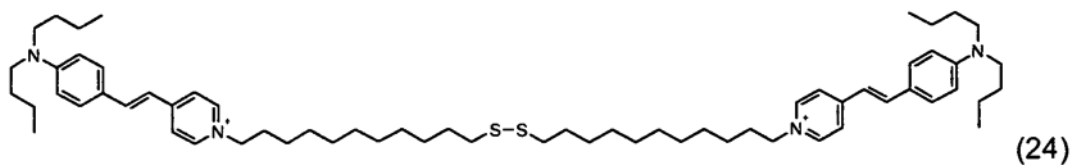
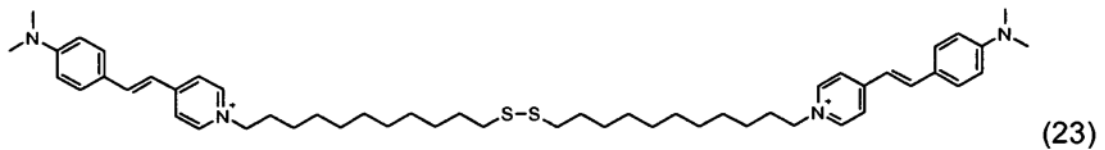
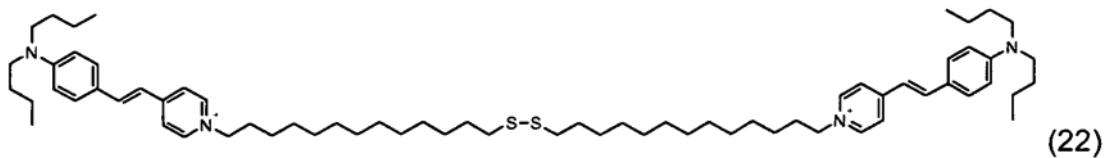
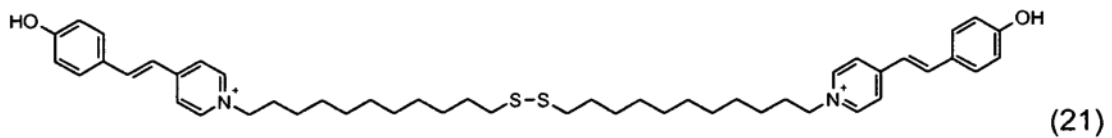








Con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, en C₁-C₁₀ opcionalmente portadores de al 5 menos un hidroxilo;



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

De acuerdo con una forma preferida de la invención, en las fórmulas (I), (II) o (III), A y/o A' comprenden un cromóforo

catiónico.

A modo de ejemplos, se pueden citar los compuestos de fórmula (21) a (24) mostrados anteriormente, sus sales, hidratos o solvatos.

5

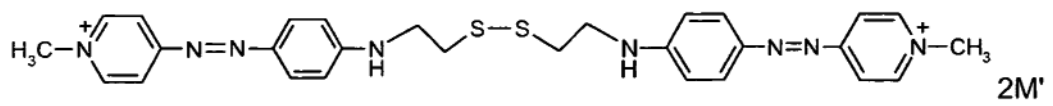
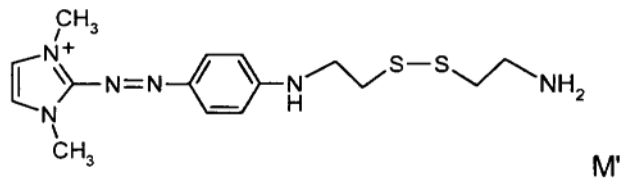
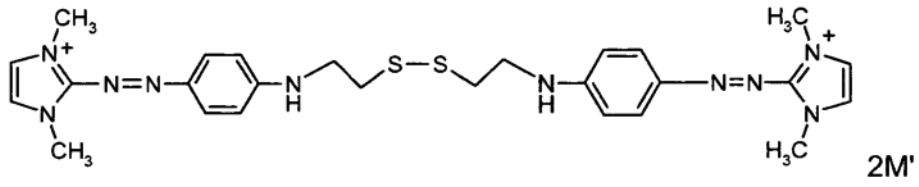
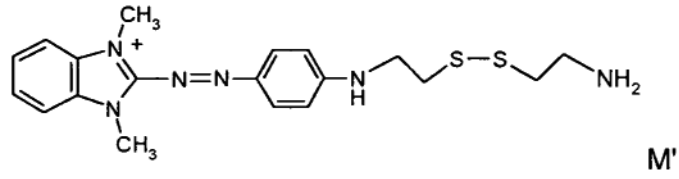
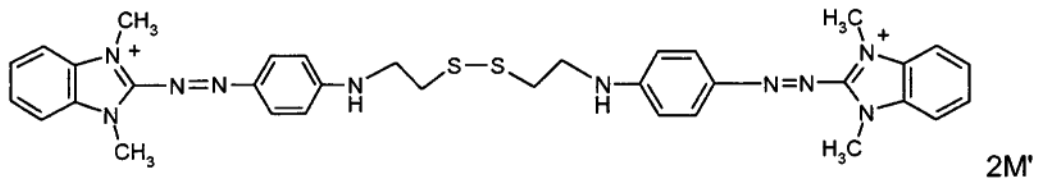
Según otra variante preferida de la invención, el colorante directo de disulfuro es un colorante, fluorescente o no, catiónico que comprende al menos un radical amonio cuaternario y de tal forma que, en la fórmula (I) con p y p' iguales a 1:

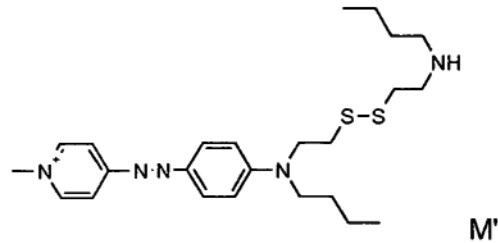
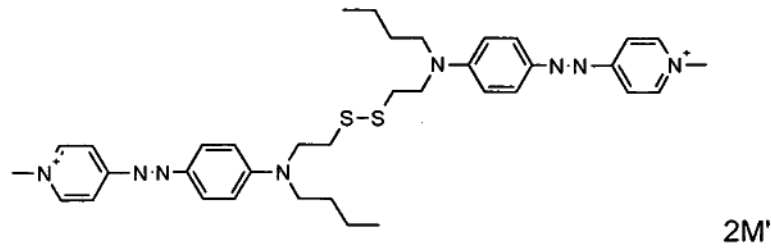
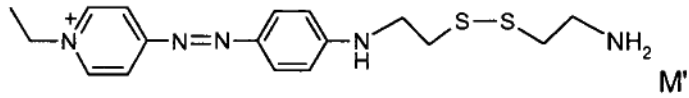
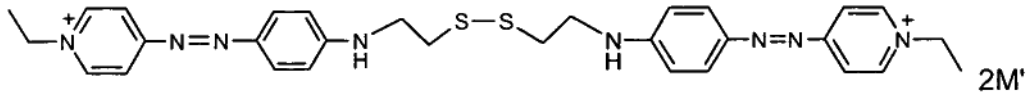
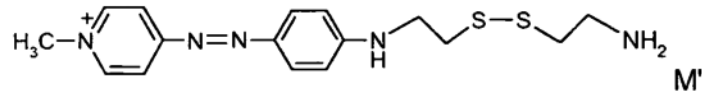
- 10 A y A', idénticos o diferentes, más preferentemente idénticos, representan W-N=N-Ar- o -W-N=N-Ar o W-C(R^c)=C(R^d)-Ar- o -W-C(R^c)=C(R^d)-Ar, con W representando un heterociclo, aromático o no, condensado o no, que comprende un amonio cuaternario; Ar representa un radical (hetero)arilo de 5 ó 6 eslabones, o un biciclo(hetero)aromático de tipo naftilo, benzopiridinio, indolinilo o benzoindolinilo, opcionalmente sustituidos por uno o varios átomos de halógeno; por uno o varios grupos alquilo; por uno o varios grupos hidroxilo; por uno o varios grupos alcoxi, por uno o varios grupos hidroxialquilo, por uno o varios grupos amino o (di)alquilamino, por uno o varios grupos acilamino; por uno o varios grupos heterocicloalquilo o heteroarilo de 5 ó 6 eslabones; R_c, R_d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo en C₁-C₄.

- 20 Según una variante preferida p = p' = 1; y = z = 0; t = 1 y T representa -N(R)-, preferentemente en posición para en Ar con respecto a la función azoica.

Preferentemente, W es un imidazolio, piridinio, benzopiridinio, bencimidazolio, quinolinio, pirazolio y benzotiazolio opcionalmente sustituidos por uno o varios radicales alquilos, idénticos o no, en C₁-C₄.

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

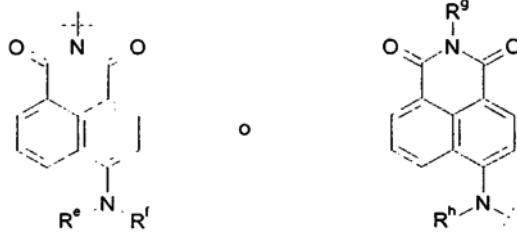





Con M' representando una sal de ácido orgánico o mineral.

- 5 Según otra variante preferida, el colorante directo de disulfuro es un colorante fluorescente catiónico que comprende al menos un radical amonio cuaternario y de tal forma que, en la fórmula (I) con p igual a 1 y v igual a 0:

A representa un radical naftalimidilo de fórmula:

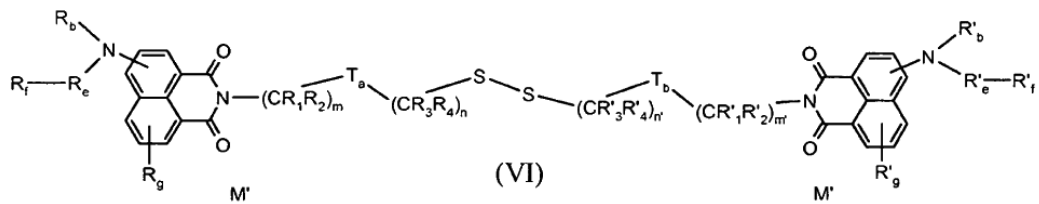
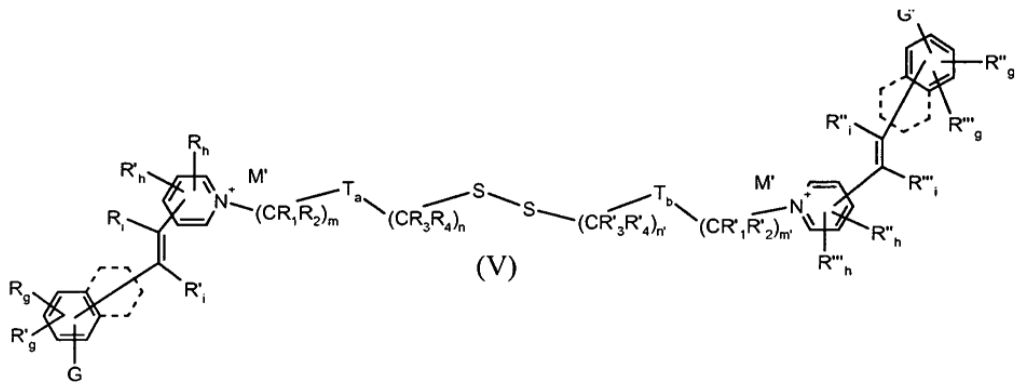
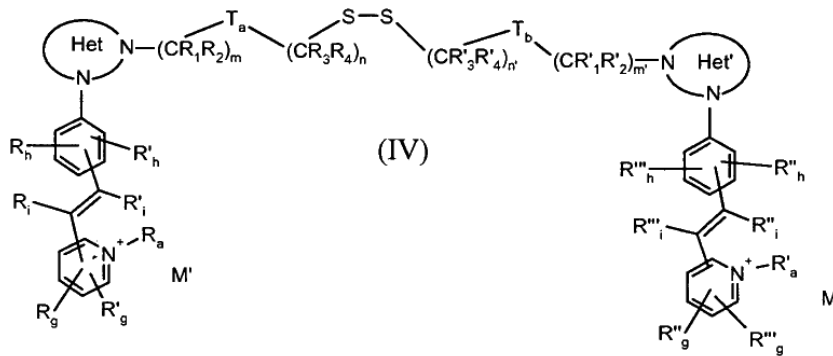
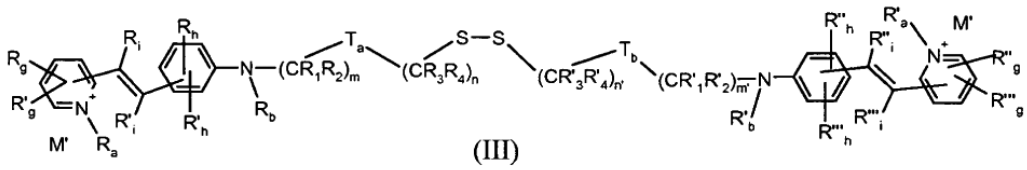


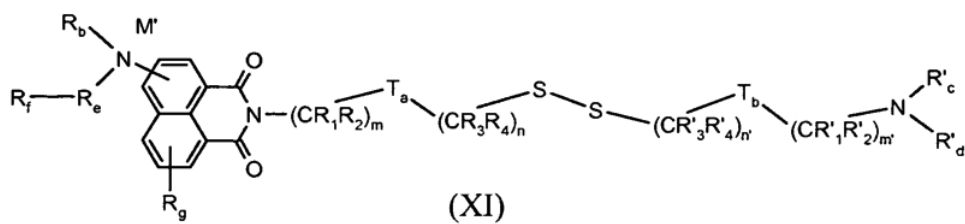
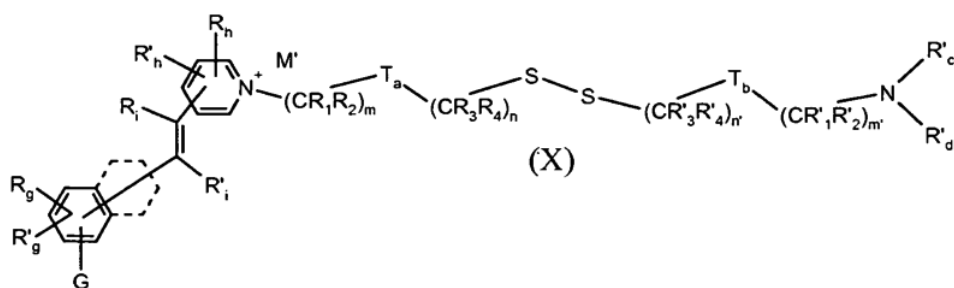
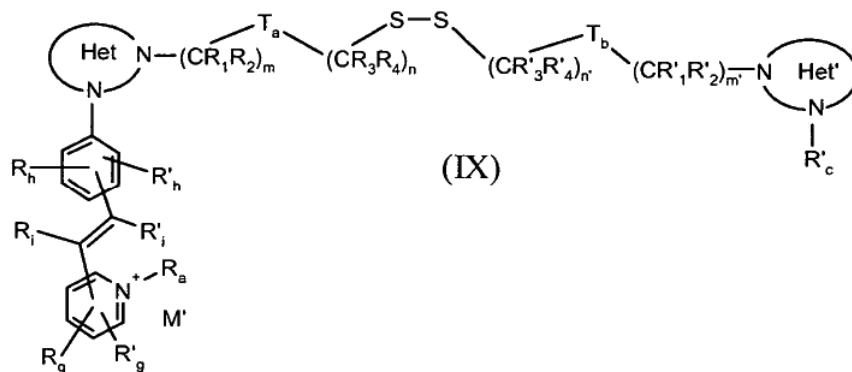
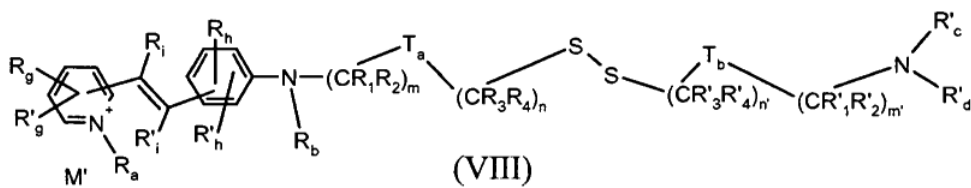
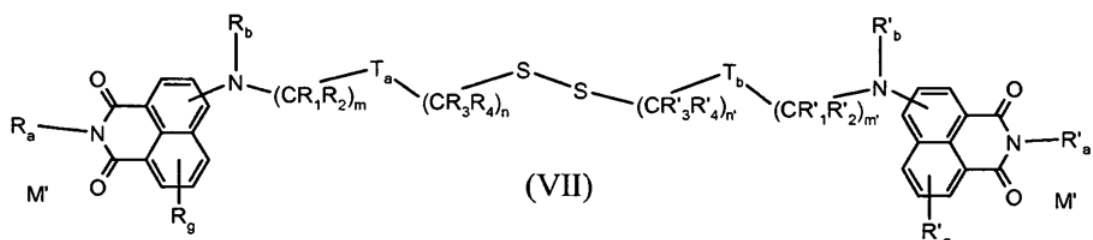
Con  representando el enlace con el grupo X o X', C_{sat} o C'_{sat}

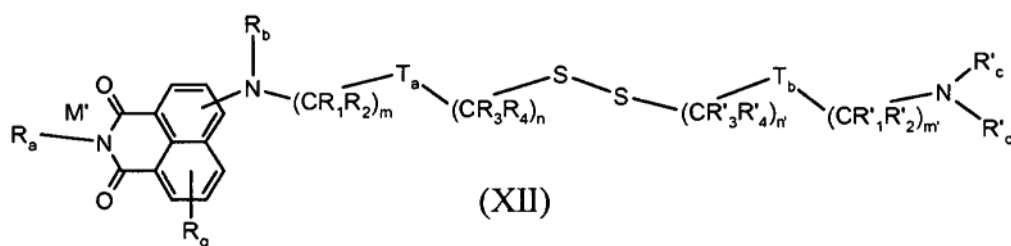
En el que R^e, R^f, R^g y R^h, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo en C₁-C₆ opcionalmente sustituido.

5

Según otra variante preferida, el colorante directo de disulfuro es un colorante fluorescente elegido entre:







En el que:

- 5 • G y G', idénticos o diferentes, representan un grupo $-NR_cR_d$, $-NR'_cR'_d$ o C_1-C_6 alcoxi opcionalmente sustituido, preferentemente no sustituido; preferentemente G y G' representan un grupo $-NR_cR_d$ y $-NR'_cR'_d$ respectivamente;
- 10 • R_a y R'_a , idénticos o diferentes, un grupo aril(C_1-C_4)alquilo o un grupo C_1-C_6 alquilo opcionalmente sustituido por un grupo hidroxilo o amino, C_1-C_4 alquilamino, C_1-C_4 dialquilamino, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; preferentemente R_a y R'_a representan un grupo C_1-C_3 alquilo opcionalmente sustituido por un grupo hidroxilo o un grupo bencilo;
- 15 • R_b , R'_b , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril(C_1-C_4)alquilo o un grupo C_1-C_6 alquilo opcionalmente sustituido; preferentemente R_b , R'_b representan un átomo de hidrógeno o un grupo C_1-C_3 alquilo o bencilo;
- 20 • R_c , R'_c , R_d y R'_d , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril(C_1-C_4)alquilo, C_1-C_6 alcoxi o un grupo C_1-C_6 alquilo opcionalmente sustituido; R_c , R'_c , R_d y R'_d representan preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, C_1-C_3 alcoxi, amino, C_1-C_3 (di)alquilamino o un grupo C_1-C_3 alquilo opcionalmente sustituido por i) un grupo hidroxilo, ii) amino, iii) C_1-C_3 (di)alquilamino, o iv) amonio cuaternario $(R'')(R''')(R''''N)^+$; o bien dos radicales adyacentes R_c y R_d , R'_c y R'_d llevados por el mismo átomo de nitrógeno forman conjuntamente un grupo heterocíclico o heteroarilo; preferentemente el heterociclo o el heteroarilo es monocíclico y comprende entre 5 y 7 eslabones; más preferentemente los grupos se eligen entre imidazolilo y pirrolidinilo;
- 25 • R_e y R'_e , idénticos o diferentes, representan una cadena de hidrocarburos en C_1-C_6 alquilenilo divalente, lineal o ramificada, opcionalmente insaturada;
- 30 • R_f y R'_f , idénticos o diferentes, representan un grupo amonio cuaternario $(R'')(R''')(R''''N)^+$ en el que R'' , R''' y R'''' , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo C_1-C_4 alquilo o bien $(R'')(R''')(R''''N)^+$ representa un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido preferentemente un grupo imidazolinio opcionalmente sustituido por un grupo C_1-C_3 alquilo;
- 35 • R_g , R'_g , R''_g , R'''_g , R_h , R'_h , R''_h y R'''_h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, C_1-C_4 alquilamino, C_1-C_4 dialquilamino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi en C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi en C_2-C_4 , alquilcarboniloxi alcoxycarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo o un radical C_1-C_8 alquilo opcionalmente sustituido por un grupo elegido entre C_1-C_{12} alcoxi, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, C_1-C_4 alquilamino y C_1-C_4 dialquilamino, o bien los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un
- 40 heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones y que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno; preferentemente R_g , R'_g , R''_g , R'''_g , R_h , R'_h , R''_h y R'''_h representan un átomo de hidrógeno, de halógeno o un grupo C_1-C_3 alquilo;
- 45 • O bien dos grupos R_g y R'_g ; R''_g y R'''_g ; R_h y R'_h ; R''_h y R'''_h llevados por dos átomos de carbono adyacentes, forman conjuntamente un ciclo benzo, indeno, un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado; estando el ciclo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo amino, C_1-C_4 alquilamino, C_1-C_4 dialquilamino, nitro, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi en C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi en C_2-C_4 , alquilcarboniloxi alcoxycarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo o un radical C_1-C_8 alquilo opcionalmente sustituido por: un
- 50 grupo elegido entre C_1-C_{12} alcoxi, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, C_1-C_4 alquilamino, C_1-C_4 dialquilamino, o bien los

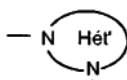
dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones y que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno; preferentemente R_g y R'_g ; R''_g y R'''_g forman conjuntamente un grupo benzo;

- 5 • O bien cuando G representa $-NR_cR_d$ y G' representa $-NR'_cR'_d$ dos grupos R_c y R'_c ; R'_c y R''_g ; R_d y R_g ; R'_d y R'''_g forman conjuntamente un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido por uno o varios grupos C_1-C_6 alquilo, preferentemente un heterociclo que contiene uno o dos heteroátomos elegidos entre nitrógeno y oxígeno y que comprende entre 5 y 7 eslabones; más preferentemente el heterociclo se elige entre los grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidinilo y pirrolidinilo;
- 10 • R_i , R'_i , R''_i y R'''_i , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo C_1-C_4 alquilo;
- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 y R'_4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo C_1-C_4 alquilo, C_1-C_{12} alcoxi, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, C_1-C_4 alquilamino, C_1-C_4 dialquilamino, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; preferentemente R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 y R'_4 son átomos de hidrógeno o un grupo amino; más preferentemente R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 y R'_4 representan un átomo de hidrógeno;
- 15 • T_a , T_b , idénticos o diferentes, representan i) un enlace covalente σ , ii) uno o varios radicales o combinaciones de los mismos elegidos entre $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$, $-CO-$, con R , R^o , idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C_1-C_4 , hidroxialquilo en C_1-C_4 ; o un aril(C_1-C_4)alquilo, preferentemente T_a es idéntico a T_b y representan un enlace covalente σ o un grupo elegido entre $-N(R)-$, $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$ y $-N^+(R)(R^o)-$, con R , R^o idénticos o diferentes representando un átomo de hidrógeno o un grupo
- 25 C_1-C_4 alquilo; más preferentemente T_a y T_b representan un enlace σ ; iii) un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no, preferentemente monocíclicos, preferentemente idénticos, que contienen preferentemente dos heteroátomos (más preferentemente dos átomos de nitrógeno) y que incluyen preferentemente de 5 a 7 eslabones como por ejemplo el imidazolío;

30



O



35

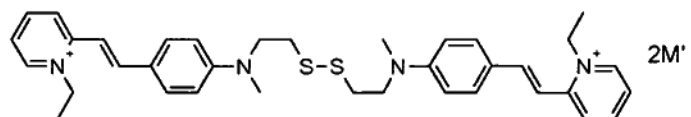
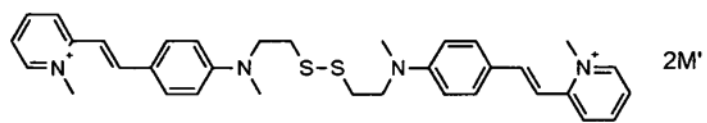
Idénticos o diferentes, representan un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; preferentemente los heterociclos son idénticos, monocíclicos, saturados, y comprenden en total dos átomos de nitrógeno y de 5 a 8 eslabones;

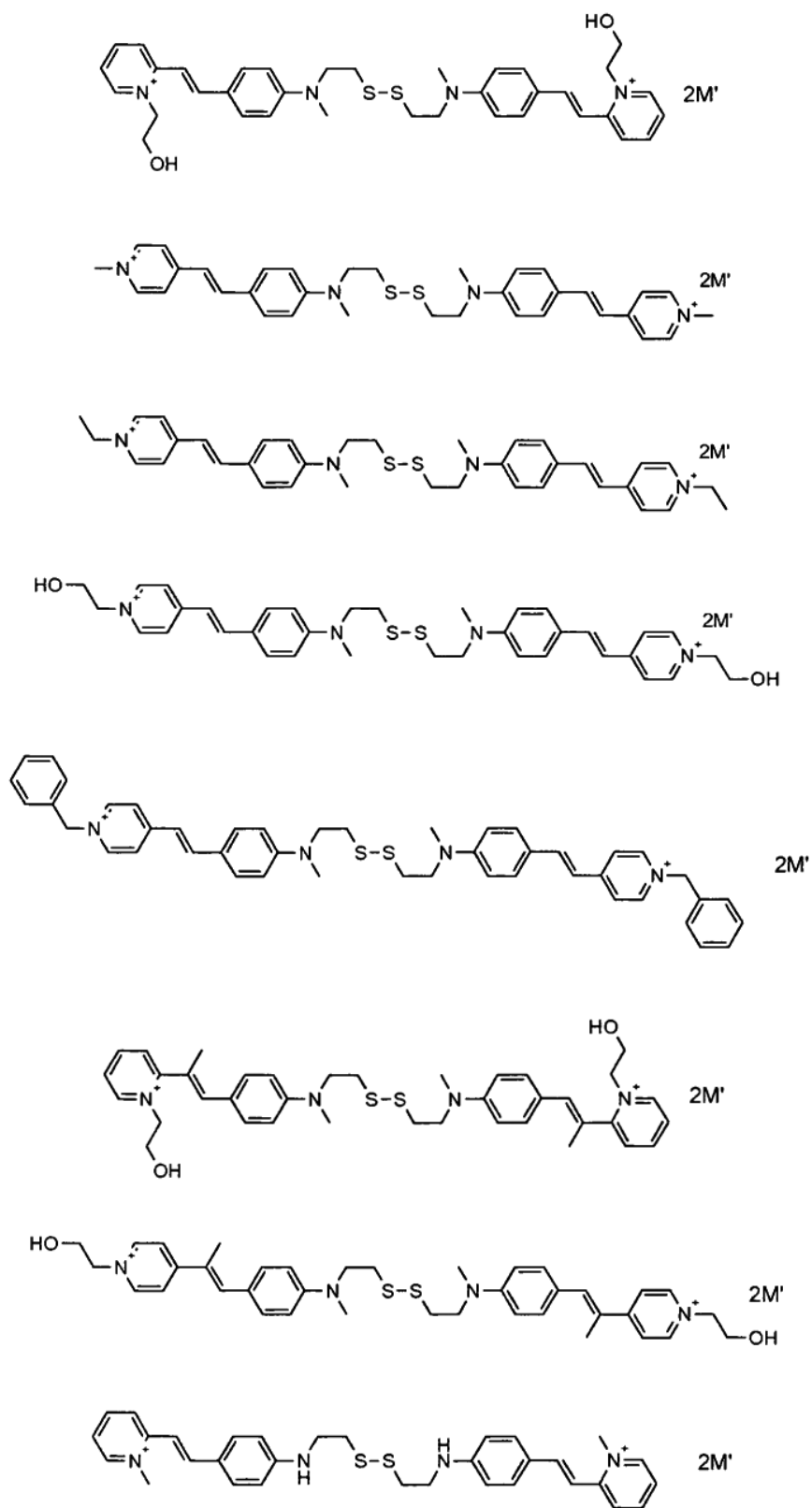
40 • Representan un grupo arilo o heteroarilo fusionado con el ciclo fenilo; o bien está ausente del ciclo fenilo; preferentemente cuando el ciclo está presente el ciclo es un benzo;

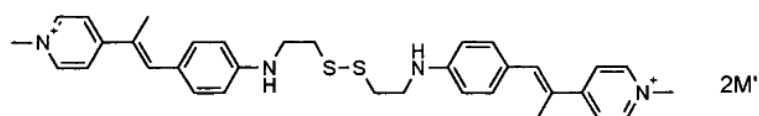
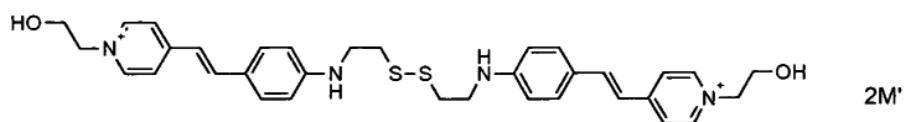
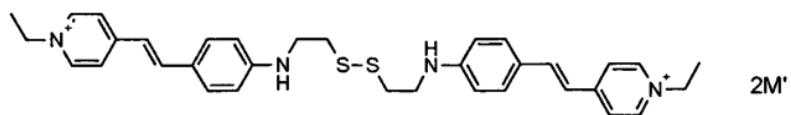
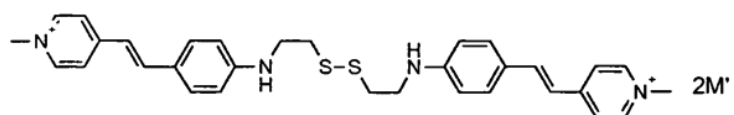
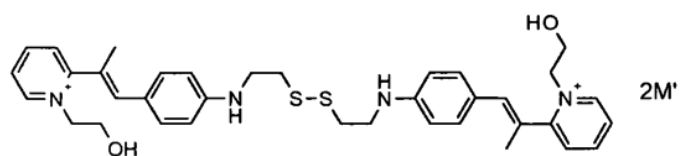
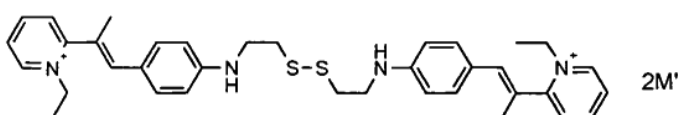
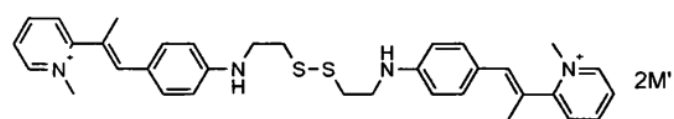
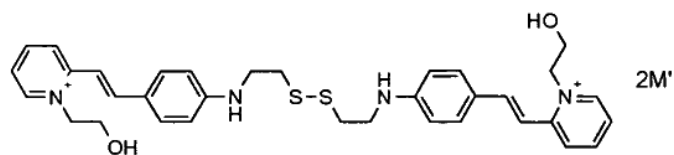
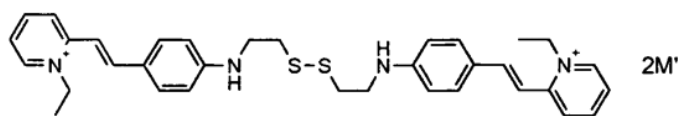
45 • m , m' , n y n' , idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido de forma inclusiva entre 0 y 6 con $m + n$, $m' + n'$, idénticos o diferentes, representando un número entero comprendido de forma inclusiva entre 1 y 10; preferentemente $m + n = m' + n' =$ un número entero comprendido de forma inclusiva entre 2 y 4; más preferentemente $m + n = m' + n' =$ un número entero igual a 2;

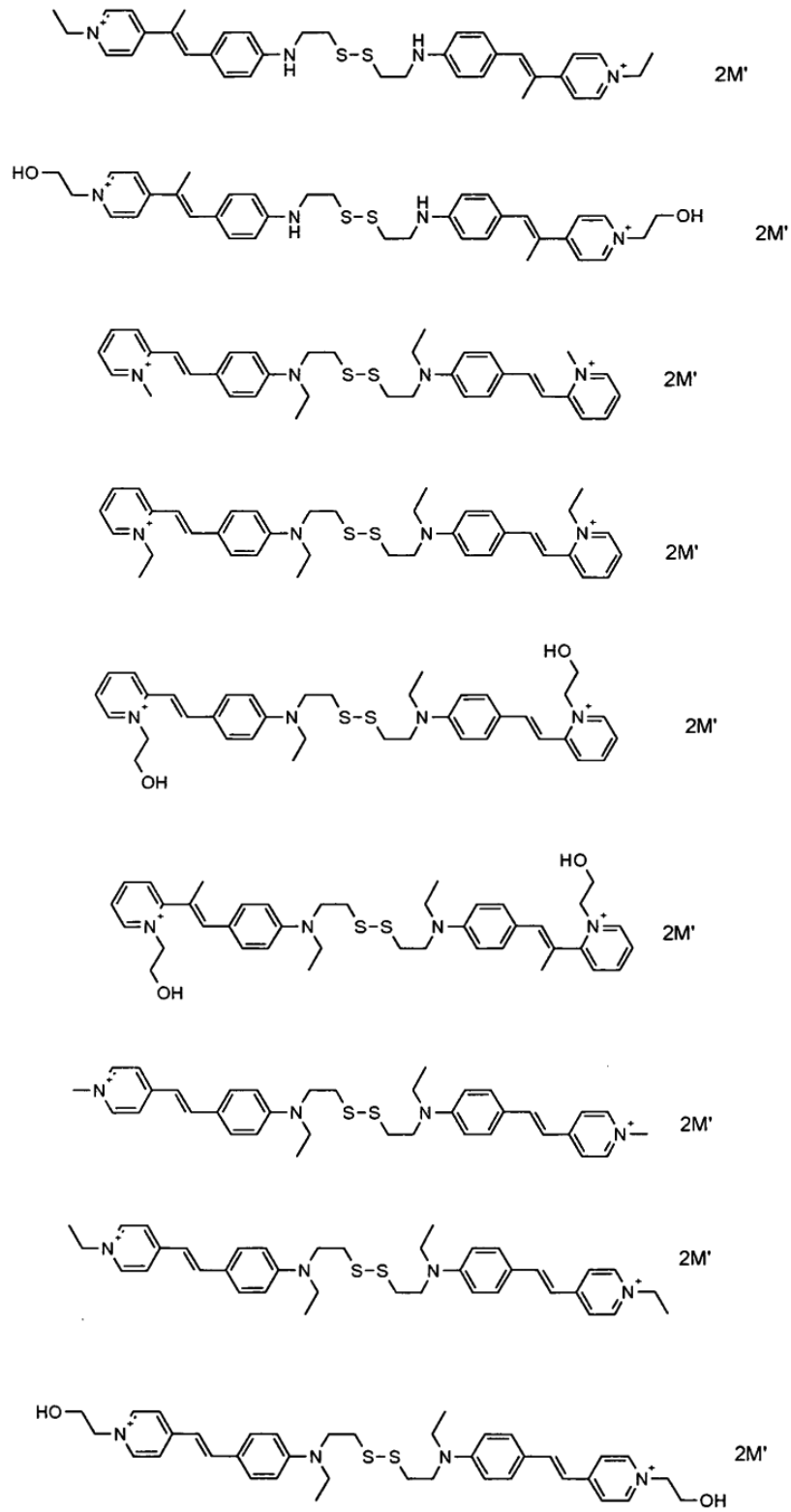
Con M' representando una sal de ácido orgánico o mineral.

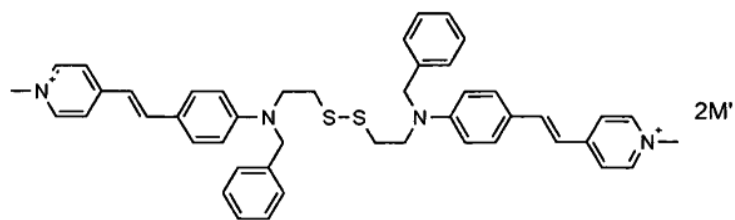
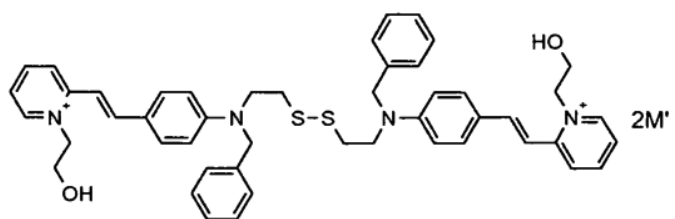
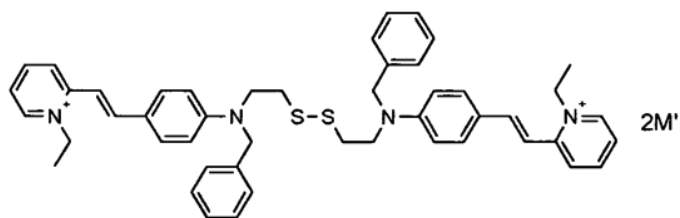
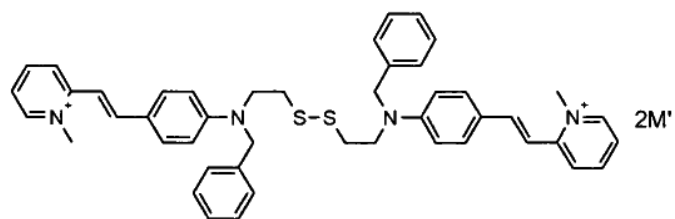
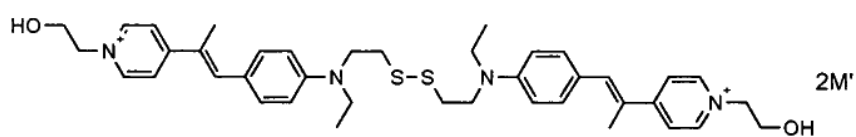
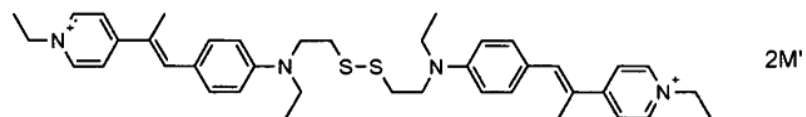
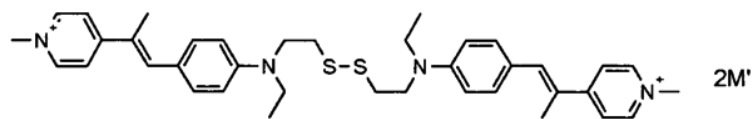
50 A modo de ejemplos de colorantes directos de disulfuro fluorescentes, se puede citar todavía especialmente los compuestos siguientes:

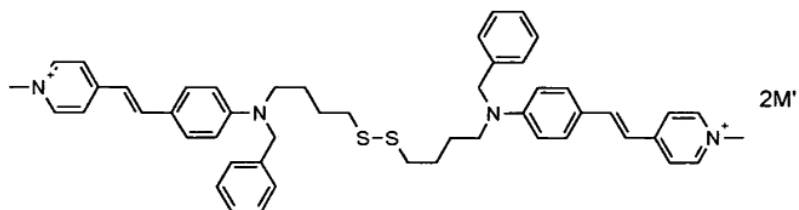
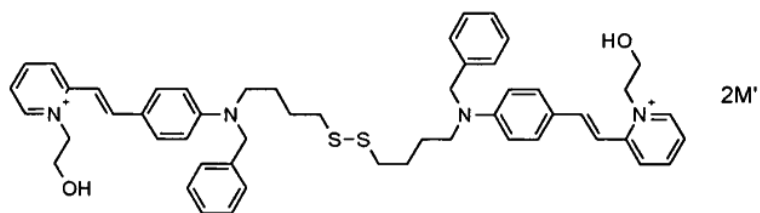
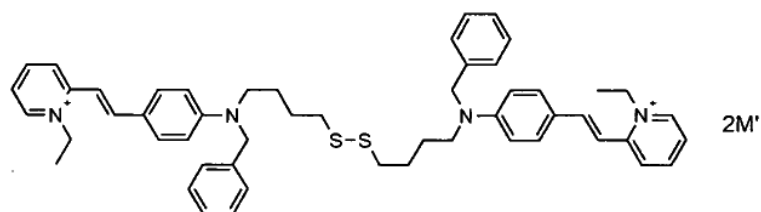
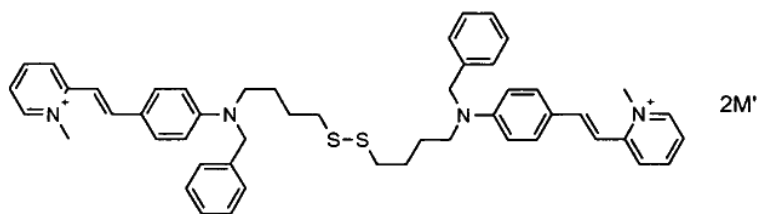
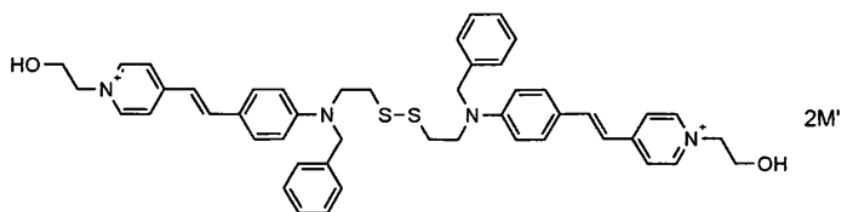
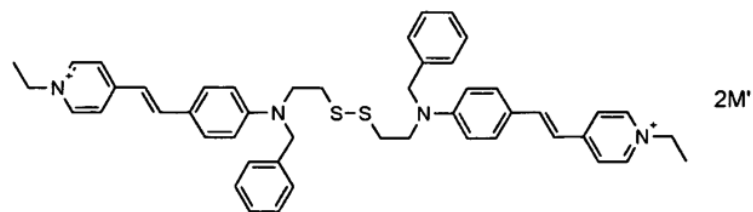


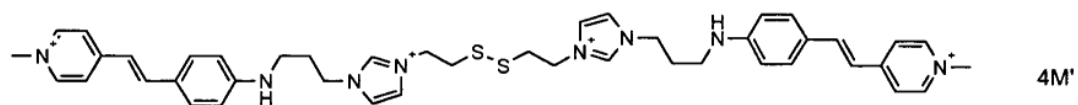
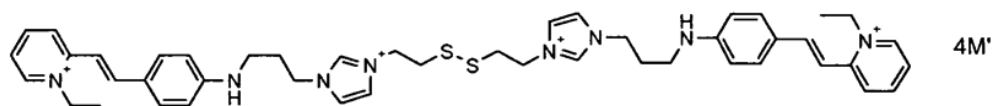
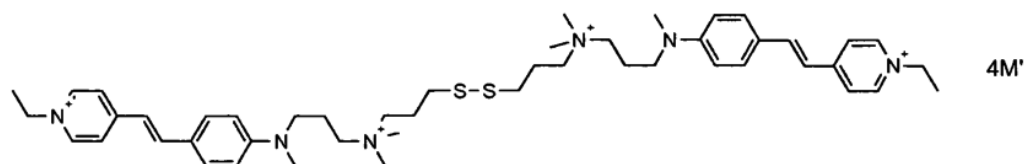
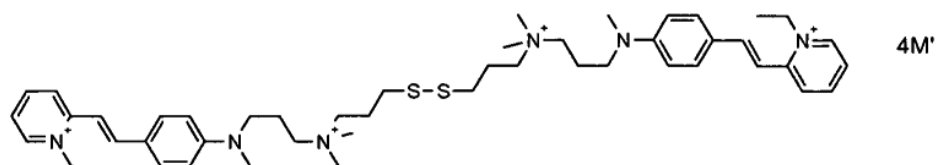
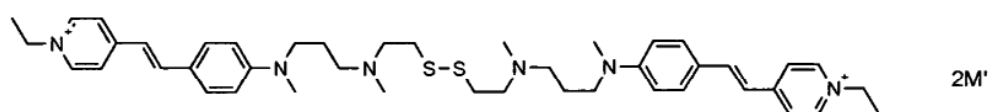
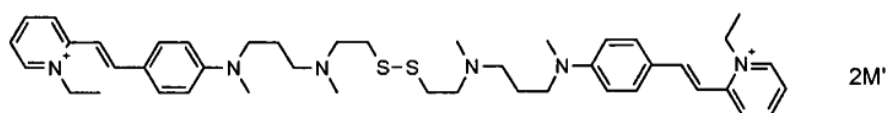
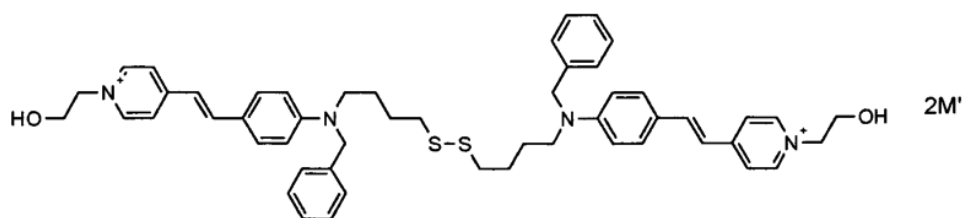
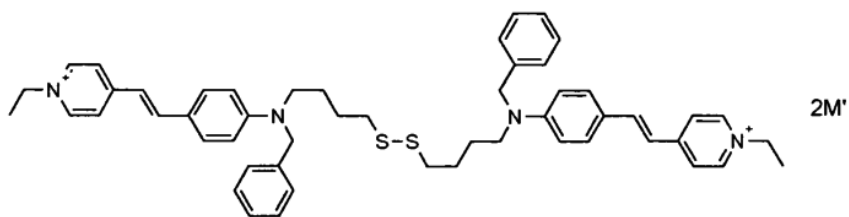


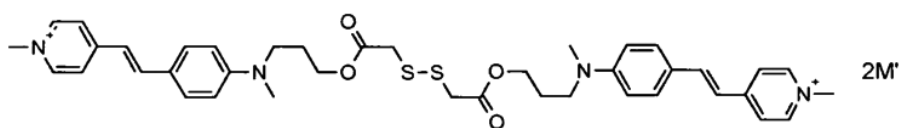
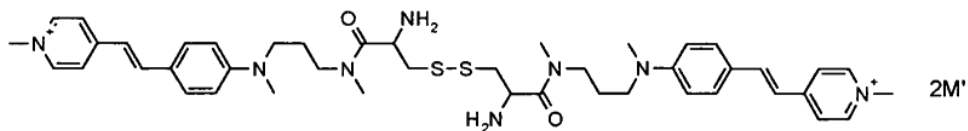
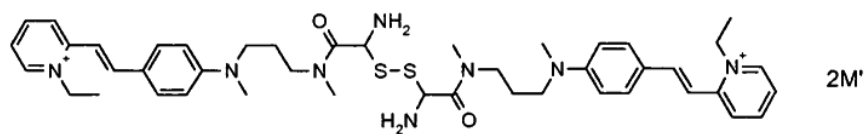
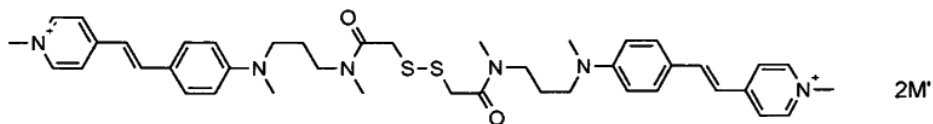
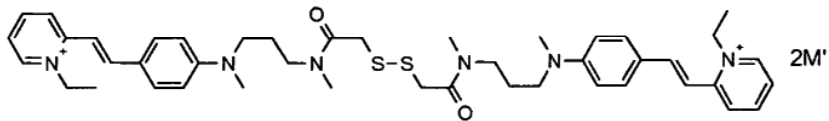
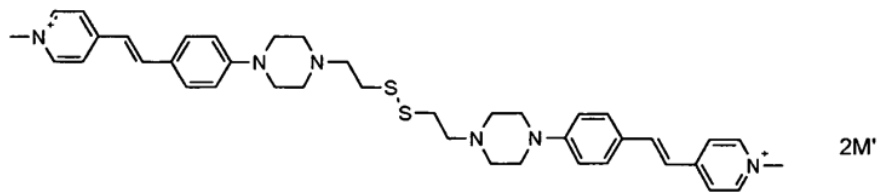
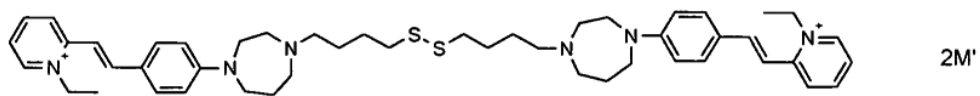
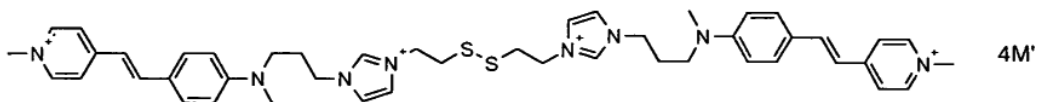
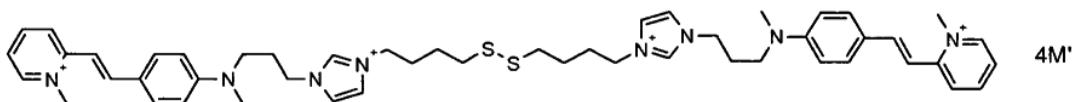


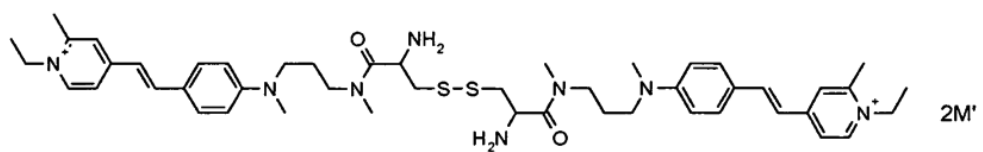
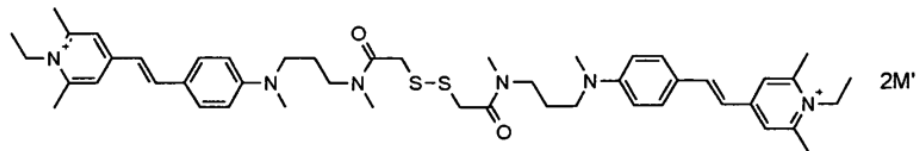
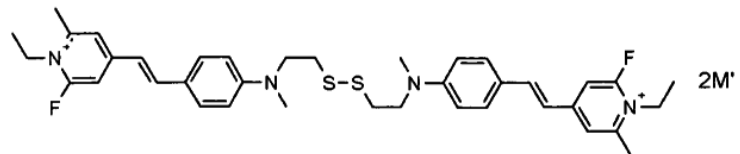
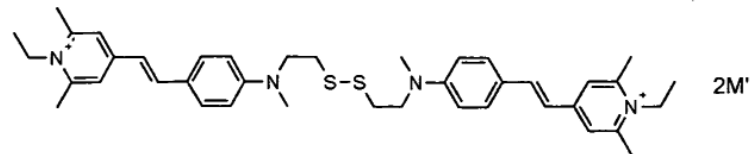
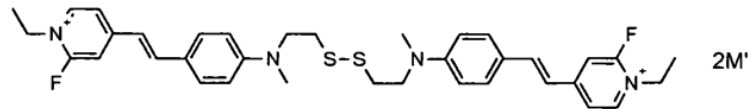
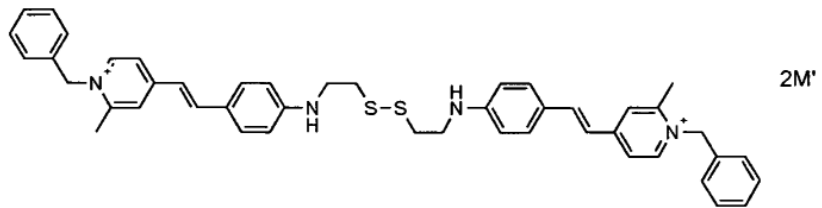
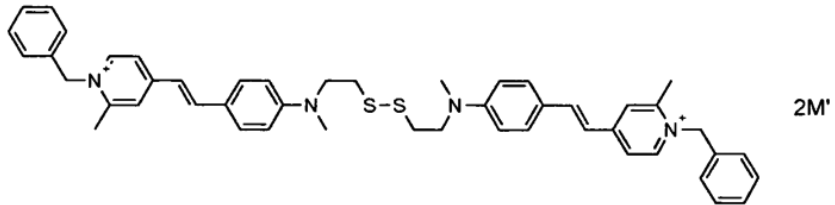
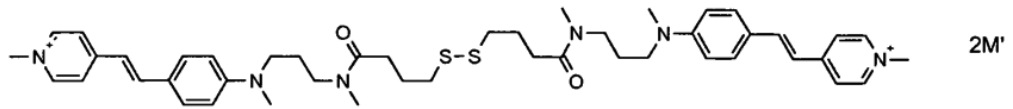


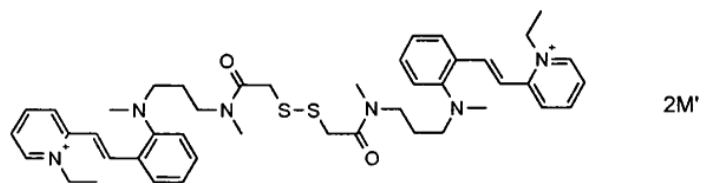
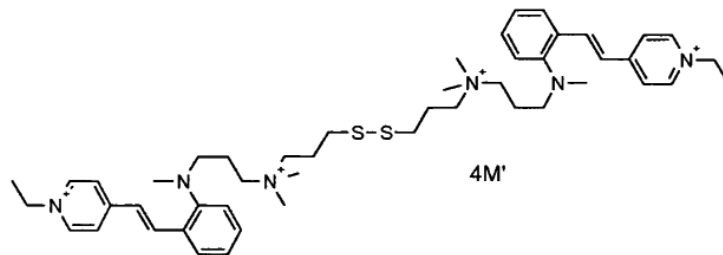
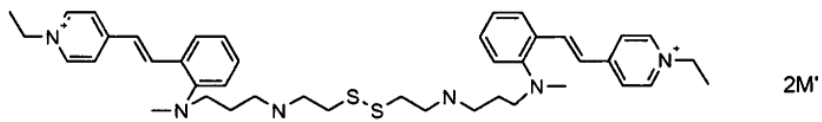
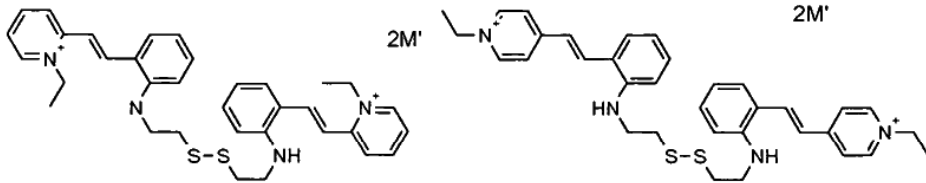
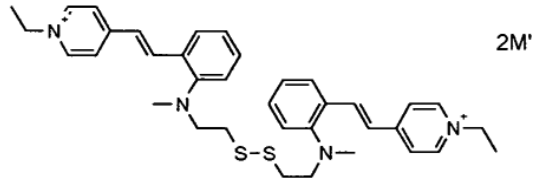
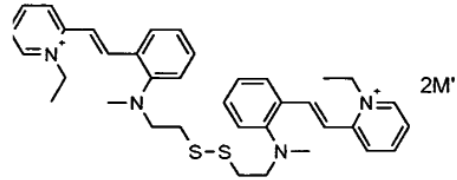
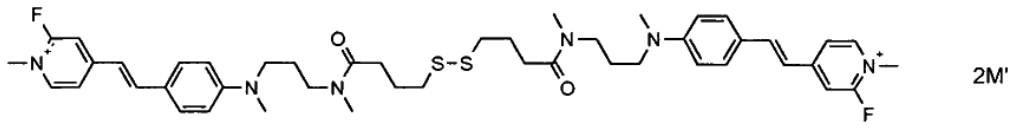


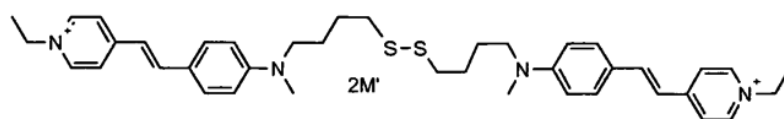
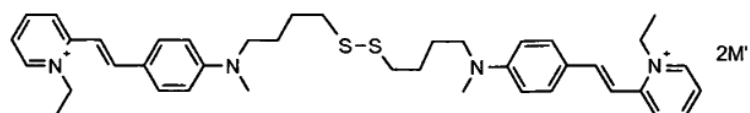
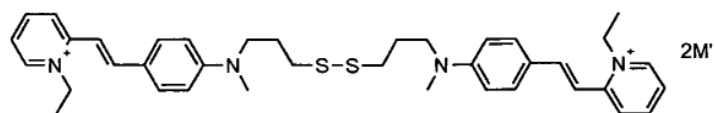
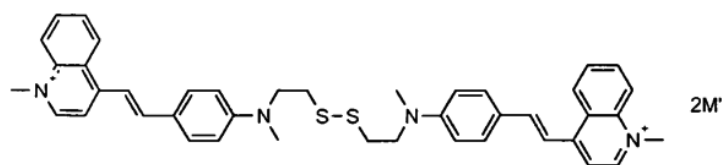
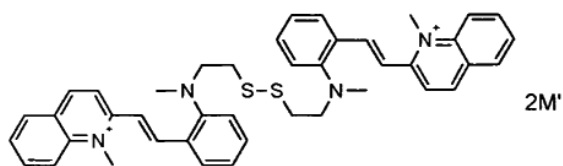
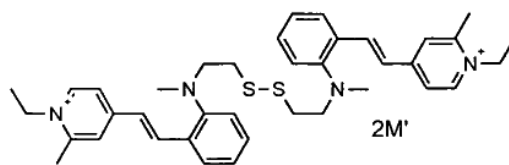
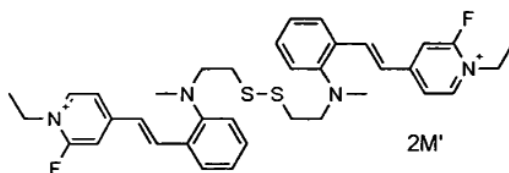
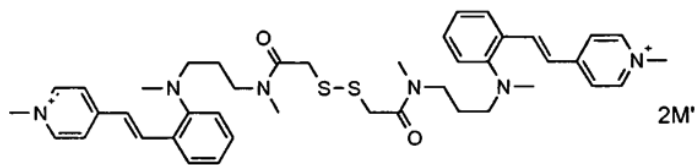


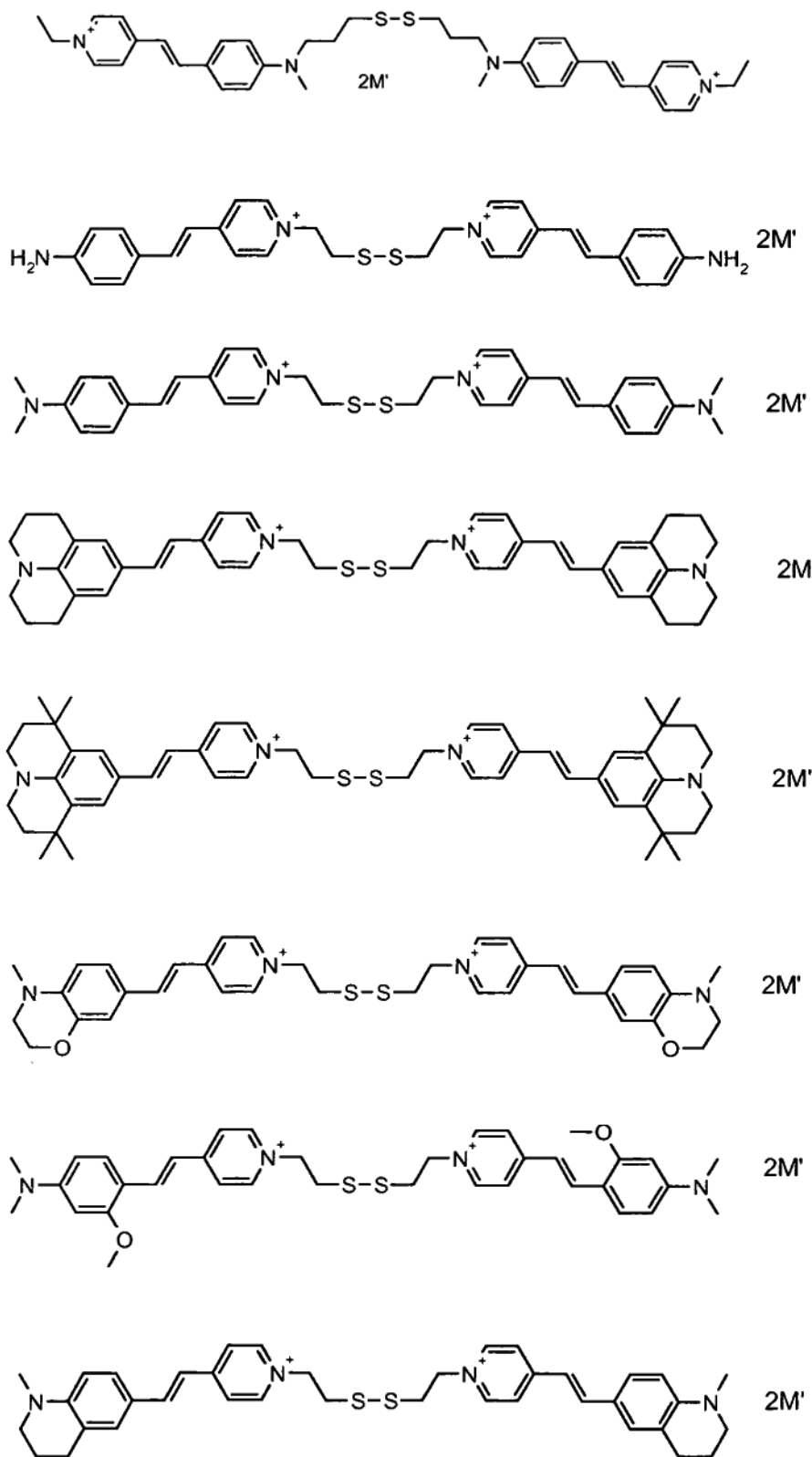


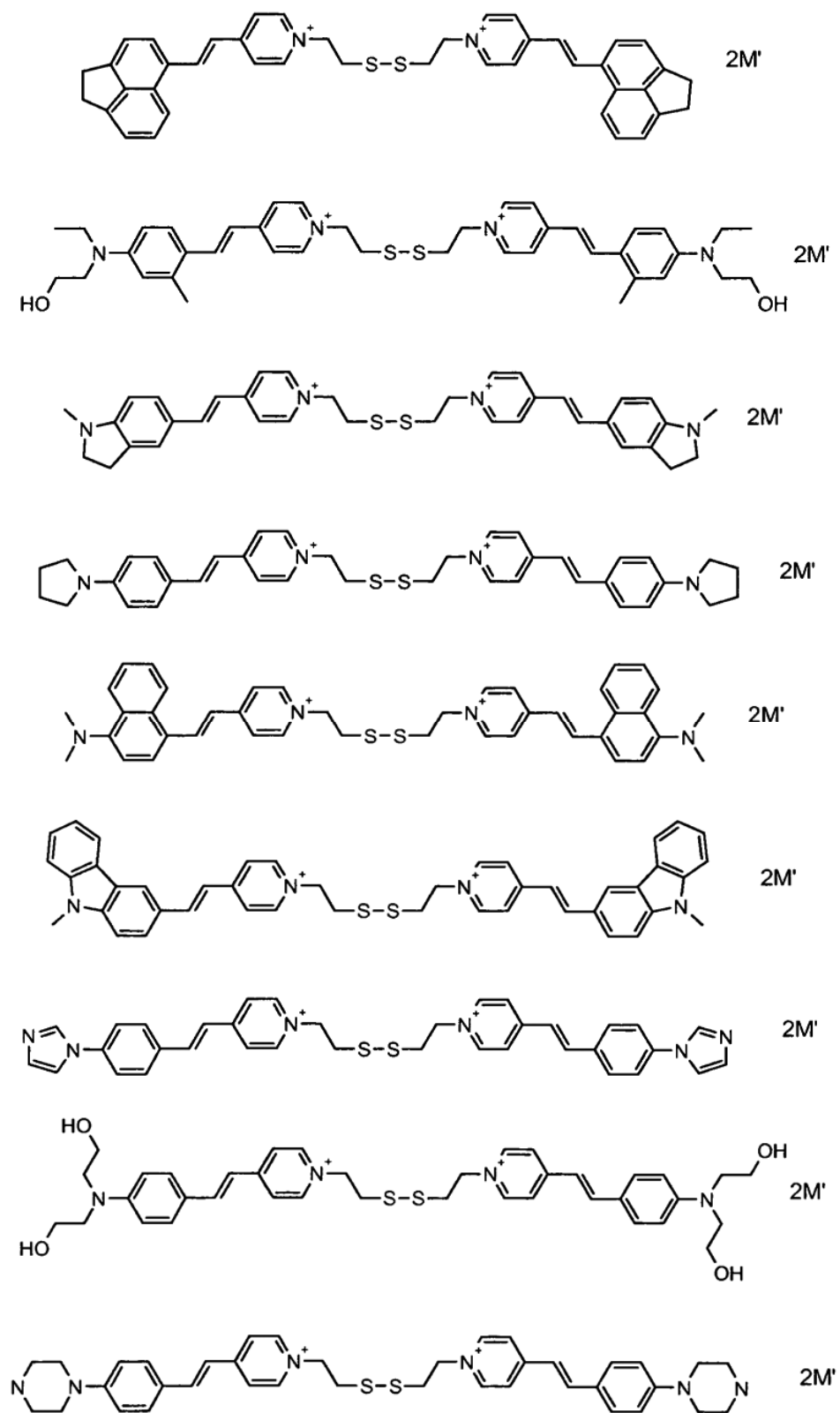


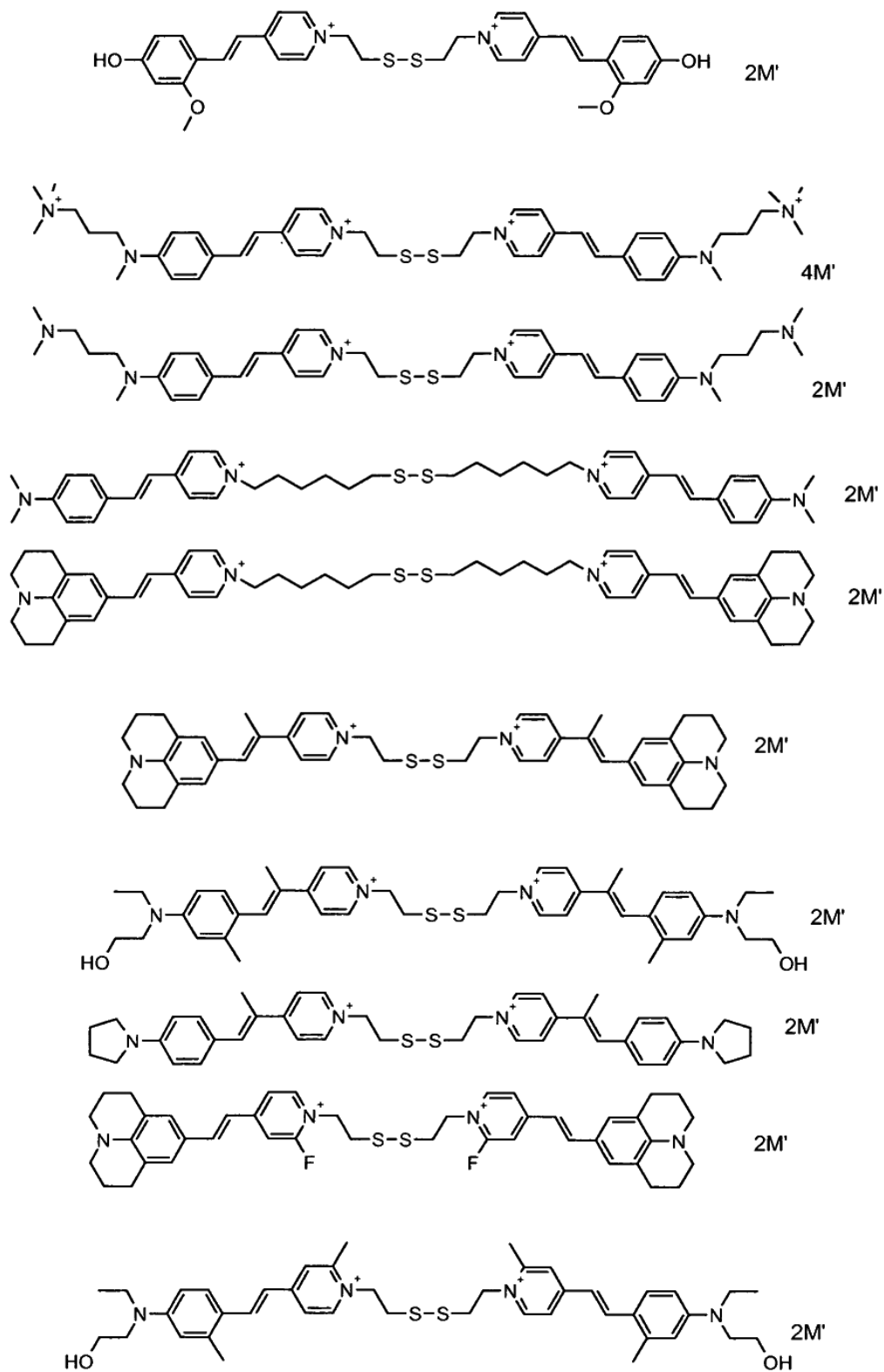


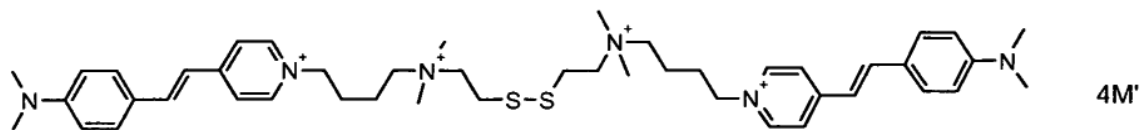
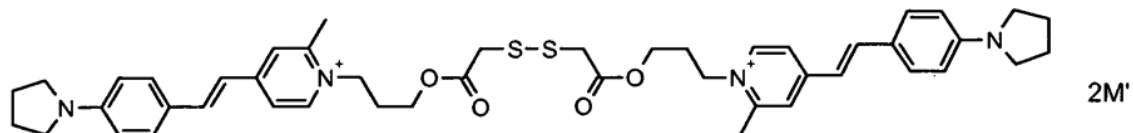
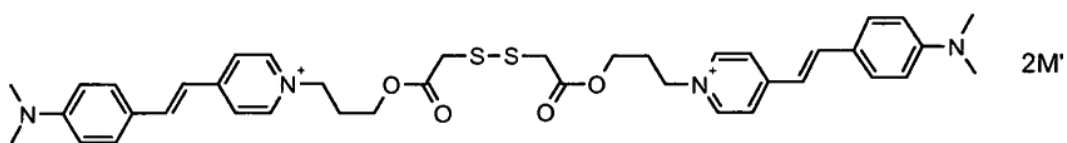
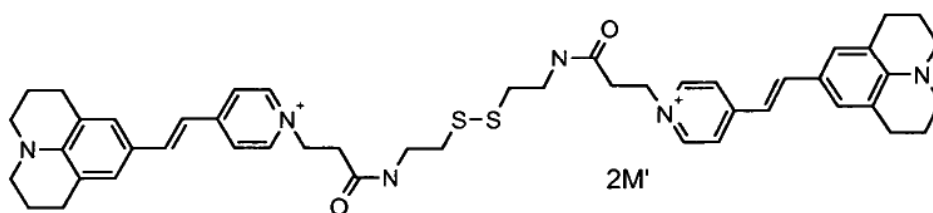
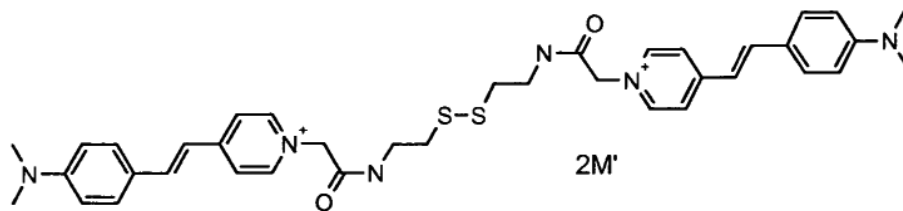
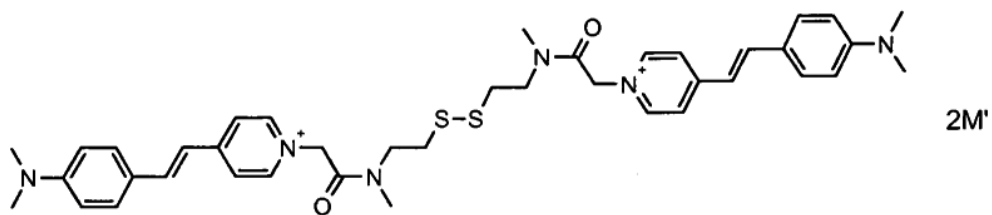
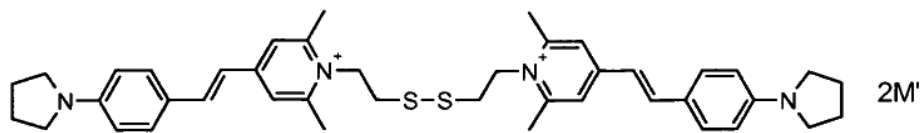


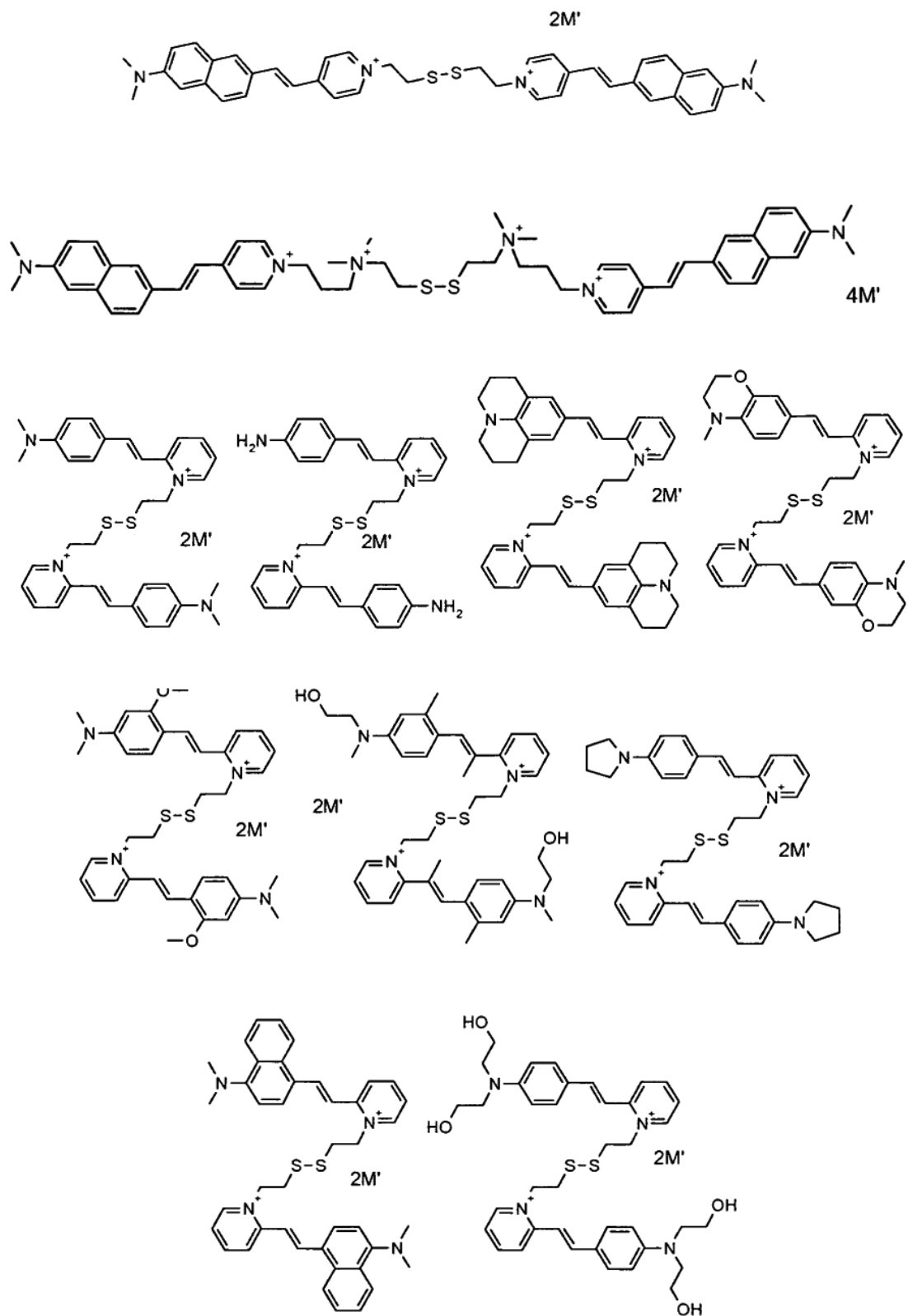


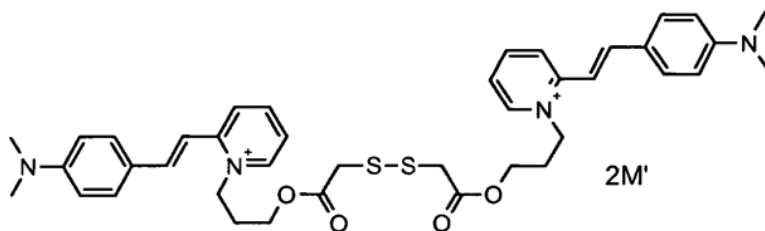
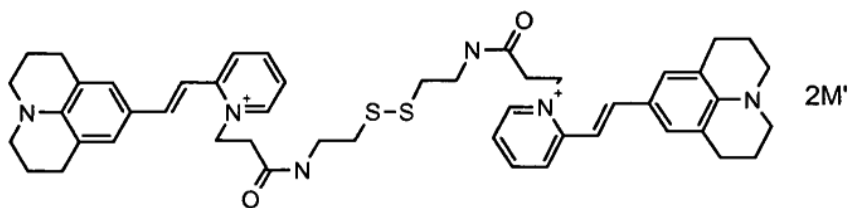
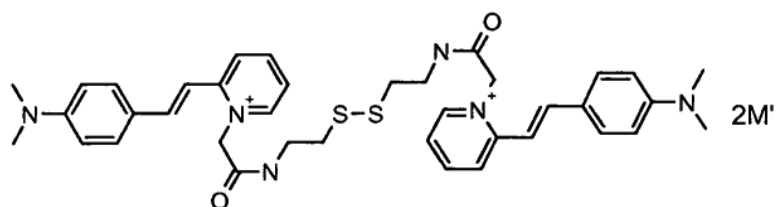
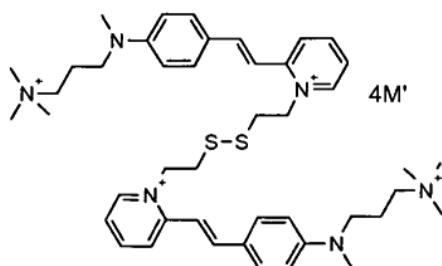


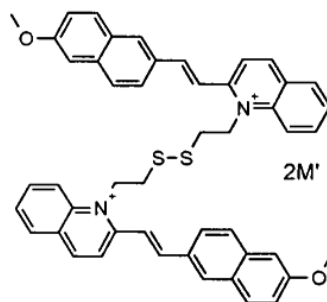
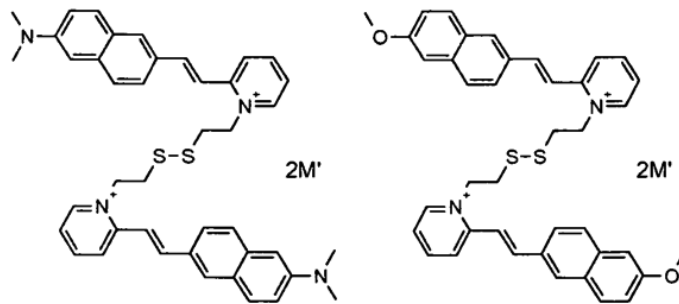
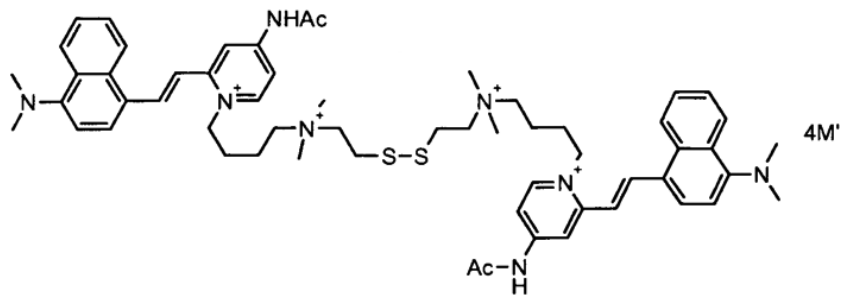
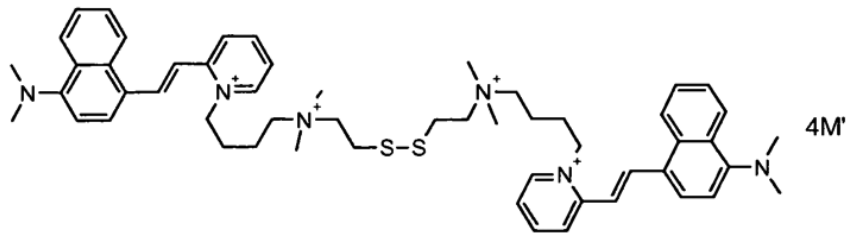
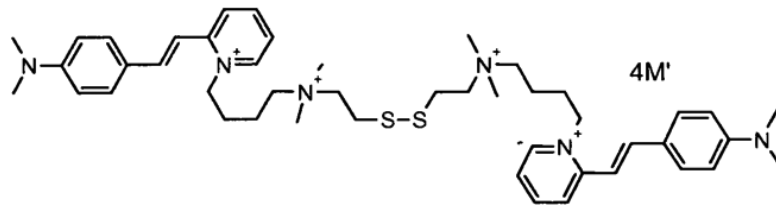


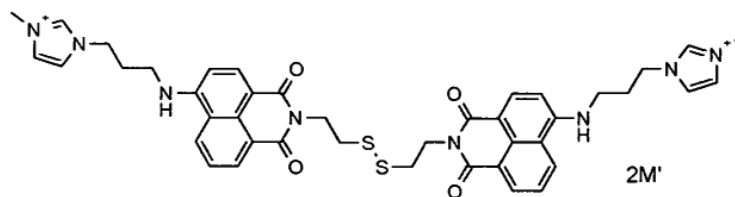
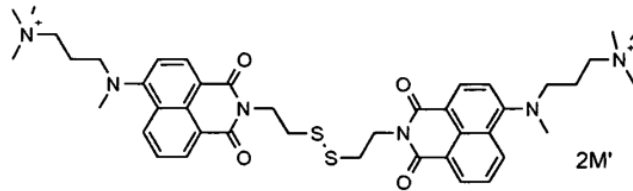
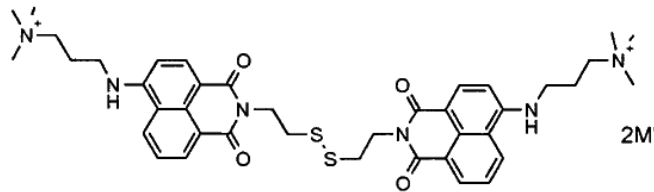
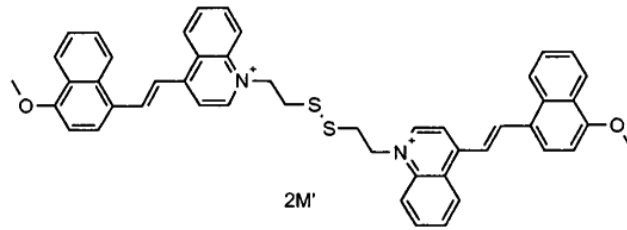
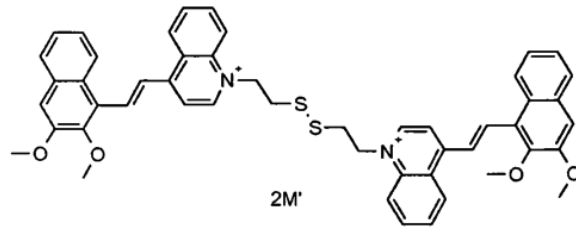
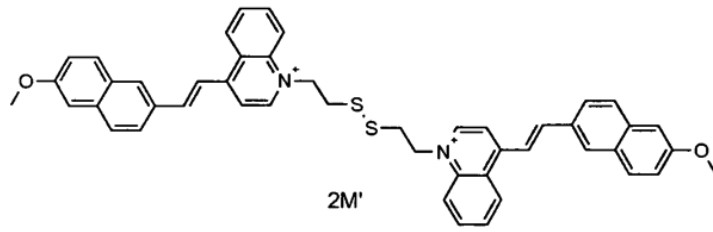


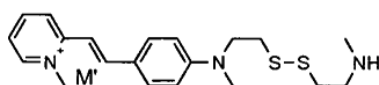
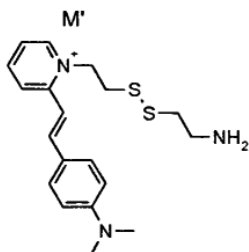
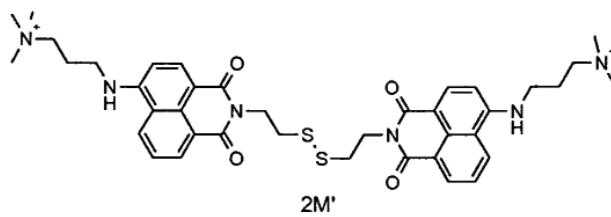
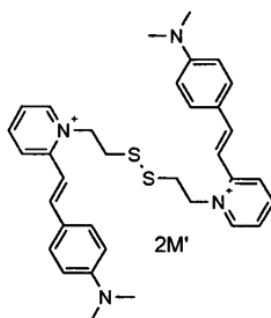
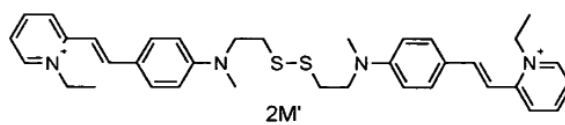
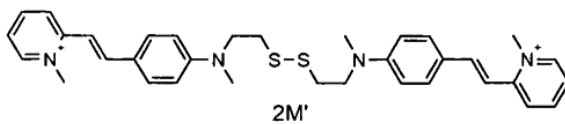
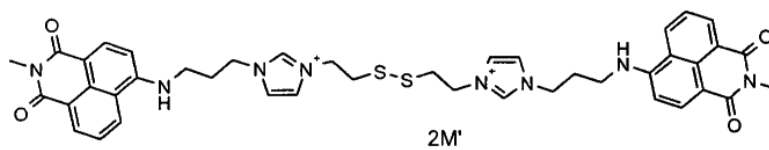


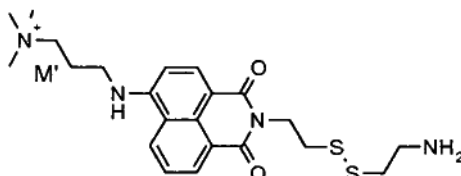
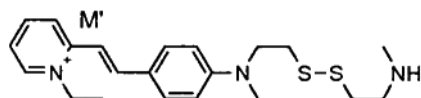




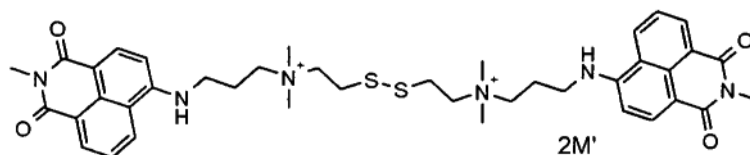








Y



5

Con M' representando una sal de ácido orgánico o mineral.

Según una segunda variante preferida, a modo de colorantes directos de disulfuro, se pueden usar los descritos en las solicitudes de patente GB 2412916, WO 05097051, WO 06134043, WO 06134051, WO 06136516, WO 06136518, WO 06136617.

1.5. Sal de ácido orgánico o mineral:

La sal de ácido orgánico o mineral se elige más en particular entre clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, entre ellos metilsulfato y etilsulfato, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, metosulfatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos, acetatos, triflatos y tetrafluoroboratos.

1.6. Preparación de colorantes directos de disulfuro, fluorescentes o no:

20

Los colorantes directos de disulfuro pueden prepararse según procedimientos conocidos para el experto en la materia.

Según una primera posibilidad, se puede hacer reaccionar un compuesto disulfuro que comprende dos funciones amina, preferentemente primaria o secundaria con una cantidad suficiente de un "cromóforo reactivo fluorescente o no" o de un compuesto que comprende dicho "cromóforo reactivo fluorescente o no", en otros términos que comprende una función electrófila.

25

Entre los "cromóforos reactivos", se pueden citar los colorantes reactivos que incluyen especialmente una función vinilsulfona, sulfatoetilsulfona, mono-diclorotriazina, mono-dicloropirimidina, difluoro-cloropirimidina, dicloroquinoxalina, bromovinilsulfona.

30

Son convenientes también, como cromóforos reactivos, los compuestos cromóforos que comprenden al menos un grupo susceptible de reaccionar con una función amina para dar un grupo sulfamida (-SO₂-NR-), amida (-CO-NR-). Por ejemplo, se pueden mencionar los grupos -SO₃W', -COOW' (con W' representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, como sodio, potasio, un grupo amonio, un grupo amonio sustituido por uno o varios grupos alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, en C₁-C₁₀, opcionalmente portadores de al menos un hidroxilo), que se puede activar previamente, según procedimientos conocidos, respectivamente en grupo -SO₂Cl, -COCl.

35

Puede plantearse así la implementación, como cromóforo reactivo, de los colorantes ácidos del Índice de Colores registrados como tales.

40

Se podrá hacer referencia especialmente a la obra *Advanced Organic Chemistry*, marzo, 4.^a ed., para tener más detalles sobre las condiciones operativas aplicadas.

- 5 Siempre en el marco de esta primera posibilidad, se pueden implementar cromóforos que comprenden un grupo lábil directamente ligado o no al cromóforo y susceptible de ser sustituido por un grupo amina, tal como Cl, Br, F, O-alquilo (por ejemplo, O-Me), O-arilo, O-alquilarilo (por ejemplo, O-bencilo).

10 Los colorantes directos de disulfuro pueden obtenerse también, en el marco de esta posibilidad, usando cromóforos que poseen una función acrilato (-OCO-C=C-) en la que se efectúa una reacción de adición.

15 De acuerdo con otra posibilidad, los colorantes directos de disulfuro pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto disulfuro con un compuesto portador de dos funciones ácido carboxílico activadas según los procedimientos clásicos (por ejemplo, reacción con una carbodiimida o con cloruro de tionilo). El producto resultante se pone seguidamente en reacción con un cromóforo portador de una función nucleófila, por ejemplo de tipo amina primaria o secundaria, o de tipo alcohol alifático o aromático como el fenol.

Además, se podrá hacer referencia a la obra *Advanced Organic Chemistry*, marzo, 4.^a ed., para tener más detalles sobre las condiciones operativas puestas en práctica.

20 De acuerdo con una tercera posibilidad, los colorantes directos de disulfuro pueden obtenerse por reacción de un compuesto que comprende un grupo disulfuro y dos grupos hidroxilo activados previamente en grupos salientes (por ejemplo, mesilato, tosilato) con un cromóforo portador de una función nucleófila, ventajosamente de tipo amina primaria, secundaria o terciaria, heteroaromático o no, por ejemplo de tipo piridina, imidazol, bencimidazol.

25 De acuerdo con una cuarta posibilidad, los colorantes directos de disulfuro pueden obtenerse por oxidación dispuesta de colorantes portadores de una función SH.

30 De acuerdo con una quinta posibilidad, y especialmente para la preparación de compuestos que responden a la fórmula (II) y (III), los colorantes directos de disulfuro pueden obtenerse por una variante de las posibilidades una, dos o tres descritas anteriormente, usando una cantidad molar de reactivo disulfuro superior o igual a la cantidad molar de reactivo que contiene el grupo cromóforo.

35 La preparación de colorantes directos de disulfuro que responden a la fórmula (I) para los que A y A' son idénticos se facilita, por el contrario, mediante el empleo de una cantidad molar de reactivo que contiene el grupo cromóforo preferentemente superior o igual a dos veces la cantidad de reactivos de disulfuro.

40 De acuerdo con una sexta posibilidad, y especialmente para la preparación de compuestos que responden a la fórmula (I) en la que $v = 0$ y los dos grupos A, A' por una parte y X y X' por otra parte, son diferentes, los compuestos de disulfuro pueden obtenerse a partir de compuestos de disulfuro que responden a la fórmula (III).

II. Composición de tinte:

II.1. Colorantes:

45 La composición de tinte según la invención puede contener uno o varios colorantes directos de disulfuro. La composición contiene preferentemente una cantidad de colorante directo de disulfuro comprendida entre el 0,001 y el 10 % en peso y más preferentemente todavía entre el 0,005 y el 5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

50 La composición de tinte puede contener además colorantes directos adicionales, exentos de enlace de disulfuro, de naturaleza no iónica, catiónica o aniónica o mezclas de los mismos.

55 El o los colorantes directos adicionales presentes en la composición de tinte están presentes en general en un contenido comprendido entre el 0,0005 y el 12 % en peso, preferentemente entre el 0,005 y el 6 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

El medio apropiado para la tintura, denominado también soporte de tintura, es un medio cosmético constituido generalmente por agua o por una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico. A modo de disolvente

orgánico, se pueden citar por ejemplo los alcanos inferiores en C₁-C₄, tales como el etanol y el isopropanol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, los polioles o éteres de polioles tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetilico y monobutílico de etilenglicol, el propilenglicol o sus éteres tales como, por ejemplo, el monometiléter de propilenglicol, el butilenglicol, el dipropilenglicol así como los 5 alquiléteres de dietilenglicol como, por ejemplo, el monoetiléter o el monobutiléter del dietilenglicol, o incluso el glicerol. Se pueden usar igualmente como disolventes los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles, y las mezclas de estos compuestos. También se puede usar el carbonato de propileno

Los disolventes orgánicos, cuando están presentes, están presentes preferentemente en proporciones 10 preferentemente comprendidas entre el 1 y el 40 % en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición de tinte, y más preferentemente todavía entre el 5 y el 30 % en peso aproximadamente.

II.2. Agente alcalino:

15 La composición según la invención comprende además uno o varios agentes alcalinos de tipo hidróxido mineral u orgánico en cantidad tal que el pH de la composición está comprendido entre 10 y 14, preferentemente entre 12 y 14.

Más en particular, el agente alcalino de tipo hidróxido se elige entre los hidróxidos de metal alcalino, alcalinotérreo, 20 de metales de transición, en particular de los grupos IIIB, IVB, VB y VIB, de lantánidos o de actínidos, hidróxidos de amonio, hidróxido de guanidina, o mezclas de los mismos.

A modo de ejemplos de dichos compuestos, se pueden citar hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, hidróxido de francio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, 25 hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidróxido de manganeso, hidróxido de cinc, hidróxido de cerio, hidróxido de lantano, hidróxido de actinio, hidróxido de torio, hidróxido de aluminio, hidróxido de guanidina y los hidróxidos de amonio cuaternarios.

Debe observarse que algunos hidróxidos, y más en particular el hidróxido de guanidina, pueden encontrarse en la 30 forma de precursores, es decir, de al menos dos compuestos que, puestos en contacto, conducen mediante una reacción química a hidróxido de guanidina. A modo de ejemplo, se puede citar así la asociación de un hidróxido de un metal alcalinotérreo, como por ejemplo el calcio, con el carbonato de guanidina.

Preferentemente, el agente alcalino de tipo hidróxido mineral u orgánico se elige entre los hidróxidos de sodio, de 35 potasio, de calcio, de guanidina o mezclas de los mismos.

De manera aún más preferida, el agente alcalino hidróxido mineral u orgánico se elige entre los hidróxidos de sodio, de guanidina o mezclas de los mismos.

40 Ventajosamente, la cantidad de agente alcalino hidróxido es comprendida entre el 0,5 y el 10 % en peso, y preferentemente entre el 1 y el 8 % en peso con respecto al peso de la composición.

II.3. Adyuvantes:

45 La composición puede comprender igualmente tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o mezclas de los mismos. Los tensioactivos usados comprenden preferentemente una cadena alquilo o acilo en C₁₀-C₂₄, más en particular en C₁₂-C₂₄, y preferentemente en C₁₂-C₂₂, opcionalmente de mono- o poli- oxialquileno o mono- o poli- glicerol.

50 En lo que se refiere a los tensioactivos aniónicos, se usan habitualmente sales, en particular sales de metales alcalinos tales como sales de sodio, sales de amonio, sales de aminas, sales de aminoalcoholes o sales de metales alcalinotérreos, por ejemplo, de magnesio, de los compuestos siguientes, en solitario o en mezcla:

- Alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilamidoetersulfatos, alquilarilpolietersulfatos;
- 55 - Alquilsulfonatos, alquilamidasulfonatos, alquil-arilsulfonatos;
- Alquilsulfosuccinatos, alquiletersulfosuccinatos, alquilamida-sulfosuccinatos;

- Alquilsulfoacetatos;

- Acilsarconisatos; y acilglutamatos:

5 - Ésteres de alquilo y de ácidos poliglucósido-carboxílicos tales como glucósido-citratos de alquilo, poliglucosidotartratos de alquilo y poliglucósido-sulfosuccinatos de alquilo;

- Alquilsulfosuccinamatos;

10 - Acilisetionatos, N-aciltauratos; acil-lactilatos;

- Ácidos de alquil-D-galactósido-urónicos;

15 - Ácidos alquiléter-carboxílicos de polioxialquileno, ácidos alquilariléter-carboxílicos de polioxialquileno, ácidos alquilamidoéter carboxílicos de polioxialquileno;

Incluyendo el grupo alquilo o acilo (RCO-) de estos compuestos de 10 a 24 átomos de carbono y designando el grupo arilo preferentemente un grupo fenilo o bencilo; el número de grupos de oxialquileno, y preferentemente de oxietileno, está comprendido entre 2 y 50.

20

En lo que se refiere a los tensioactivos no iónicos, estos últimos pueden elegirse ventajosamente entre los compuestos siguientes, en solitario o en mezcla:

- Alcoholes grasos de polietoxilo, de polipropoxilo o de poliglicerol,

25

- Alfa-dioles de polietoxilo, de polipropoxilo o de poliglicerol, estando el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno comprendido entre 2 y 50; estando el número de grupos glicerol comprendido entre 2 y 30;

- Copolímeros de óxido de etileno y de óxido de propileno,

30

- Condensados de óxido de etileno y de óxido de propileno en alcoholes grasos;

- Alcanolamidas grasas de polietoxilo que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno;

35 - Amidas grasas de poliglicerol que incluyen de 1 a 5 grupos glicerol;

- Ésteres etoxilados de ácidos grasos de sorbitano que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno, ésteres de ácidos grasos de sacarosa, ésteres de ácido graso de polietilenglicol;

40 - Alquilpoliglucósidos, derivados de N-alquilglucamina;

Comprendiendo estos compuestos una cadena alquilo o acilo que comprende de 10 a 24 átomos de carbono.

45 Los tensioactivos catiónicos que entran en la composición según la invención pueden elegirse especialmente entre los compuestos siguientes, en solitario o en mezcla:

- Sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias, opcionalmente polioxialquilenadas,

50 - Sales de amonio cuaternario tales como cloruros o bromuros de tetraalquilamonio, de alquilamidoalquiltrialquilamonio, de trialquilbencil-amonio, de trialquilhidroxialquilamonio, de alquilpiridinio,

- Derivados de alquil-imidazolina;

55 Comprendiendo estos compuestos al menos una cadena alquilo que comprende de 10 a 24 átomos de carbono.

Finalmente, los tensioactivos anfóteros pueden elegirse entre los compuestos siguientes, en solitario o en mezcla:

- Derivados de aminas alifáticas secundarias o terciarias, en los que el grupo alifático es una cadena lineal o ramificada que incluye de 10 a 24 átomos de carbono y que comprende al menos un grupo aniónico

hidrosolubilizante tal como, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato,

- Alquilbetaínas, sulfobetaínas, alquilamidoalquil(C₆-C₈)betaínas, alquilamidoalquil(C₆-C₈)sulfobetaínas;

5 Comprendiendo estos compuestos una cadena alquilo que comprende de 10 a 24 átomos de carbono.

Entre los tensioactivos, se prefiere usar alquilsulfatos, alquibencenosulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, sales de amonio cuaternario, alquilbetaínas, alcanolamidas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos de oxietileno en solitario o en mezclas.

10

Cuando las composiciones según la invención contienen uno o varios agentes tensioactivos, el o los tensioactivos están presentes generalmente en una concentración del 0,5 al 30% en peso, y preferentemente, comprendida entre el 0,5 y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

15 En el objetivo de mejorar las propiedades cosméticas de las fibras queratínicas tratadas o incluso de atenuar o evitar la degradación de las mismas, la composición según la invención puede comprender igualmente uno o varios agentes de tratamiento de naturaleza catiónica, aniónica, no iónica o anfótera.

Como agentes de tratamiento se puede usar especialmente siliconas volátiles o no, lineales o cíclicas y mezclas de
20 las mismas, polidimetilsiloxanos, poliorganosiloxanos cuaternizados como los descritos en la solicitud de patente francesa n.º 2.535.730, poliorganosiloxanos de grupos aminoalquilo modificados por grupos alcoxicarbonilalquilo tales como los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 4.749.732, poliorganosiloxanos tales como copolímero polidimetilsiloxano-polioxialquilo del tipo Dimeticona Copoliol, un polidimetilsiloxano de grupos terminales estearoxi (estearoxidimeticona), un copolímero polidimetilsiloxano-acetato de dialquilamonio o un copolímero
25 polidimetilsiloxano-polialquilbetaína descritos en la patente británica n.º 2.197.352, de polisiloxanos organomodificados por grupos mercapto o mercaptoalquilo tales como los descritos en la patente francesa n.º 1.530.369 y en la solicitud de patente europea n.º 295.780, así como silanos tales como estearoxitrimetilsilano.

Las composiciones según la invención pueden contener igualmente otros ingredientes de tratamiento tales como
30 polímeros catiónicos como los usados en las composiciones de las patentes francesas n.º 79.32078 (2.472.382) y 80.26421 (2.495.931), o incluso polímeros catiónicos del tipo ioneno tales como los usados en las composiciones de la patente luxemburguesa n.º 83.703, aminoácidos básicos (tales como lisina, arginina) o ácidos (tales como ácido glutámico, ácido aspártico), péptidos y sus derivados, hidrolizados de proteínas, ceras como las ceramidas, alcoholes grasos, derivados de la lanolina.

35

Las composiciones según la invención pueden contener, además, uno o varios adyuvantes elegidos entre vitaminas y provitaminas como el pantenol, filtros solares hidrosolubles y liposolubles, siliconados o no siliconados, agentes de nacarado y opacificantes, agentes de secuestro, agentes plastificantes, agentes filmógenos, ceramidas, agentes estabilizadores, agentes de acondicionamiento, agentes espesantes minerales y orgánicos diferentes de los
40 (co)polímeros carboxivinílicos, agentes antioxidantes, agentes de penetración, perfumes y agentes conservantes.

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

45 La composición puede comprender también al menos otro compuesto de disulfuro adicional diferente a los colorantes directos de disulfuro de la invención. A título indicativo, el disulfuro puede elegirse entre los compuestos que comprenden al menos una cadena grasa, más en particular al menos una cadena de hidrocarburos en C₅-C₃₀, lineal o ramificada, saturada o no, opcionalmente sustituida por un heteroátomo, opcionalmente interrumpida por un grupo carboxílico, neutralizado o no. A modo de ejemplo de compuestos de este tipo, se pueden citar los dímeros
50 del ácido tioglicólico y sus derivados del tipo CH₃-(CH₂)₁₇-S-S-(CH₂)₁₇-CH₃ o CH₃-(CH₂)-S-S-(CH₂)₁₀-CH₃

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

55 Naturalmente, el experto en la materia procurará elegir este o estos posibles compuestos complementarios de manera tal que las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente a la composición capilar de acuerdo con la invención no sean alteradas, o no lo sean sustancialmente, por el o los añadidos contemplados.

II.4. Formas de la composición:

La composición de tinte puede presentarse en formas diversas, por ejemplo en forma de líquido, de loción, de crema, de gel o en cualquier otra forma apropiada para realizar una tintura de fibras queratínicas, y especialmente de los cabellos. Asimismo puede ser acondicionada bajo presión en vaporizador de aerosol en presencia de un agente propulsor y formar una espuma.

Preferentemente, las composiciones según la invención se presentan en forma de una crema espesada de manera que los cabellos se mantengan lo más rígidos posible. Estas cremas se preparan, en forma de emulsiones "pesadas", por ejemplo a base de una fase líquida inerte.

A modo de ejemplo de fase líquida inerte, se pueden citar los polidecenos de fórmula $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$ en la que n está comprendido entre 3 y 9 y preferentemente entre 3 y 7, los ésteres y en particular los ésteres de alcoholes grasos o de ácidos grasos, los ésteres o di-ésteres de azúcares de ácidos grasos en C_{12} - C_{24} , los éteres cíclicos o los ésteres cíclicos, los aceites de silicona, los aceites minerales o los aceites vegetales, o las mezclas de los mismos.

Los compuestos de fórmula $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$ con n comprendido entre 3 y 9 responden a la denominación de "polideceno" del Dictionnaire CTFA 7ª edición 1997 de la Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Estados Unidos, así como a la misma denominación I.N.C.I. en Estados Unidos y en Europa. Se trata de productos de hidrogenación de los poli-1-decenos.

Entre estos compuestos, se prefieren según la invención aquellos para los que en la fórmula, n está comprendido entre 3 y 7.

A modo de ejemplo se puede citar el producto comercializado con la denominación Silkflo® 366 NF Polydecene por la compañía Amoco Chemical, los comercializados con la denominación Nexbase® 2002 FG, 2004 FG, 2006 FG y 2008 FG por la compañía Fortum.

En lo que se refiere a los ésteres, se pueden citar a modo de ejemplo:

- Los ésteres de monoalcoholes inferiores saturados lineales o ramificados en C_3 - C_6 , con ácidos grasos monofuncionales en C_{12} - C_{24} , pudiendo ser estos últimos lineales o ramificados, saturados o insaturados y elegidos especialmente entre oleatos, lauratos, palmitatos, miristatos, behenatos, cocoatos, estearatos, linoleatos, linolenatos, capratos, araquidonatos, o mezclas de los mismos como especialmente los oleo-palmitatos, oleo-estearatos, palmito-estearatos. Entre estos ésteres, se prefiere más en particular usar el palmitato de isopropilo, el miristato de isopropilo y el estearato de octil-dodecilo.

- Los ésteres de monoalcoholes lineales o ramificados en C_3 - C_8 , con ácidos grasos bifuncionales en C_8 - C_{24} , pudiendo ser estos últimos lineales o ramificados, saturados o insaturados, como por ejemplo el di-éster isopropílico del ácido sebácico, también denominado sebacato de di-isopropilo,

- Los ésteres de monoalcoholes lineales o ramificados en C_3 - C_8 , con ácidos grasos bifuncionales en C_2 - C_8 , pudiendo ser estos últimos lineales o ramificados, saturados o insaturados, como por ejemplo el adipato de di-octilo y el maleato de di-caprililo,

- El éster de un ácido trifuncional como el citrato de trietilo.

En lo que se refiere a los ésteres y di-ésteres de azúcares de ácidos grasos en C_{12} - C_{24} , se entiende por "azúcar" cualquier compuesto que posee varias funciones alcohol, con o sin función aldehído o cetona, y que incluye al menos 4 átomos de carbono. Estos azúcares pueden ser monosacáridos, oligosacáridos o polisacáridos.

Como azúcares que pueden usarse según la invención, se puede citar por ejemplo sacarosa, glucosa, galactosa, ribosa, fuctosa, maltosa, fructosa, mannososa, arabinosa, xilosa, lactosa, y sus derivados especialmente alquilados, por ejemplo los derivados metilados como la metilglucosa.

Los ésteres de azúcares y de ácidos grasos que pueden usarse según la invención pueden elegirse especialmente en el grupo que comprende los ésteres o mezclas de ésteres de azúcares descritos anteriormente y de ácidos grasos en C_{12} - C_{24} , lineales o ramificados, saturados o insaturados.

Los ésteres pueden elegirse entre mono-, di-, tri- y tetra-ésteres, poliésteres y mezclas de los mismos.

Estos ésteres pueden elegirse por ejemplo entre oleatos, lauratos, palmitatos, miristatos, behenatos, cocoatos, estearatos, linoleatos, linolenatos, capratos, araquidonatos o mezclas de los mismos como especialmente los ésteres mixtos oleo-palmitatos, oleo-estearatos, palmito-estearatos.

5

Más en particular, se prefiere usar mono- y di- ésteres y especialmente mono- o di- oleatos, estearatos, behenatos, oleopalmitatos, linoleatos, linolenatos, oleoestearatos, de sacarosa, de glucosa o de metilglucosa.

A modo de ejemplo se puede citar el producto comercializado con la denominación Glucate® DO por la compañía Amerchol, que es un dioleato de metilglucosa.

10

También se pueden citar a modo de ejemplos de ésteres o de mezclas de ésteres de azúcar de ácido graso:

- Los productos comercializados con las denominaciones F160, F140, F110, F90, F70, SL40 por la compañía Crodesta, que designan respectivamente los palmito-estearatos de sacarosa compuestos por el 73 % de monoéster y el 27 % de di- y tri-éster, por el 61 % de monoéster y el 39 % de di-, tri- y tetra-éster, por el 52 % de monoéster y el 48 % de di-, tri- y tetra-éster, por el 45 % de monoéster y el 55 % de di-, tri- y tetra-éster, por el 39 % de monoéster y el 61 % de di-, tri- y tetra-éster y el monolaurato de sacarosa;

15

- Los productos comercializados con la denominación Ryoto Sugar Esters referidos por ejemplo como B370 y correspondientes al behenato de sacarosa formado por el 20 % de monoéster y el 80 % de di-triéster-poliéster;

20

- El mono-di-palmito-estearato de sacarosa comercializado por la compañía Goldschmidt con la denominación Tegosoft® PSE.

25

En lo que se refiere a los éteres cíclicos y ésteres cíclicos, son especialmente convenientes la γ -butirolactona, la dimetil-isosorbida o la diisopropil-isosorbida.

Los aceites de silicona pueden emplearse también como fase líquida orgánica inerte.

30

Más en particular, los aceites de silicona convenientes son fluidos de siliconas líquidas y no volátiles de viscosidad inferior o igual a 10.000 mPa.s a 25 °C, midiéndose la viscosidad de las siliconas según la norma ASTM 445 Apéndice C.

Los aceites de silicona se definen más en detalle en la obra de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) - Academic Press.

35

Entre los aceites de silicona que pueden usarse según la invención, se pueden citar especialmente los aceites de siliconas comercializados con las denominaciones DC-200 fluid - 5 mPa.s, DC-200 fluid - 20 mPa.s, DC-200 fluid - 350 mPa.s, DC-200 fluid - 1000 mPa.s, DC-200 fluid - 10.000 mPa.s por la compañía Dow Corning.

40

Los aceites minerales pueden usarse también como fase líquida inerte orgánica, como por ejemplo el aceite de parafina.

Los aceites vegetales pueden ser también convenientes, y especialmente el aceite de aguacate, el aceite oliva o la cera líquida de jojoba.

45

Preferentemente, la fase líquida inerte orgánica se elige entre polidecenos de fórmula $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$ en la que n está comprendido entre 3 y 9 y preferentemente entre 3 y 7, ésteres de alcoholes grasos o de ácidos grasos, y mezclas de los mismos.

50

La concentración en fase líquida inerte orgánica representa del 5 al 60 % en peso total de la composición.

Se puede usar igualmente líquidos o geles que contienen agentes espesantes tales como polímeros o copolímeros carboxivinílicos que "pegan" los cabellos y los mantienen en la posición lisa durante el tiempo de asentamiento.

55

III. Procedimiento de coloración:

Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento de conformación tal como el desrizado de fibras

queratínicas que aplica una composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, uno o varios colorantes directos de disulfuro y uno o varios agentes alcalinos de tipo hidróxido orgánico o mineral tal como se ha definido anteriormente, estando dicho o dichos agentes presentes en la composición en cantidad tal que el pH de la composición está comprendido entre 10 y 14, preferentemente entre 12 y 14.

5

Según el procedimiento de conformación y de coloración, y opcionalmente de aclaramiento, simultáneos de fibras queratínicas, la composición de tinte se aplica en las fibras queratínicas durante un tiempo suficiente para obtener la conformación y la coloración, y opcionalmente el aclaramiento, deseados. A continuación se enjuagan opcionalmente las fibras queratínicas y se lavan con champú.

10

Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, el tiempo de aplicación es inferior a 40 minutos, y más ventajosamente inferior a 30 minutos.

De acuerdo con una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, se aplica en dichas fibras la composición según la invención, y después se someten los cabellos a una deformación mecánica que permite conferirles una nueva forma, especialmente mediante una operación de alisado de los cabellos con un peine de dientes grandes, con la parte posterior de un peine o con la mano. Después de un tiempo de asentamiento, más en particular de 5 a 60 minutos, preferentemente, de 10 a 30 minutos, se procede entonces opcionalmente a un nuevo alisado y después se enjuaga el pelo.

20

La composición según la invención, cuando contiene un colorante fluorescente, se aplica ventajosamente en cabellos que presentan una altura de tono inferior o igual a 6 y preferentemente inferior o igual a 4.

La temperatura de aplicación está comprendida generalmente entre la temperatura ambiente (15 a 25 °C) y 80 °C y más en particular entre 15 y 40 °C. Así, se puede, ventajosamente, después de la aplicación de la composición según la invención, someter el pelo a un tratamiento térmico por calentamiento a una temperatura comprendida entre 30 y 60 °C. En la práctica, esta operación puede realizarse por medio de un secador de peluquería, de un secador corriente, de un dispensador de rayos infrarrojo y de otros aparatos calefactores clásicos.

Se puede usar, a la vez como medio de calentamiento y de alisado del pelo, una plancha calefactora con una temperatura comprendida entre 60 y 220 °C y preferentemente entre 120 y 200 °C.

Según una variante, las fibras queratínicas humanas son pigmentadas o coloreadas artificialmente.

35 Cuando la composición según la invención se usa para aclarar el color de fibras queratínicas oscuras, tales como cabellos castaños, por ejemplo, la reflectancia medida antes y después de la aplicación permite evaluar el aclaramiento obtenido. Si se mide la reflectancia de los cabellos cuando se irradian con luz visible en la gama de longitudes de onda comprendida entre 400 y 700 nanómetros, y se comparan las curvas de reflectancia en función de la longitud de onda, de los cabellos tratados con la composición de la invención y cabellos no tratados, se constata que la curva de reflectancia correspondiente a los cabellos tratados, en una gama de longitudes de onda comprendida entre 500 y 700 nanómetros, es superior a la correspondiente a los cabellos no tratados.

40 Esto significa que, en la gama de longitudes de onda comprendida entre 500 y 700 nanómetros, y preferentemente entre 540 y 700 nanómetros, existe al menos un intervalo en el que la curva de reflectancia correspondiente a los cabellos tratados es superior a la curva de reflectancia correspondiente a los cabellos no tratados. Se entiende por "superior", una desviación de al menos el 0,05 % de reflectancia, y preferentemente de al menos el 0,1 %.

45 Sin embargo, se precisa que pueden existir en la gama de longitudes de onda comprendidas entre 500 y 700 nanómetros, y preferentemente entre 540 y 700 nanómetros, uno o varios intervalos en los que la curva de reflectancia correspondiente a las fibras tratadas es superponible o inferior a la curva de reflectancia correspondiente a las fibras no tratadas.

50 Preferentemente, la longitud de onda en la que la desviación es máxima entre la curva de reflectancia de los cabellos tratados y la de los cabellos no tratados, se sitúa en la gama de longitud de onda comprendida entre 500 y 650 nanómetros, y preferentemente en la gama de longitud de onda comprendida entre 550 y 620 nanómetros.

III. Dispositivo o "kit" de tintura:

La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimentos o "kit" de tintura en el que un primer

compartimento (i) comprende uno o varios agentes alcalinos de tipo hidróxido mineral u orgánico, y un segundo compartimento (ii) comprende una composición que contiene uno o varios colorantes directos de disulfuro, estando el pH de la mezcla del contenido de los diferentes compartimentos comprendido entre 10 y 14.

- 5 Debe observarse que en el caso particular de un agente alcalino de tipo hidróxido aplicado en forma de un precursor, los componentes precursores no se almacenan en el mismo compartimento. Así, más en particular en el caso de la guanidina, el carbonato de guanidina se almacena ventajosamente con el colorante directo de disulfuro, y el hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo en un segundo compartimento. También se puede tener tres compartimentos, conteniendo el primero carbonato de guanidina, el segundo hidróxido de metal alcalino o
10 alcalinotérreo y el tercero el colorante directo de disulfuro.

Según una primera variante, el dispositivo según la invención, comprende, además, una composición suplementaria (iii) que comprende uno o varios agentes de tratamiento y/o uno o varios adyuvantes, según se han descrito anteriormente.

15

Según una segunda variante, el o los agentes de tratamiento y/o el o los adyuvantes citados anteriormente están presentes en uno y/u otro de los compartimentos (i) o (ii) y preferentemente en el compartimento (ii).

Uno de estos compartimentos puede contener además uno o varios otros colorantes directos.

20

Las composiciones del dispositivo según la invención están acondicionadas en compartimentos o recipientes o dispositivos distintos, acompañados, opcionalmente, de medios de aplicación apropiados, idénticos o diferentes, tales como pinceles, brochas, esponjas. El dispositivo mencionado anteriormente puede asimismo estar equipado con un medio que permite suministrar en los cabellos la mezcla deseada, por ejemplo, como los dispositivos
25 descritos en la patente FR 2 586 913.

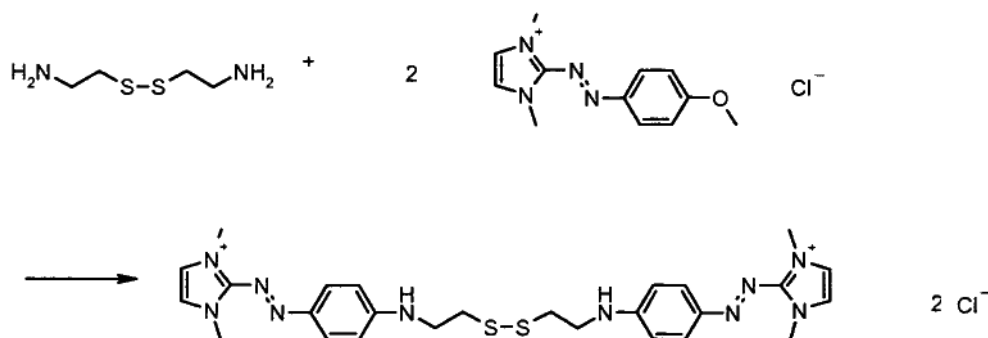
Los ejemplos que se ofrecen a continuación sirven para ilustrar la invención sin presentar, sin embargo, un carácter limitativo. Los colorantes fluorescentes de disulfuro de los ejemplos mostrados a continuación han sido caracterizados completamente por los procedimientos espectroscópicos y espectrométricos clásicos.

30

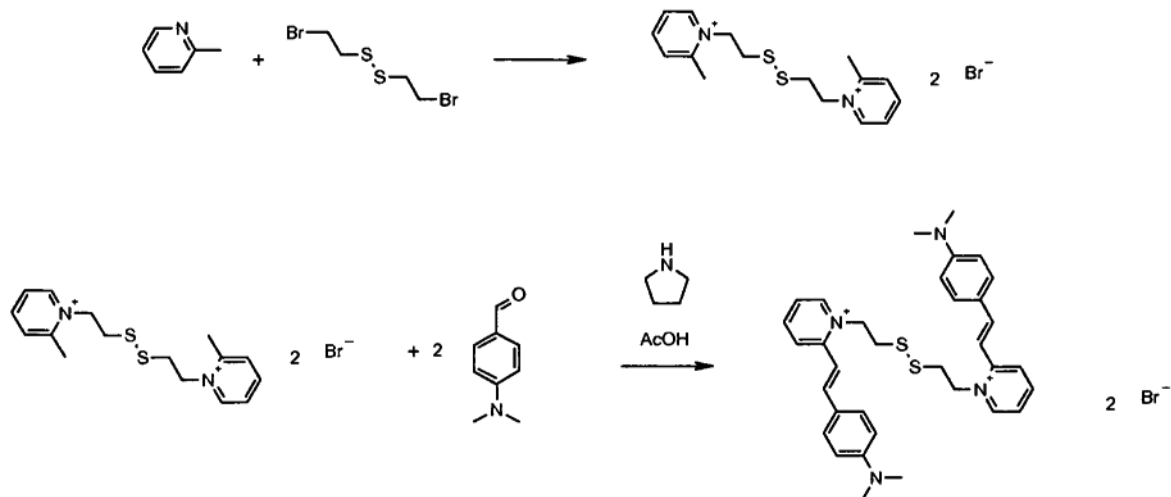
EJEMPLOS

EJEMPLOS DE SÍNTESIS

35 Ejemplo 1



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

Ejemplo 2**5 Etapa 1: dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-metil-piridinio)**

Se vierte una mezcla de 56 g de 1-bromo-2-[(2-bromoetil)disulfanil]etano y de 15 mL de *N*-metilpirrolidona (NMP) gota a gota en 35 g de 2-picolina bajo agitación, a 80 °C. Se mantiene la mezcla (suspensión blanca) agitada durante 30 min a 80 °C, se añaden 100 mL de acetonitrilo, se mantiene la agitación a 80 °C durante 90 min.

10

Después de enfriamiento, el sólido obtenido se filtra, se lava con 100 mL de acetonitrilo y después se seca.

Se recogen 56,2 g de polvo marrón. Se ponen en suspensión 45 g de este polvo en 300 mL de isopropanol, a reflujo. Una vez que la temperatura desciende a 40 °C, el sólido se filtra, se lava 3 veces con 100 mL de isopropanol y se

15

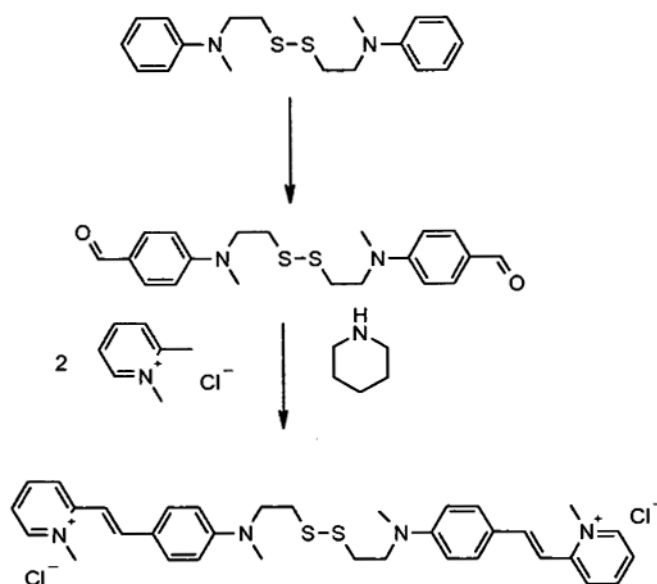
seca al vacío. Producto beis claro, 40,56 g. Análisis en conformidad con la estructura esperada.

Etapa 2: dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-((E)-2-[4-(dimetilamino)fenil]vinil]piridinio)

Se añaden 150 mg de pirrolidina y después 129 mg de ácido acético a una solución de 297 mg de 4-dimetilaminobenzaldehído en 2 mL de metanol. Después de 18 h de agitación a temperatura ambiente, se añaden 495 mg de dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-metilpiridinio) a la mezcla y se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 7 d. Después de filtración, lavado con metanol y secado al vacío, se recogen 312 mg de polvo naranja. Análisis en conformidad con la estructura esperada. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-*d*₄): 3,02 (s, 6H), 3,22 (t, 2H), 5 (t, 2H), 6,72 (m, 2H), 7,19 (d, 1H), 7,63 (m, 3H), 7,76 (d, 1H), 8,3 (m, 2H), 8,59 (m, 1H).

25

Ejemplo 3



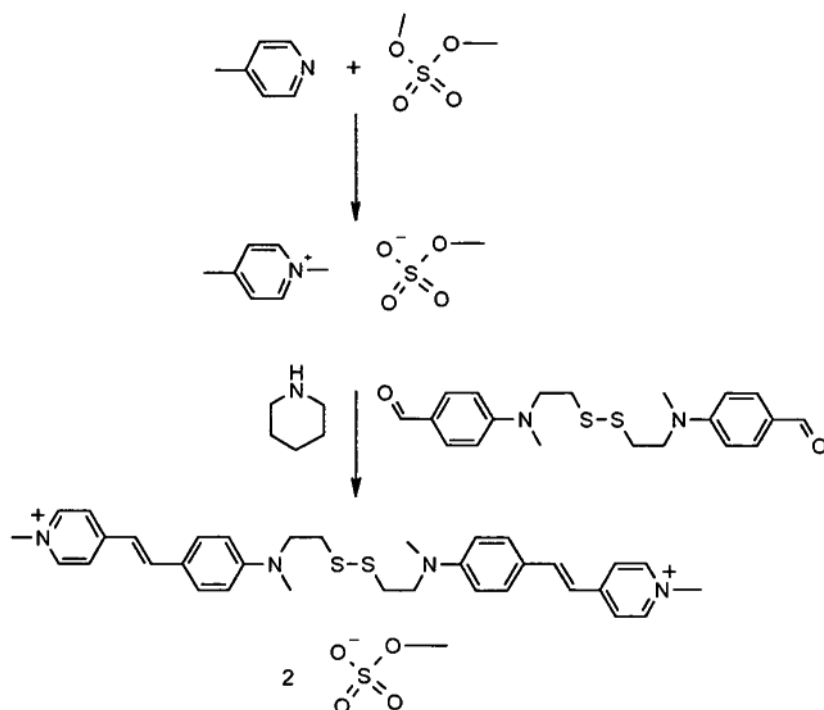
Etapa 1: 4,4'-{disulfanodiilbisetano-2,1-diil(metilimino)}dibenzaldehído

- 5 Se añaden 82,3 g de oxicluro de fósforo a 500 mL de DMF a 0°C. Después de 30 min de agitación a 0 °C se añade una solución de 47 g de *N,N'*-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(*N*-metilanilina) gota a gota. Se agita la mezcla durante 90 min a 0 °C y después durante 75 min a 10 °C y 105 min a 40 °C. A continuación se vierte en 2,5 L de agua helada, y se añaden 700 mL de sosa 5 N. El precipitado amarillo obtenido se filtra sobre celita, se solubiliza en 200 mL de diclorometano y la solución obtenida se lava con 200 mL de solución acuosa saturada en cloruro de sodio.
- 10 Después de secado en sulfato de magnesio y evaporación del diclorometano, se purifica el residuo amarillo (80 g) por cromatografía sobre gel de sílice. Después de secado, se recoge un polvo amarillo. Los análisis indican que el producto está de acuerdo con la estructura esperada.

Etapa 2: dicloruro de 2,2'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenileno(*E*)eteno-2,1-diil]}bis(1-metilpiridinio)

- Se disuelven 25 g de 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)}dibenzaldehído y 18,5 g de cloruro de *N*-metilpicolinio en 300 mL de metanol. Se añaden 12,7 mL de piperidina a la mezcla. Se calienta el conjunto, bajo agitación a 55 °C durante 11 h. El metanol se elimina al vacío a 40 °C. Se mezcla el sólido a 300 mL de isopropanol.
- 20 Después de un nuevo secado por evaporación se introducen 200 mL de isopropanol. La mezcla adquiere masa, se extiende mediante la adición de 100 mL de isopropanol y se escurre en vidrio sinterizado. El sólido recogido se lava con isopropanol y después acetona, y a continuación se seca al vacío. Después del secado, se recogen 36,7 g de polvo naranja. Mediante recristalización en isopropanol, se recogen 27 g de polvo rojo naranja de pureza superior. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-*d*₄) 2,99 (t, 4H), 3,81 (t, 4H), 4,31 (s, 6H), 6,86 (d, 4H), 7,22 (d, 2H), 7,63 (m, 2H), 7,69 (d, 4H), 7,83 (d, 2H), 8,29 (m, 2H), 8,36 (m, 2H), 8,61 (m, 2H).

Ejemplo 4:

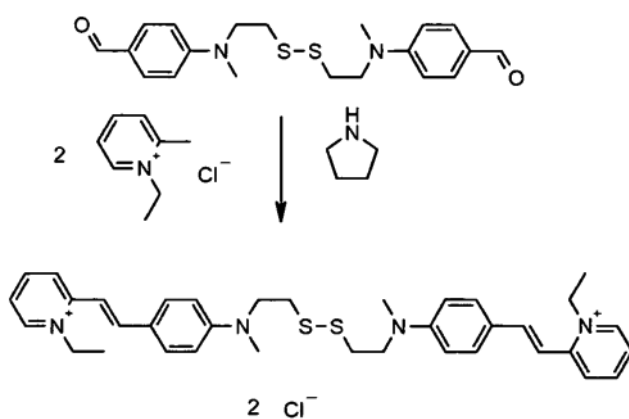


Dimetoxisulfato de 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenileno(E)eteno-2,1-diil]}bis(1-metilpiridinio)

5

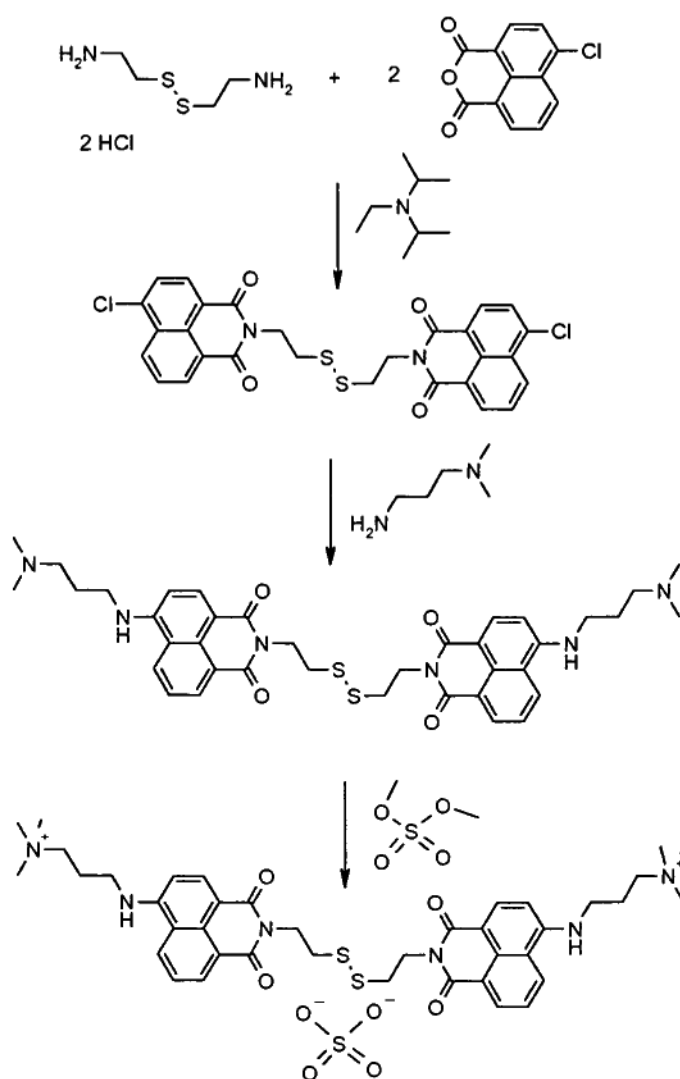
Se diluyen 2,62 g de 4-picolina en 25 mL de diclorometano, se añaden 3 mL de sulfato de dimetilo a la solución, cuya temperatura se eleva a reflujo (40 °C). Después de 40 min de agitación, se añaden 50 mL de isopropanol, y se concentra la mezcla por destilación del diclorometano (mezcla calentada a 60 °C). Se introducen 1,83 g de pirrolidina en la mezcla seguidos por 4,99 g de 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)]}dibenzaldehído. Después de 2 h de agitación a 65 °C, se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se filtra el precipitado formado, se lava 3 veces con 100 mL de isopropanol. La pasta roja obtenida se dispersa en 200 mL de isopropanol, se lleva la mezcla así obtenida a reflujo y después se enfría. El precipitado rojo formado se filtra y después se seca. Se recogen 8,94 g de polvo rojo. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) 2,96 (t, 4H), 3,02 (s, 6H), 3,36 (s, 6H), 3,72 (t, 4H), 4,16 (s, 6H), 6,81 (d, 4H), 7,15 (d, 2H), 7,57 (d, 4H), 7,87 (d, 2H), 8,02 (d, 4H), 8,66 (d, 4H).

Ejemplo 5



Dicloruro de 2,2'-(disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenileno(E)eteno-2,1-diil])bis(1-etilpiridinio)

Se disuelven 10 g de 4,4'-(disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)])dibenzaldehído y 8,1 g de cloruro de N-5 etilpicolinio en 100 mL de isopropanol. Se añaden 1,3 g de piperidina a la mezcla. Se calienta el conjunto, bajo agitación a reflujo durante 5 h. Se elimina el isopropanol al vacío a 50 °C. La goma obtenida se tritura con acetona. Se recogen 18 g de sólido y se trata con negro de carbón. Se recogen 7,1 g de producto y se purifican 4 g por cromatografía líquido-líquido (agua/BuOH). Después de secado se recogen 1,65 g de polvo rojo. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-*d*₄) 1,57 (t, 6H), 2,98 (t, 4H), 3,11 (s, 6H), 3,8 (t, 4H), 10 4,73 (q, 4H), 6,85 (m, 4H), 7,23 (d, 2H), 7,69 (m, 6H), 7,85 (d, 2H), 8,29 (m, 2H), 8,38 (m, 2H), 8,67 (m, 2H).

Ejemplo 6

15

Etapas 1: 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(6-cloro-1H-benzo[de]-isoquinolina-1,3(2H)-diona)

Se ponen en suspensión 9,30 g de 6-cloro-1H,3H-benzo[de]isocromeno-1,3-diona y 4,46 g de clorhidrato de cistamina clorhidratada en 50 ml de N-metilpirrolidona (NMP). Se añaden 5,5 g de diisopropiletilamina y se calienta la mezcla, bajo agitación a 120 °C. Después de dos horas se añaden 50 mL de NMP y se mantiene la mezcla

agitada a 120 °C durante 3 h. Después de enfriamiento, se recoge el producto precipitado, se extiende la solución filtrada por adición de 200 mL de agua y se recoge un segundo precipitado. Los precipitados se lavan con agua y se secan. Se recogen 11,46 g de polvo blanco. Los análisis muestran que el producto está de acuerdo con lo esperado.

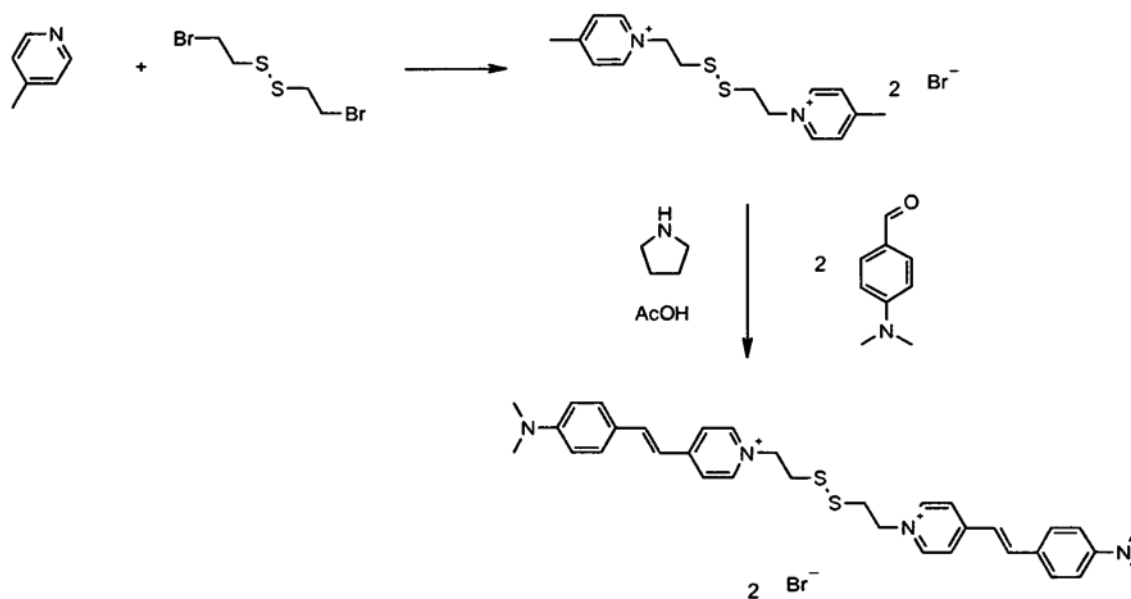
5 Etapa 2: 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[6-[[3-(dimetilamino)propil]-amino]-1H-benzo[de]isoquinolina-1,3(2H)-diona]

Se ponen en suspensión 4 g de (6-cloro-2-(2-[[2-(6-cloro-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etil]-disulfanil]etil)-1H-benzo[de]isoquinolina-1,3(2H)-diona en 40 mL de N,N-dimetilpropano-1,3-diamina. Se calienta la mezcla bajo agitación a 110 °C durante 12 h. Después de enfriamiento, se recoge un precipitado amarillo. Se añaden al filtrado 500 mL de mezcla de etanol/agua: 1/1 gota a gota. Se aísla la pasta amarilla obtenida y se tritura con 200 mL de acetona. Se lavan los sólidos obtenidos con 300 mL de agua y se secan. Se recogen 4,5 g de polvo amarillo. Los análisis muestran que el producto está de acuerdo con lo esperado.

15 Etapa 3: sulfato de 3,3'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolina-2,6(3H)-diil)imino]] bis(N,N,N-trimetilpropan-1-aminio)

Se ponen en suspensión 4 g de 6-[[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-[2-((2-[6-[[3-(dimetilamino)propil]-amino)-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]etil)disulfanil]etil)-1H-benzo[de]isoquinolina-1,3(2H)-diona en 50 mL de dimetilformamida. Se añaden 4 mL de dimetilsulfato y se mantiene la mezcla bajo agitación a temperatura ambiente durante 4 h. Se vierte la mezcla de reacción en 500 mL de acetato de etilo. Se filtra el precipitado, se lava 4 con veces 100 mL de acetato de etilo y se seca al vacío. Se recogen 5,9 g de polvo amarillo. Los análisis indican que el producto está de acuerdo con lo esperado. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): 2,13 (m, 4H), 3,06 (m, 4H), 3,09 (s, 18H), 3,46 (m, 4H), 4,36 (m, 4H), 6,85 (d, 2H), 7,71 (m, 2H), 7,82 (t, 2H), 8,28 (d, 2H), 8,29 (dd, 2H), 8,45 (dd, 2H).

Ejemplo 7



30 Etapa 1: dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-metil-piridinio)

Se diluyen 67 g de 4-picolina en 100 mL de acetonitrilo y se lleva la mezcla a 80 °C. Se añade una mezcla de 60 g de 1-bromo-2-[(2-bromoetil)disulfanil]etano y 15 mL de N-metilpirrolidona (NMP) en 5 min. Después de 4 h de agitación a 85 °C, se enfría la mezcla. Se filtra el sólido obtenido, se deslava con 3 x 200 mL de acetonitrilo y después se disuelve en 800 mL de isopropanol (a reflujo). Después de enfriamiento, se añade 1 L de éter etílico. Se filtra el precipitado formado, se deslava con 3 x 200 mL de éter etílico y después se seca. El polvo blanco roto obtenido (73,77 g) contiene muy mayoritariamente (> 90 %) el producto esperado que se usa tal cual para la etapa siguiente.

Etapa 2: dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-((E)-2-[4-(dimetilamino)fenil]vinil}piridinio)

Se ponen en suspensión 13,2 g de 4-dimetilaminobenzaldehído en 100 mL de metanol. Se añaden a la mezcla 6,2 g de pirrolidina y después 5,3 g de ácido acético diluidos en 20 mL de metanol (pH final 5/6). Se introducen 20 g de dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-metilpiridinio) obtenidos en la etapa precedente, solubilizados en 80 mL de metanol, y después se diluye la mezcla de reacción mediante adición de 100 mL de metanol. Después de 21 h de agitación a temperatura ambiente, se recoge un primer precipitado, se lava con 3 x 100 mL de etanol y después 3 x 200 mL de acetato de etilo y se seca (polvo rojo, 7,4 g), y después se recoge igualmente un segundo precipitado formado en el filtrado y se seca (polvo rojo, 11,44 g). Los análisis indican que las dos fracciones están de acuerdo con la estructura esperada. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-*d*₄): 3,02 (s, 12H), 3,42 (t, 4H), 4,74 (t, 4H), 6,77 (d, 4H), 7,19 (d, 2H), 7,6 (d, 4H), 7,97 (d, 2H), 8,1 (d, 4H), 8,79 (d, 4H).

EJEMPLOS DE APLICACIÓN:

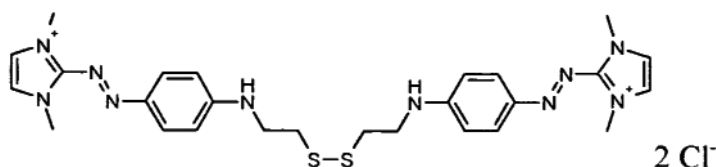
15

EJEMPLO 1

Se han preparado las composiciones siguientes (contenidos expresados en gramos de material activo):

(*) Colorante directo de disulfuro:

20



Composición (i)

Propilenglicol	50,5 g
Sílice	3 g
Hidróxido de calcio	45 g
Dióxido de titanio	1,5 g

25

Composición (ii)

Colorante directo de disulfuro (*)	0,62 g
Carbonato de guanidina	7 g
Aceite mineral	13,5 g
Aceite de parafina	16,5 g
Alcohol cetearílico, PEG-75 lanolina, metosulfato de behetrimonio	10 g
Agente alcalino	qsp pH = 11
Agua desmineralizada	qsp 100 g

En el momento del empleo, se mezclan 30 g de la composición (i) y 235 g de la composición (ii), y después se aplica la mezcla obtenida en cabellos rizados al 90 % blancos durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Después de aclarado, lavado con champú, aclarado y secado, los cabellos se alisan con peine y se tiñen con un matiz rojo fucsia muy intenso. La coloración es muy persistente a los lavados.

EJEMPLO 2

Se ha preparado la composición siguiente (contenidos expresados en gramos de material activo):

Colorante directo de disulfuro (*)	0,62 g
Propilenglicol	5,5 g
Aceite de vaselina	13,5 g

Vaselina	23 g
Alcohol cetilestearílico/mono-estearato de polietilenglicol (23OE)	10 g
Alcohol de lanolina con oxietileno (15OE)	1 g
Lanolina con oxietileno	0,5 g
Alcohol cetílico	1 g
Hidróxido de sodio	1,99 g
Agua desmineralizada	qsp 100 g

Se aplica esta composición en cabellos rizados al 90 % blancos durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Después de aclarado, lavado con champú, aclarado y secado, los cabellos se alisan con el peine y se tiñen de un matiz rojo fucsia muy intenso. La coloración es muy persistente a los lavados.

EJEMPLO 3

Se han preparado las composiciones siguientes (contenidos expresados en gramos de material activo):

10

Composición (i)

Propilenglicol	50,5 g
Sílice	3 g
Hidróxido de calcio	45 g
Dióxido de titanio	1,5 g

Composición (ii)

15

Colorante directo de disulfuro fluorescente (**)	10 g
Agua desmineralizada	qsp 100 g

(**) Colorante directo de disulfuro fluorescente:

Composición (iii)

Carbonato de guanidina	7 g
Aceite mineral	13,5 g
Aceite de parafina	16,5 g
Alcohol cetearílico, PEG-75 lanolina, metosulfato de behetrimonio	10 g
Agente alcalino	qsp pH = 13
Agua desmineralizada	qsp 100 g

20 En el momento del empleo, se mezclan 30 g de la composición (i), 12 g de la composición (ii) y 235 g de la composición (iii), y después se aplica la mezcla obtenida en cabellos castaños (altura de tono 2) rizados durante 20 minutos a temperatura ambiente.

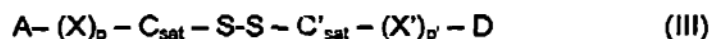
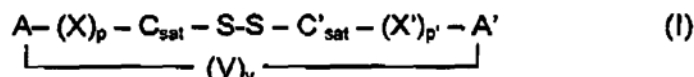
25 Después de aclarado, lavado con champú, aclarado y secado, los cabellos se alisan con el peine y se tiñen de un matiz con una altura de tono 4 (castaño) y un reflejo caoba muy visible. La coloración es muy persistente a los lavados.

REIVINDICACIONES

1. Composición de tratamiento de fibras queratínicas, que comprende en un medio cosméticamente aceptable,

5

* Uno o varios colorantes directos de disulfuro elegidos entre los compuestos de fórmulas (I), (II) o (III) siguientes:



10 Sus sales, isómeros ópticos, isómeros geométricos, y solvatos tales como hidratos,

Fórmulas en las que:

• A y A', idénticos o diferentes, representan un radical que contiene uno o varios cromóforos catiónicos o no;

15

• V y V', idénticos o diferentes representan un grupo puente

• v y v', idénticos o diferentes representan 0 ó 1;

20 • Los coeficientes p y p', idénticos o diferentes, representan un número entero igual a 0 ó 1;

• X y X', idénticos o diferentes, representan:

1) Una cadena de hidrocarburos en C₁-C₃₀, lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente interrumpida y/o opcionalmente terminada en uno o dos de sus extremos por uno o varios grupos divalentes o combinaciones de los mismos elegidos entre:

25

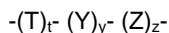
-N(R)-, -N⁺(R)(R')-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂- con R y R', idénticos o diferentes, elegidos entre un hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄, hidroxialquilo, aminoalquilo,

30

Un radical (hetero)cíclico aromático o no, saturado o insaturado, condensado o no que comprende opcionalmente uno o varios heteroátomos idénticos o no, opcionalmente sustituido; o

2) La secuencia siguiente:

35



Estando enlazada dicha secuencia en las fórmulas (I), (II) o (III), del modo siguiente:

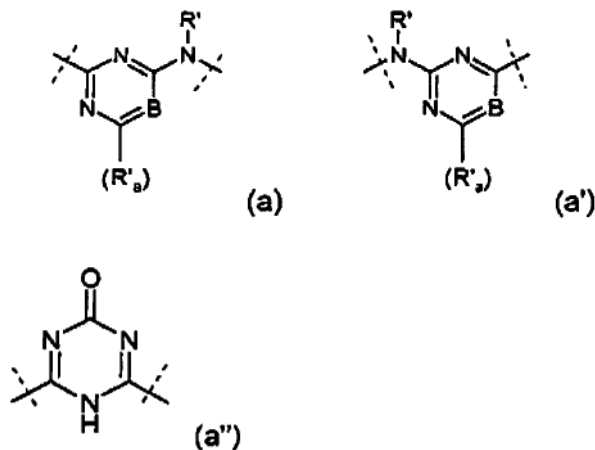
40 - C_{sat} (o C'_{sat} respectivamente) -(T)_t - (Y)_y - (Z)_z - A (o A' respectivamente); en la que:

(i) T representa uno o varios radicales o combinaciones de los mismos elegidos entre -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R'), -CO-, en el que R y R', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄ o hidroxialquilo en C₁-C₄; el coeficiente t es igual a 0 ó 1;

(ii) Y representa:

- Un radical elegido entre -CO-, -(CH₂)₂-SO₂, -(CH₂)₂-SO₂-; -CH₂-CHR-CO-NR'- con R y R', idénticos o no, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄;

- Un grupo de fórmula (a), (a') o (a''):



10

En la que:

• B representa -N-, -CR_a con

15 R_a representando

- Un átomo de hidrógeno,

- Un átomo de halógeno elegido entre cloro o flúor,

20

- Un grupo nitro, sustituido,

- Un grupo piridinio opcionalmente sustituido,

25 - Un grupo hidroxilo,

- Un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo idénticos o diferentes, en C₁-C₁₈, lineales o ramificados, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo elegido entre N, O, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos hidroxilos

30

- Un grupo NHNHCOR en el que R representa un grupo alquilo lineal o ramificado en C₁-C₁₀;

• R' tiene la misma definición que anteriormente

35 • R'_a representa:

- Un átomo de hidrógeno

- Un átomo de cloro o un átomo de flúor

40

- Un grupo piridinio opcionalmente sustituido por al menos un grupo R_c, R_c que puede ser un grupo alquilo en C₁-C₄, un átomo de halógeno, un grupo carboxílico -COOM, (con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, en C₁-C₁₈, opcionalmente portadores de al menos un hidroxilo); un grupo éster -COOR_d con R_d

representando un radical alquilo en C₁-C₄: un grupo amida -CON(R_d)₂ con R_d idénticos o no, representando un átomo de hidrógeno o un radical alquilo en C₁-C₄;

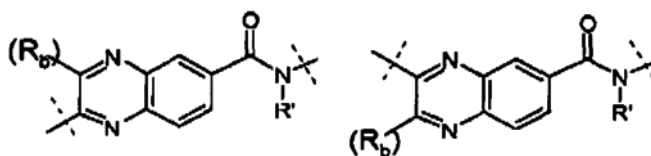
- Un grupo hidroxilo

5

- Un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilos idénticos o diferentes, en C₁-C₁₈, lineales o ramificados, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo elegido entre N, O, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos hidroxilos

10 - Un grupo NHNHCOR en el que R representa un grupo alquilo lineal o ramificado en C₁-C₁₀

- Un grupo de fórmula (b) siguiente:



15

En la que

• R' tiene la misma definición que anteriormente

20 • R_b representa

- Un átomo de cloro

25 - Un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilos idénticos o diferentes, en C₁-C₁₈, lineales o ramificados, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo elegido entre N, O, S, opcionalmente sustituidos por uno o varios hidroxilos

- Un heterociclo nitrogenado, saturado o insaturado, que puede ser sustituido

30 - Un grupo arilamino, en el que preferentemente el radical arilo es en C₆;

Y es igual a 0 ó 1;

(iii) Z representa

35

--(CH₂)_m-- con m un número entero comprendido entre 1 y 8

--(CN₂CH₂O)_q-- o --(OCH₂CH₂)_q-- en las que q es un número entero comprendido entre 1 y 15

40 - Un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo en el que el radical alquilo es en C₁-C₄ y el radical arilo es preferentemente en C₆, estando opcionalmente sustituido por al menos un grupo SO₃M con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, en C₁-C₁₈ opcionalmente portadores de al menos un hidroxilo

45 z es igual a 0 ó 1;

• C_{sat} y C'_{sat}, idénticos o diferentes, representan una cadena de alquilenos en C₁-C₁₈, lineal o ramificada, opcionalmente sustituida, opcionalmente cíclica;

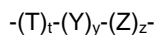
50 • D corresponde a un radical elegido entre los radicales hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, carboxílicos, carboxilatos, amino, alquilamino, dialquilamino, y

* Uno o varios agentes alcalinos de tipo hidróxido mineral u orgánico en cantidad tal que el pH de la composición

está comprendido entre 10 y 14.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque**, en las fórmulas (I), (II) o (III), cuando p y/o p' respectivamente, son iguales a 1, X y/o X' respectivamente, representan la secuencia siguiente:

5



Estando enlazada dicha secuencia en las fórmulas (I), (II) o (III), del modo siguiente:

10 - C_{sat} (o C'_{sat} respectivamente) -(T)_t - (Y)_y - (Z)_z - A (o A' respectivamente);

En la que:

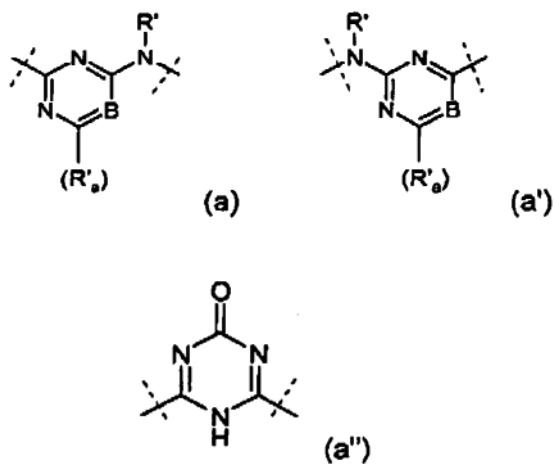
T representa uno o varios radicales o combinaciones de los mismos elegidos entre -SO₂, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R'),
15 -CO-, en el que R y R', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄ o hidroxialquilo en C₁-C₄;

El coeficiente t es igual a 0 ó 1;

20 Y representa:

- Un radical elegido entre -CO-, -(CH₂)-SO₂, -(CH₂)₂-SO₂-; -CH₂-CHR-CO-NR'- con R y R', idénticos o no, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄;

25 - Un grupo de fórmula (a), (a') o (a''):



En la que:

30

• B representa -N-, -CR_a con

R_a representando

35 - Un átomo de hidrógeno,

- Un átomo de halógeno elegido entre cloro o flúor,

- Un grupo nitro,

40

- Un grupo piridinio opcionalmente sustituido,

- Un grupo hidroxilo,

- Un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo idénticos o diferentes, en C₁-C₁₈, lineales o ramificados, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo elegido entre N, O, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos hidroxilos

5

- Un grupo NHNHCOR en el que R representa un grupo alquilo lineal o ramificado en C₁-C₁₀;

• R' tiene la misma definición que anteriormente

10 • R'_a representa:

- Un átomo de hidrógeno

- Un átomo de cloro o un átomo de flúor

15

- Un grupo piridinio opcionalmente sustituido por al menos un grupo R_c, R_c que puede ser un grupo alquilo en C₁-C₄, un átomo de halógeno, un grupo carboxílico -COOM (con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, en C₁-C₁₈, opcionalmente portadores de al menos un hidroxilo); un grupo éster -COOR_d con R_d representando un radical alquilo en C₁-C₄; un grupo amida -CON(R_d)₂ con R_d idénticos o no, representando un átomo de hidrógeno o un radical alquilo en C₁-C₄:

20

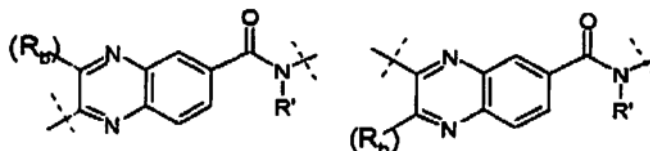
- Un grupo hidroxilo

25 - Un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo idénticos o diferentes, en C₁-C₁₈, lineales o ramificados, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo elegido entre N, O, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos hidroxilos

- Un grupo NHNHCOR en el que R representa un grupo alquilo lineal o ramificado en C₁-C₁₀

30

- Un grupo de fórmula (b) siguiente:



35 En la que

• R' tiene la misma definición que anteriormente

• R_b representa

40

- Un átomo de cloro

- Un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, siendo los grupos alquilo idénticos o diferentes, en C₁-C₁₈, lineales o ramificados, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo elegido entre N, O, S, opcionalmente sustituidos por uno o varios hidroxilos

45

- Un heterociclo nitrogenado, saturado o insaturado, que puede ser sustituido

- Un grupo arilamino, en el que preferentemente el radical arilo es en C₆;

50

Y es igual a 0 ó 1;

Z representa

--(CH₂)_m- con m un número entero comprendido entre 1 y 8

--(CH₂CH₂O)_q- o -(OCH₂CH₂)_q- en las que q es un número entero comprendido entre 1 y 15

5 - Un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo en el que el radical alquilo es en C₁-C₄ y el radical arilo es preferentemente en C₆, estando opcionalmente sustituido por al menos un grupo SO₃M con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, en C₁-C₁₈ opcionalmente portadores de al menos un hidroxilo

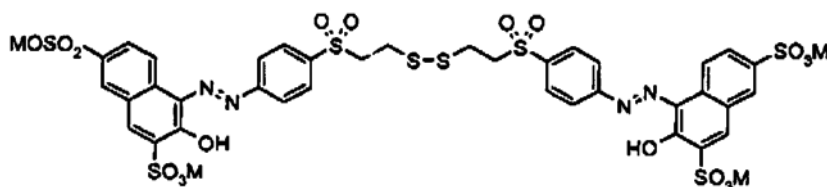
10 z es igual a 0 ó 1;

• C_{sat} y C'_{sat}, idénticos o diferentes, representan una cadena de alquilenos en C₁-C₁₈, lineal o ramificada, opcionalmente sustituida, opcionalmente cíclica:

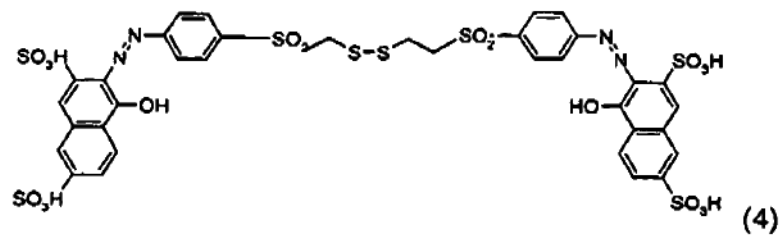
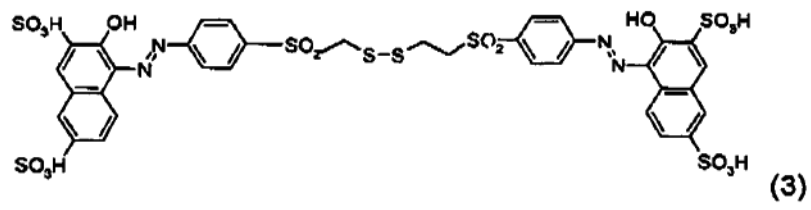
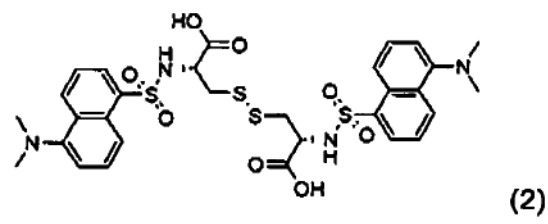
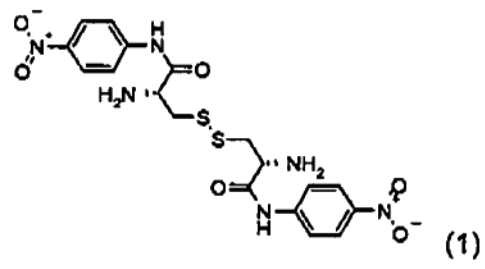
15 • D corresponde a un radical elegido entre los radicales hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, carboxílicos, carboxilatos, amino, alquilamino, dialquilamino.

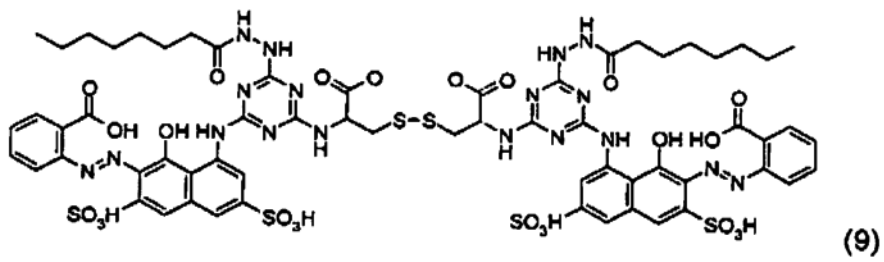
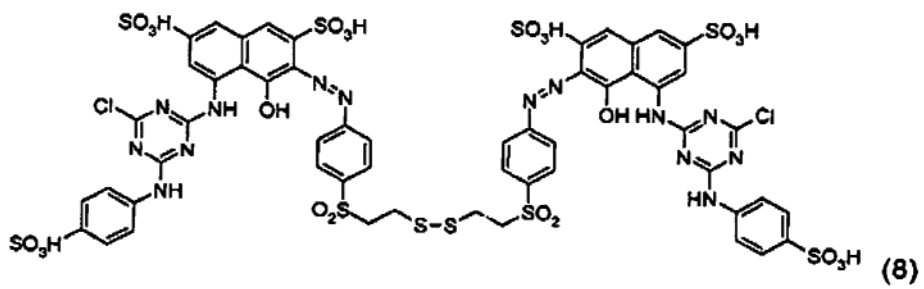
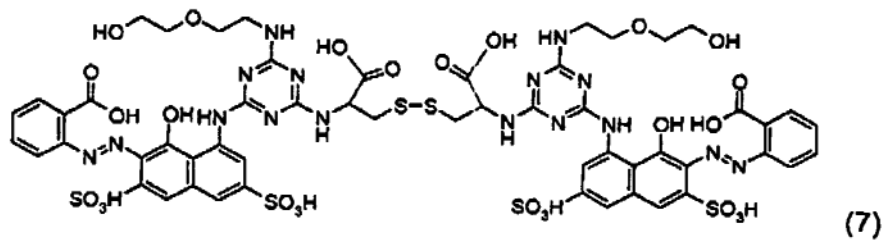
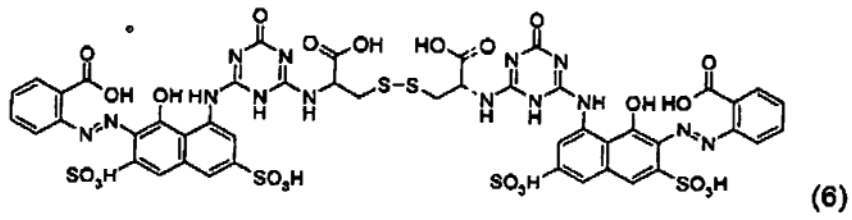
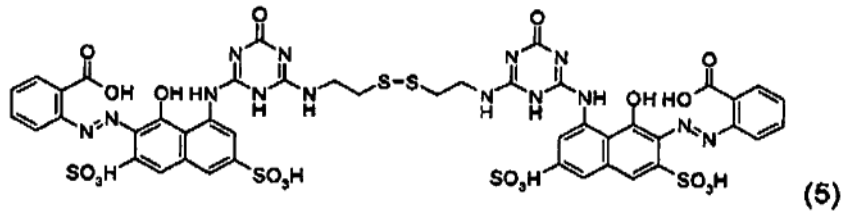
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2 **caracterizada porque**, en las fórmulas (I), (II) o (III), A y/o A' representan un radical que comprende al menos un cromóforo obtenido de colorantes de tipo acridinas, acridonas, antrantronas, antrapirimidinas, antraquinonas, azinas, azoicos, azometinas, benzantronas, bencimidazoles, bencimidazolonas, bencindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, benzoquinonas, bisazinas, bis-isoindolinas, carboxanilidas, cumarinas, cianinas, diazinas, dicetopirrolpirroles, dioxazinas, difenilaminas, difenilmetanos, ditiazinas, flavonoides, fluorindinas, formazanos, hidrazonas, hidroxicetonas, indaminas, indantronas, indigoides y pseudo-indigoides, indofenoles, indoanilinas, isoindolinas, isoindolinonas, isoviolantronas, lactonas, metinas, naftalimidias, naftanilidas, naftolactamas, naftoquinonas, nitro, oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perinonas, perilenos, fenazinas, fenotiazinas, ftalocianina, polienos/carotenoides, porfirinas, pirantronas, pirazolantronas, pirazolonas, pirimidinoantronas, pironinas, quinacridonas, quinolininas, quinoftalonas, escuaranos, estilbenos, tetrazolios, tiazinas, tioíndigo, tiopironinas, triarilmetanos, xantenos.

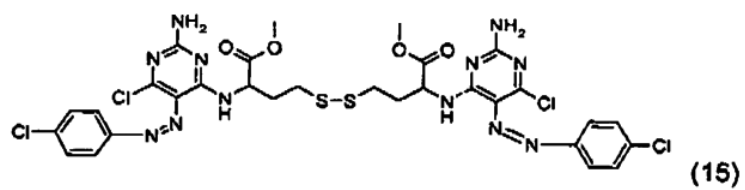
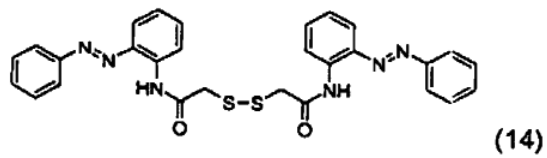
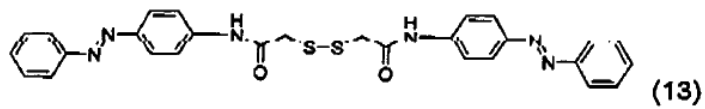
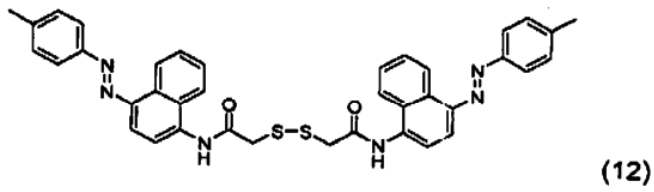
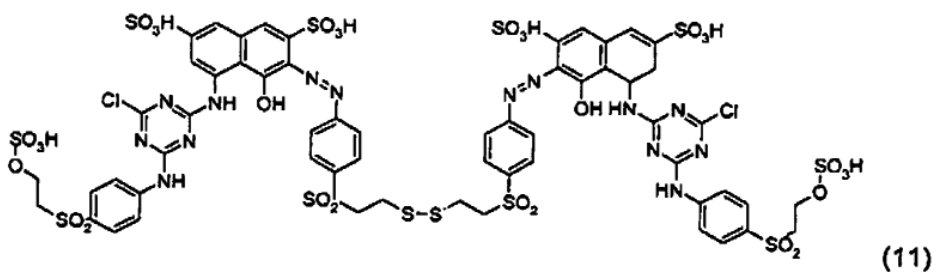
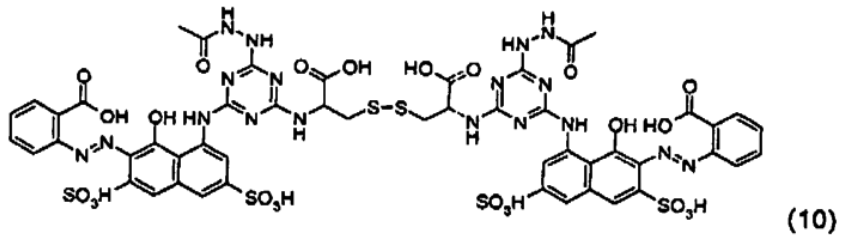
30 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el colorante directo de disulfuro se elige entre:

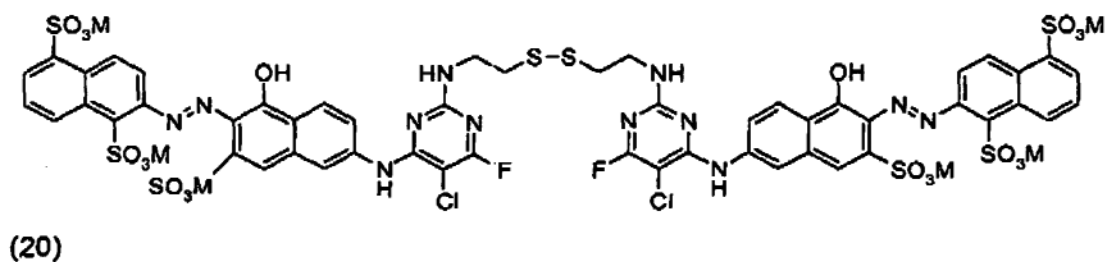
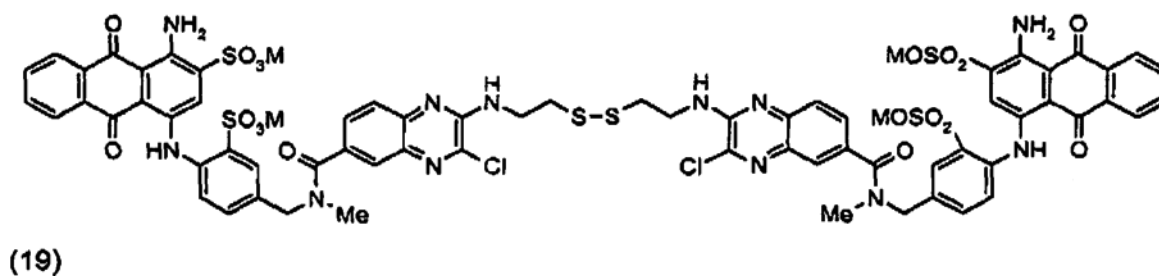
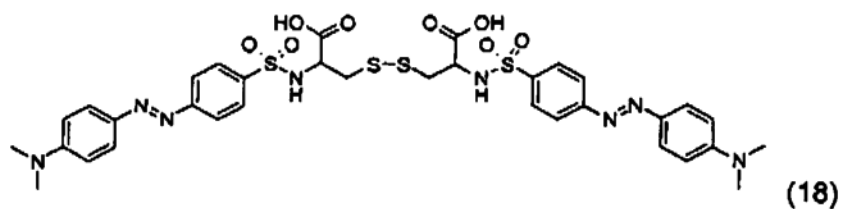
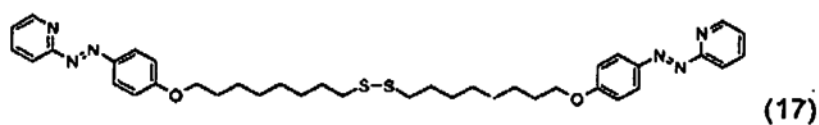
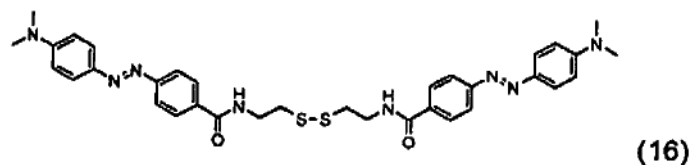


35 Así como los compuestos siguientes, en forma ácida, básica o neutralizada:

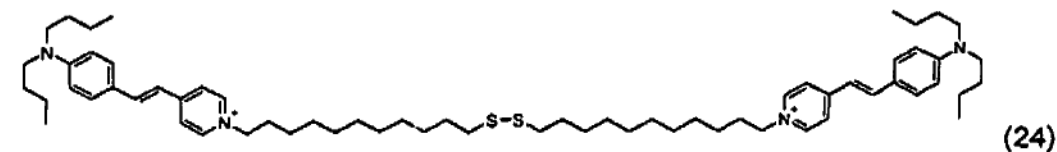
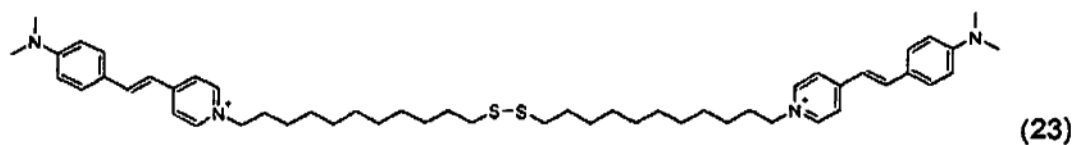
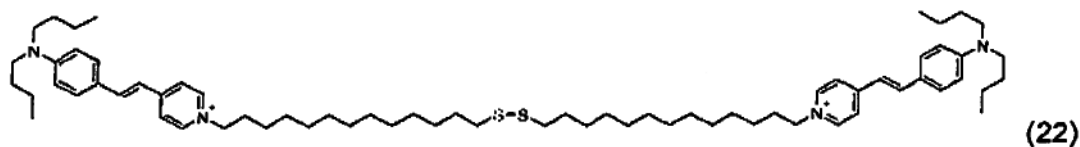
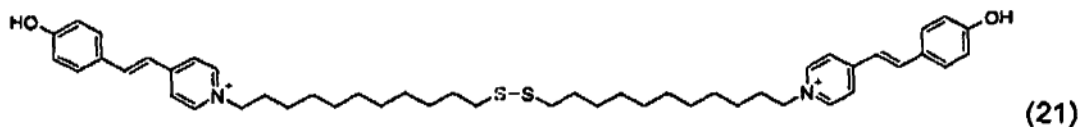




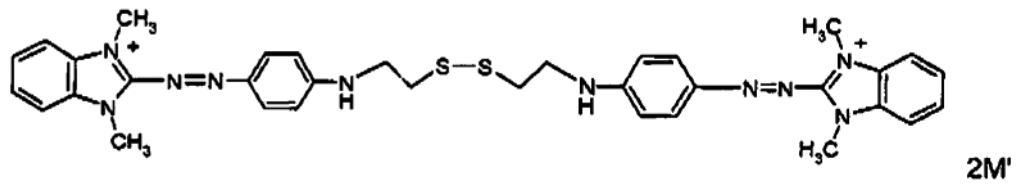


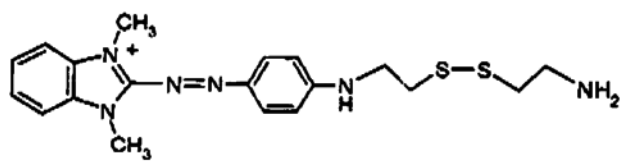


Con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o un grupo amonio sustituido por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, en C₁-C₁₀ opcionalmente portadores de al 5 menos un hidroxilo; y los compuestos siguientes, sus sales, hidratos y solvatos:

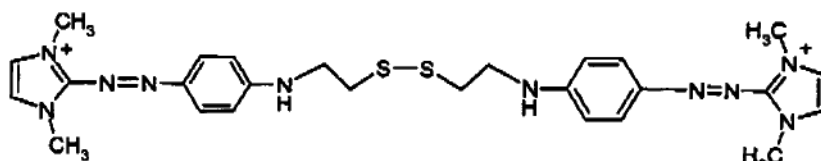


- 5 5. Composición según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el cromóforo catiónico comprende un radical catiónico que es un amonio cuaternario.
6. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el colorante directo de disulfuro es un colorante de fórmula (I), (II) o (III) en el que A y/o A', idénticos o diferentes, representan un radical, que contiene uno o varios cromóforos fluorescentes catiónicos o no.
- 10 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 6, **caracterizada porque** X y X', idénticos o diferentes, representan un grupo -N(R)-.
- 15 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizada porque** el colorante directo de disulfuro es de tal forma que v o v' es igual a 0, y A y/o A', idénticos o diferentes, más preferentemente idénticos, representan W-N=N-Ar- o -W-N=N-Ar o W-C(R^c)=C(R^d)-Ar- o -W-C(R^c)=C(R^d)-Ar, con W representando un heterociclo, aromático o no, condensado o no, que comprende un amonio cuaternario; Ar representa un radical (hetero)arilo de 5 ó 6 eslabones, o un biciclo(hetero)aromático de tipo naftilo, benzopiridinio, indolinilo o
- 20 benzoindolinilo, opcionalmente sustituidos por uno o varios átomos de halógeno; por uno o varios grupos alquilo; por uno o varios grupos hidroxilo; por uno o varios grupos alcoxi, por uno o varios grupos hidroxialquilo, por uno o varios grupos amino o (di)alquilamino, por uno o varios grupos acilamino; por uno o varios grupos heterocicloalquilo o heteroarilo de 5 ó 6 eslabones; R^c, R^d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo en C₁-C₄.
- 25 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y 7 a 8, **caracterizada porque** el colorante directo de disulfuro se elige entre:

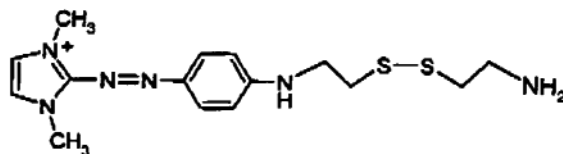




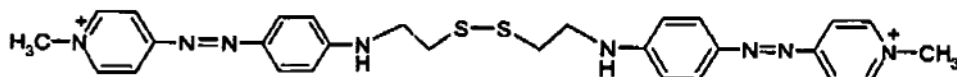
M'



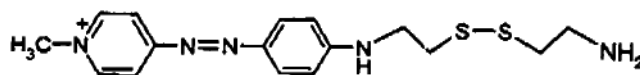
2M'



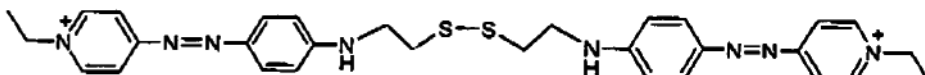
M'



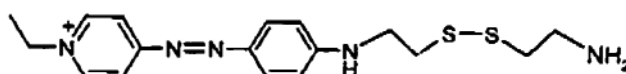
2M'



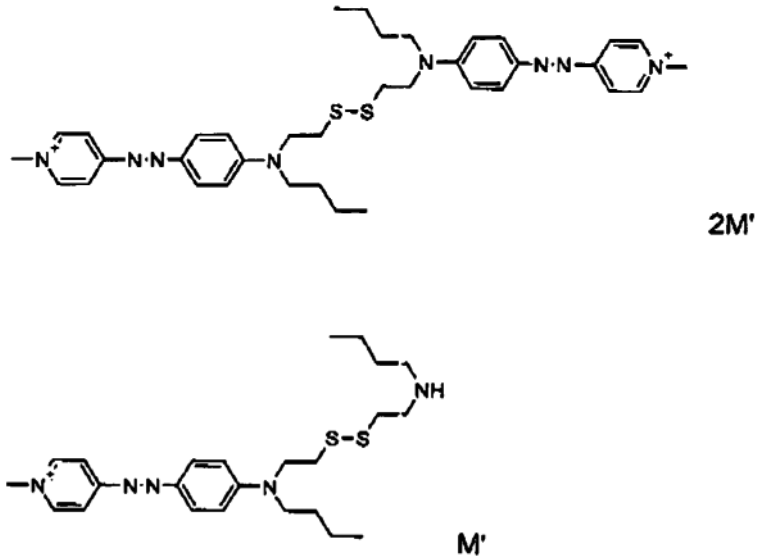
M'



2M'

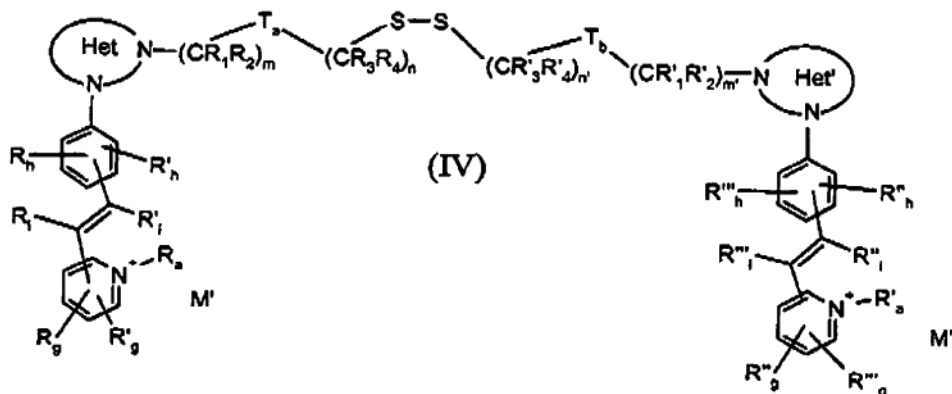
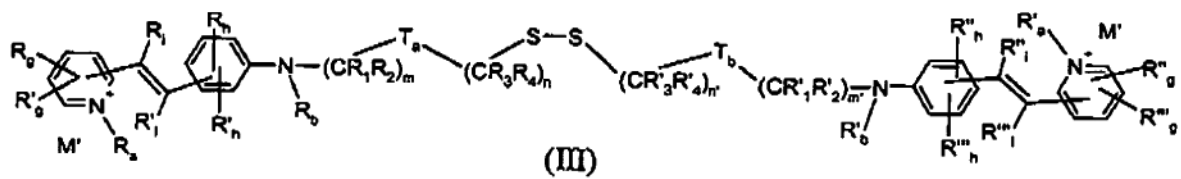


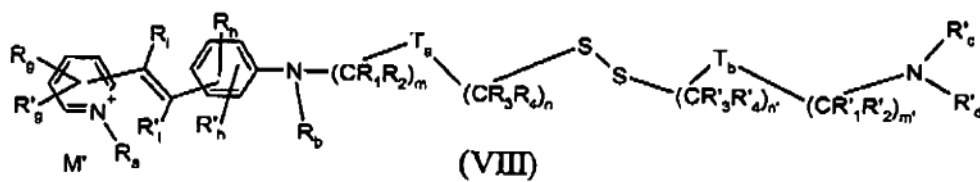
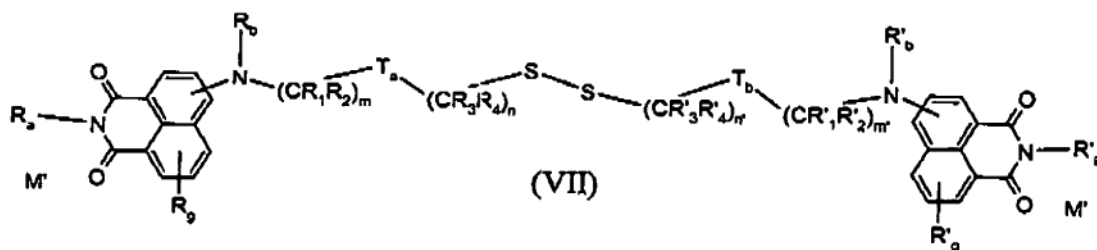
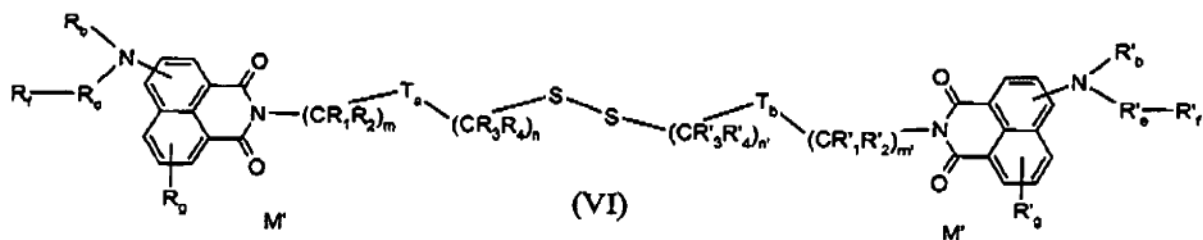
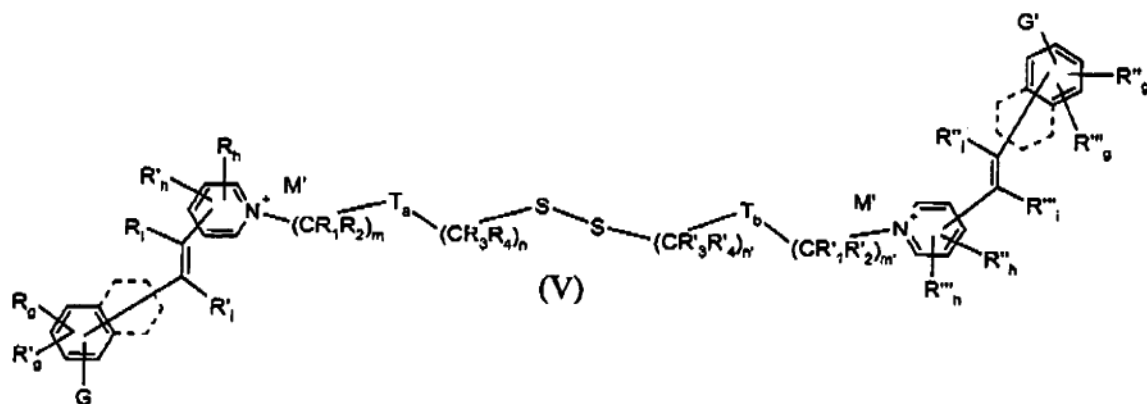
M'

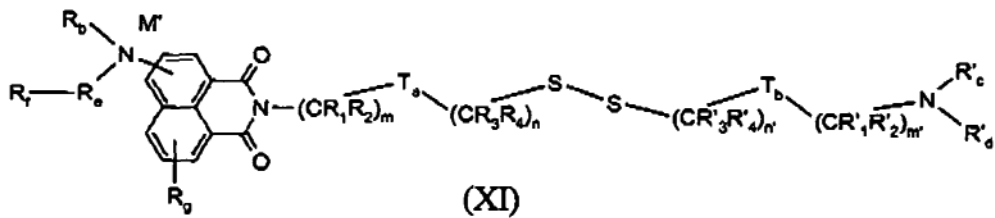
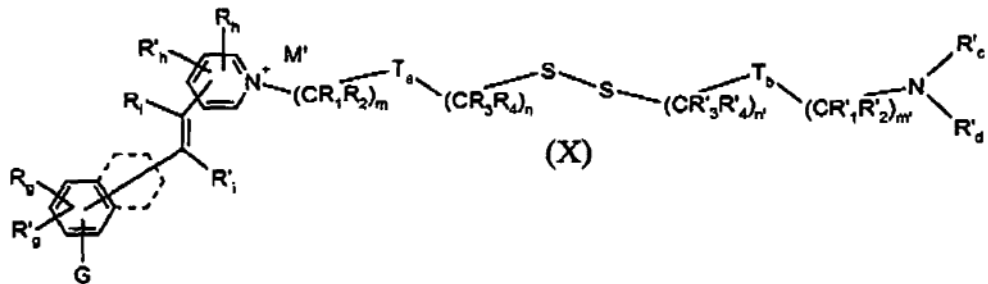
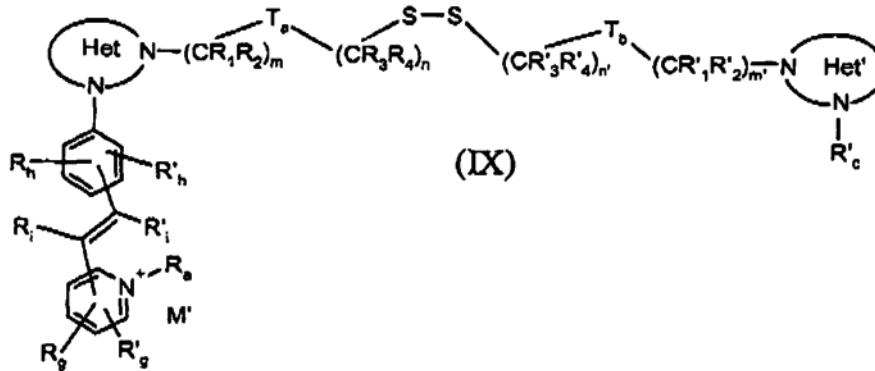


Con M' representando una sal de ácido orgánico o mineral.

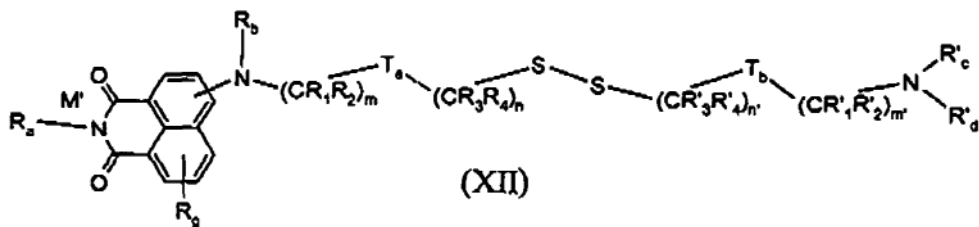
- 5 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 8, **caracterizada porque** el colorante directo de disulfuro se elige entre los compuestos (III) a (XII):







y



5

En el que:

- G y G', idénticos o diferentes, representan un grupo -NR_cR_d, -NR'_cR'_d o C₁-C₆ alcoxi opcionalmente sustituido;
- 10 preferentemente G y G' representan un grupo -NR_cR_d y -NR'_cR'_d respectivamente;

• R_a y R'_a , idénticos o diferentes, un grupo aril(C_1 - C_4)alquilo o un grupo C_1 - C_6 alquilo opcionalmente sustituido por un grupo hidroxilo o amino, C_1 - C_4 alquilamino, C_1 - C_4 dialquilamino, pudiendo dichos radicales alquilos formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

5

• R_b , R'_b , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril(C_1 - C_4)alquilo o un grupo C_1 - C_6 alquilo opcionalmente sustituido;

• R_c , R'_c , R_d y R'_d , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril(C_1 - C_4)alquilo, C_1 - C_6 alcoxi o un grupo C_1 - C_6 alquilo opcionalmente sustituido;

10

O bien dos radicales adyacentes R_c y R_d , R'_c y R'_d llevados por el mismo átomo de nitrógeno forman conjuntamente un grupo heterocíclico o heteroarilo;

• R_e y R'_e , idénticos o diferentes, representan una cadena de hidrocarburos en C_1 - C_6 alquilenilo divalente, lineal o ramificada, opcionalmente insaturada;

15

• R_f y R'_f , idénticos o diferentes, representan un grupo amonio cuaternario $(R'')(R''')(R''''N)^+$ en el que R'' , R''' y R'''' , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo C_1 - C_4 alquilo o bien $(R'')(R''')(R''''N)^+$ representa un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido preferentemente un grupo imidazolinio opcionalmente sustituido por un grupo C_1 - C_3 alquilo;

20

• R_g , R'_g , R''_g , R'''_g , R_h , R'_h , R''_h y R'''_h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, C_1 - C_4 alquilamino, C_1 - C_4 dialquilamino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi en C_1 - C_4 , (poli)hidroxialcoxi en C_2 - C_4 , alquilcarboniloxi alcoxicarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo o un radical C_1 - C_8 alquilo opcionalmente sustituido por un grupo elegido entre C_1 - C_{12} alcoxi, hidroxi, ciano, carboxi, amino, C_1 - C_4 alquilamino y C_1 - C_4 dialquilamino, o bien los dos radicales alquilos llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones y que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno;

30

O bien dos grupos R_g y R'_g ; R''_g y R'''_g ; R_h y R'_h ; R''_h y R'''_h llevados por dos átomos de carbono adyacentes, forman conjuntamente un ciclobenzo, indeno, un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado; estando el ciclo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo amino, C_1 - C_4 alquilamino, C_1 - C_4 dialquilamino, nitro, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi en C_1 - C_4 , (poli)hidroxialcoxi en C_2 - C_4 , alquilcarboniloxi alcoxicarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo o un radical C_1 - C_{18} alquilo opcionalmente sustituido por un grupo elegido entre C_1 - C_{12} alcoxi, hidroxi, ciano, carboxi, amino, C_1 - C_4 alquilamino, C_1 - C_4 dialquilamino, o bien los dos radicales alquilos llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones y que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno;

35

40

• O bien cuando G representa $-NR_cR'_d$ y G' representa $-NR'_cR'_d$, dos grupos R_c y R'_g ; R'_c y R''_g ; R_d y R_g ; R'_d y R'''_g forman conjuntamente un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido por un grupo C_1 - C_6 alquilo;

• R_i , R'_i , R''_i y R'''_i , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo C_1 - C_4 alquilo;

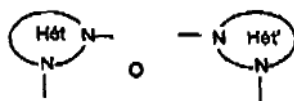
45

• R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 y R'_4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo C_1 - C_4 alquilo, C_1 - C_{12} alcoxi, hidroxi, ciano, carboxi, amino, C_1 - C_4 alquilamino, C_1 - C_4 dialquilamino, pudiendo dichos radicales alquilos formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

50

• T_a y T_b , idénticos o diferentes, representan i) un enlace covalente σ , ii) uno o varios radicales o combinaciones de los mismos elegidos entre $-SO_2$ -, $-O$ -, $-S$ -, $-N(R)$ -, $-N+(R)(R^\circ)$ -, $-CO$ -, con R , R° , idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C_1 - C_4 , hidroxialquilo en C_1 - C_4 ; o un aril(C_1 - C_4)alquilo, iii) un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no;

55



Idénticos o diferentes, representan un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido;



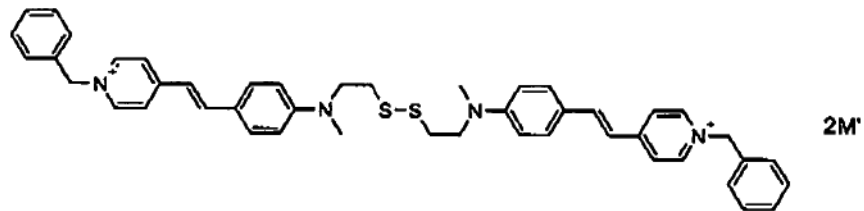
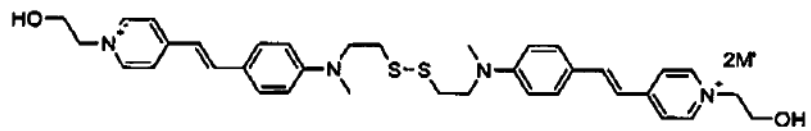
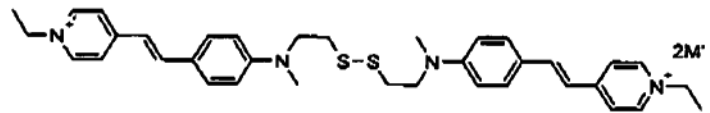
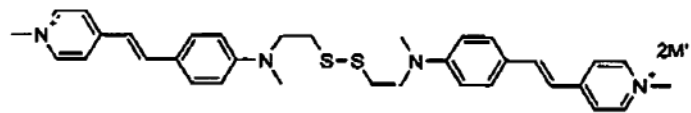
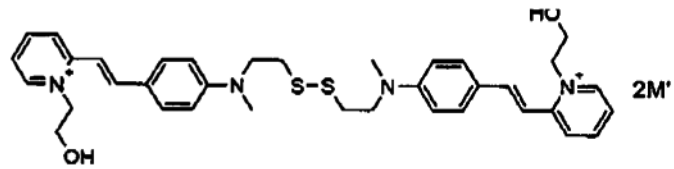
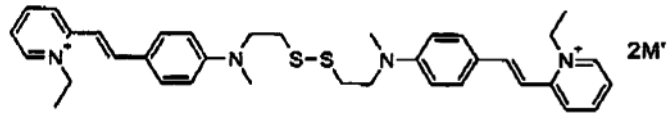
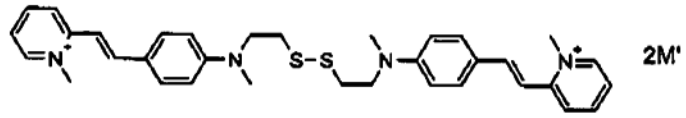
5

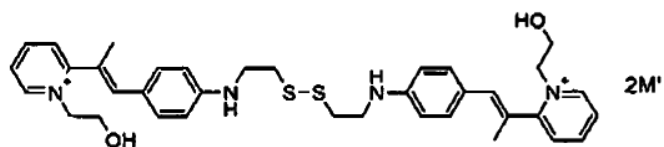
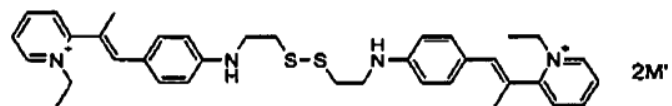
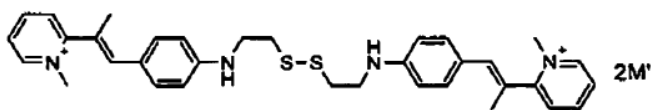
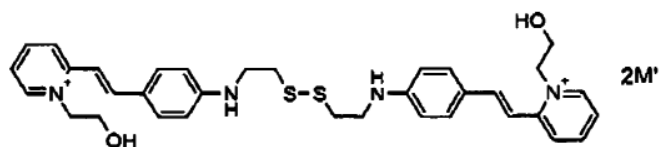
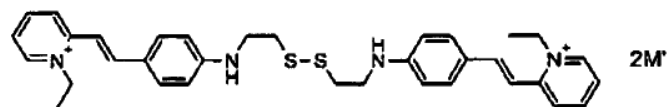
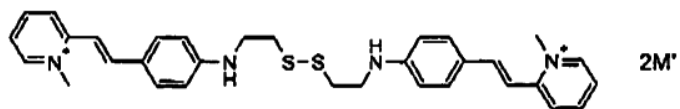
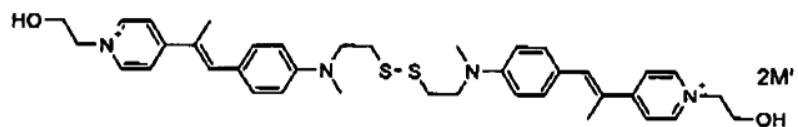
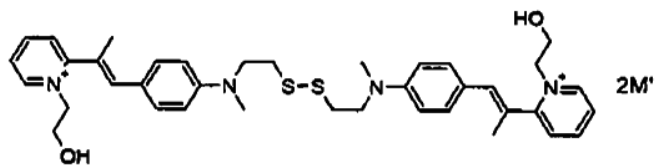
• Representan un grupo arilo o heteroarilo fusionado al ciclo fenilo; o bien está ausente del ciclo fenilo;

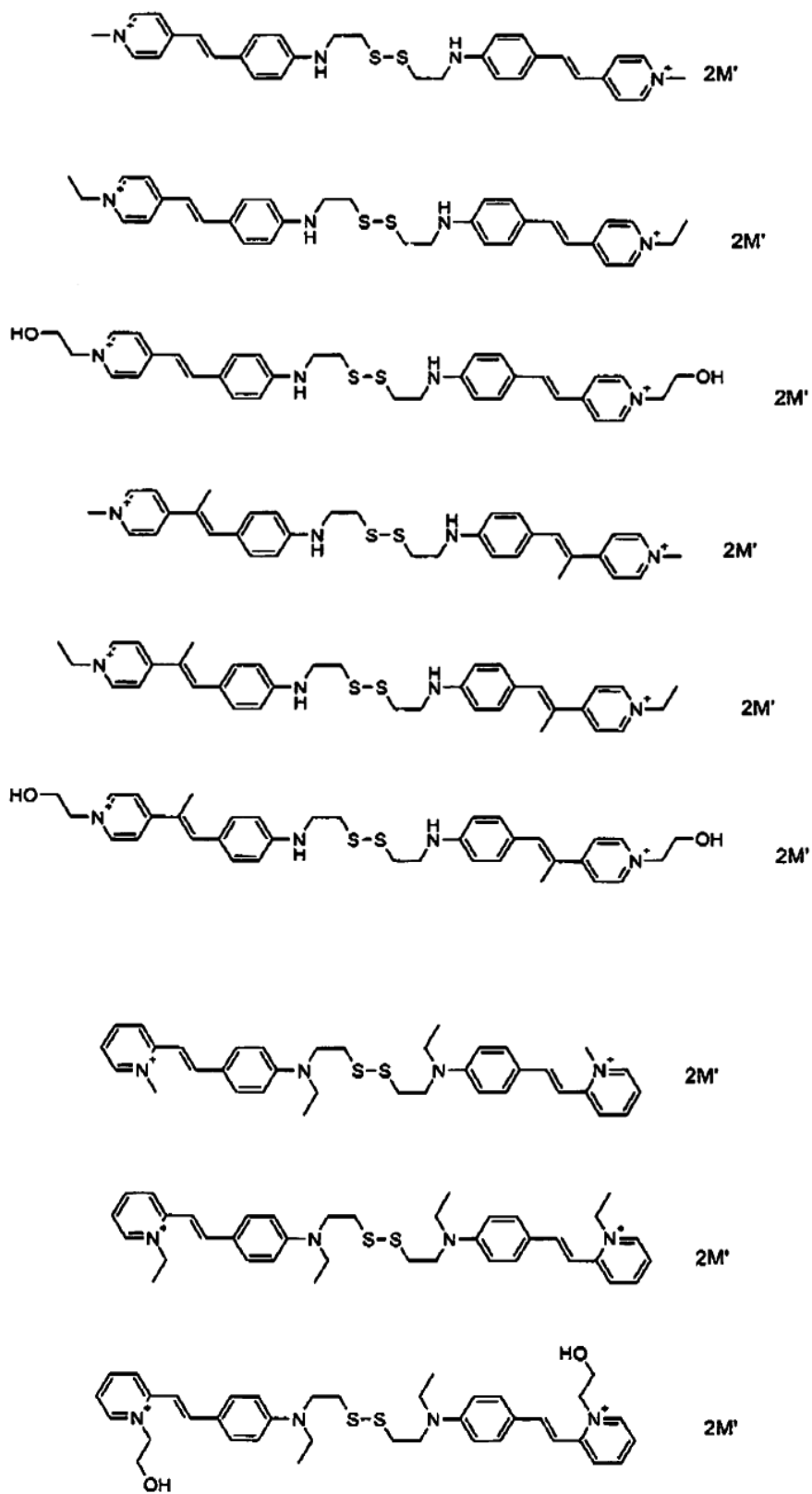
10 • m, m', n y n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido de forma inclusiva entre 0 y 6 de manera que m + n, m' + n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido de forma inclusiva entre 1 y 10;

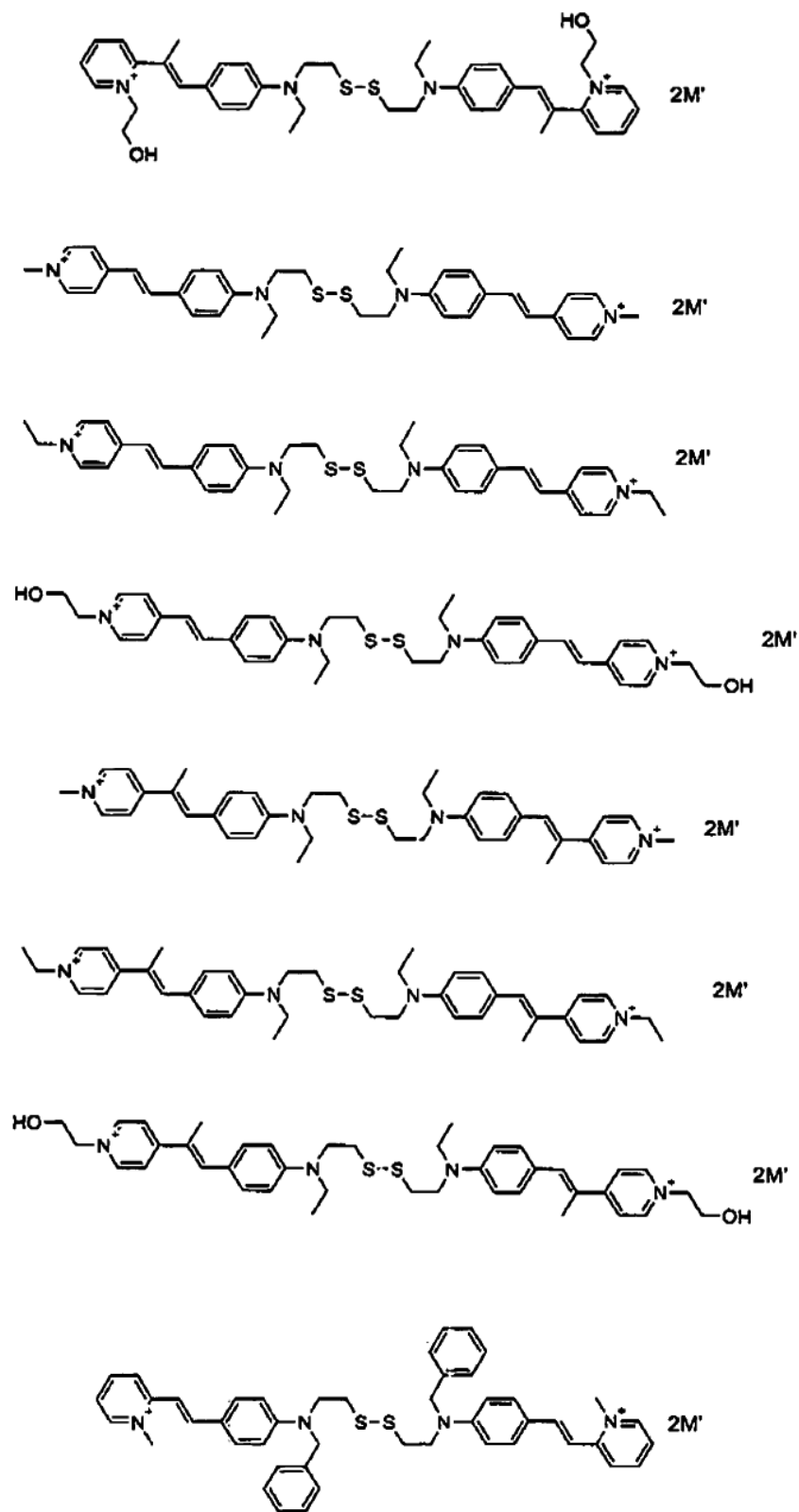
M' representando una sal de ácido orgánico o mineral.

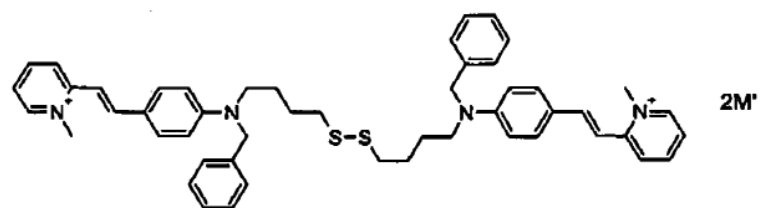
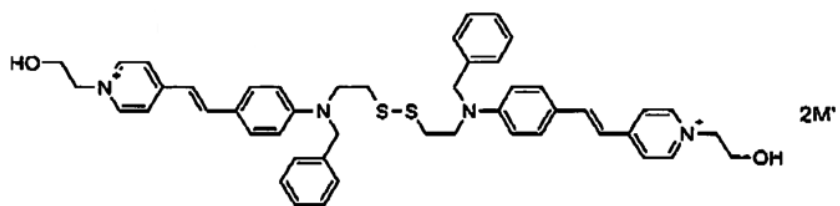
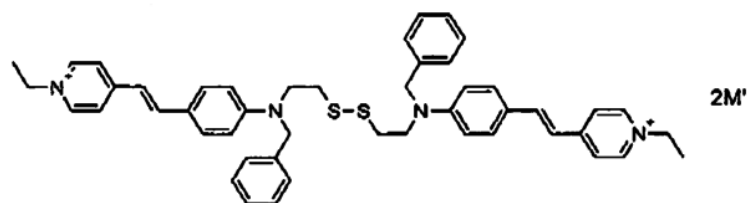
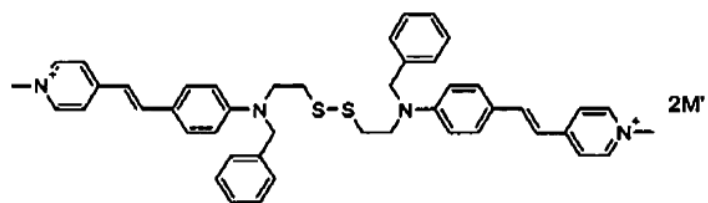
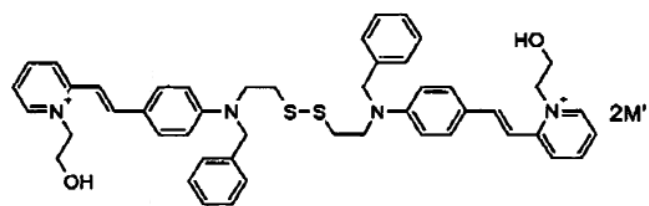
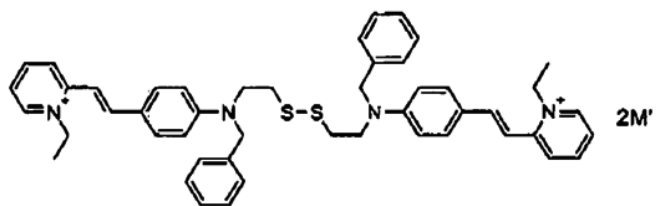
15 11. Composición según una de las reivindicaciones 1, 6 a 8 y 10, **caracterizada porque** el colorante directo de disulfuro se elige entre:

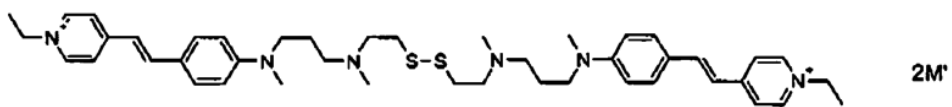
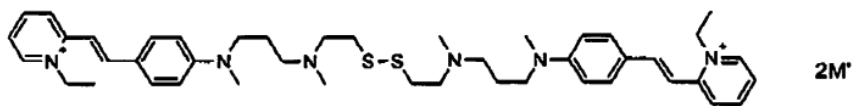
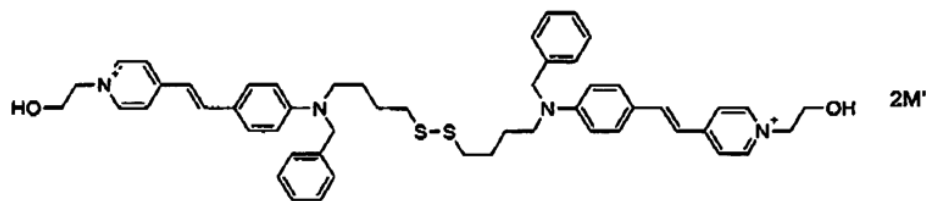
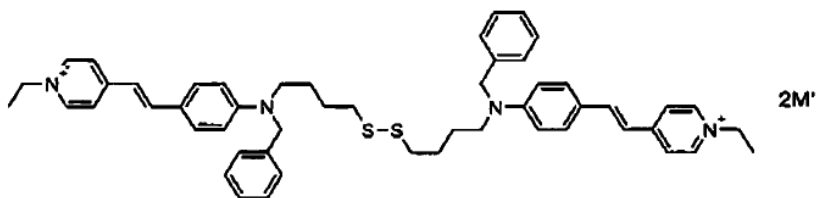
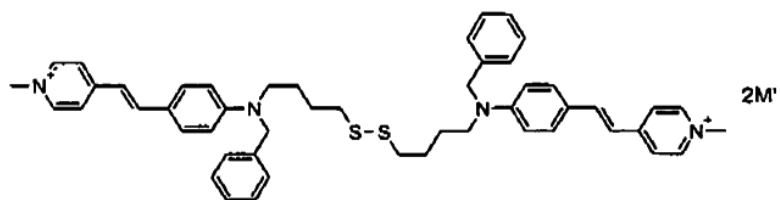
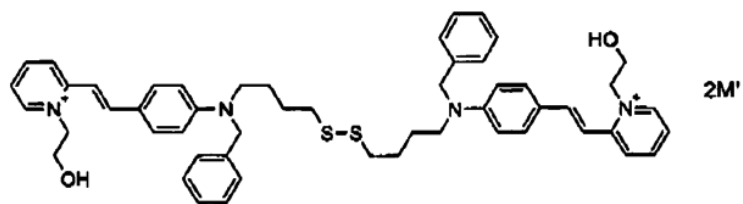
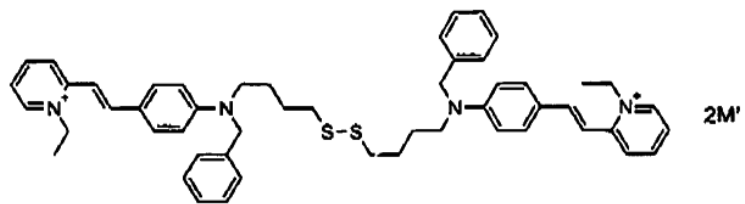


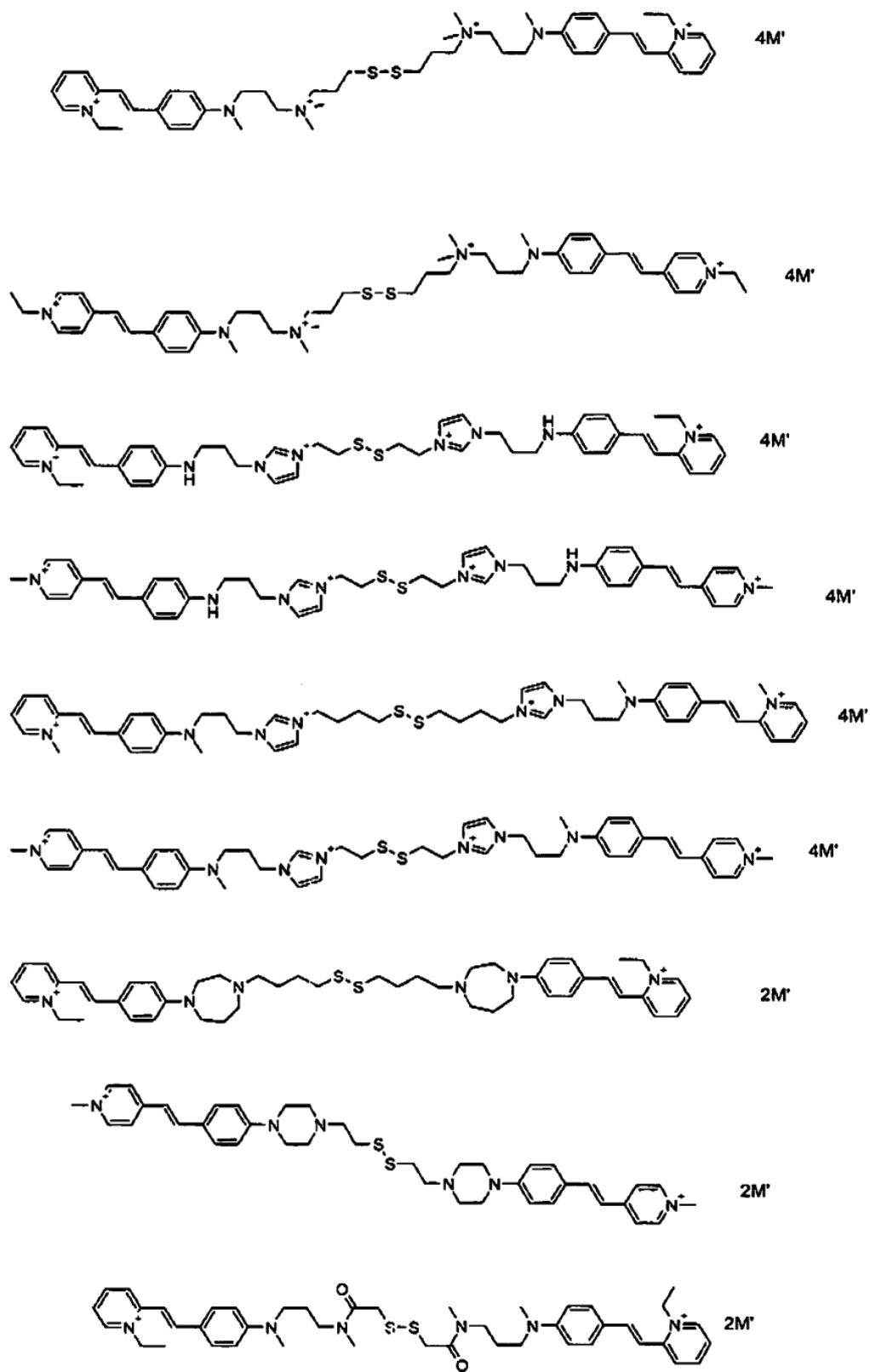


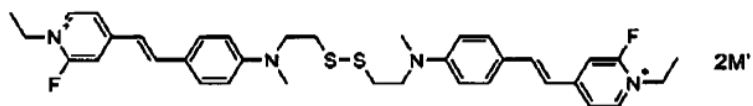
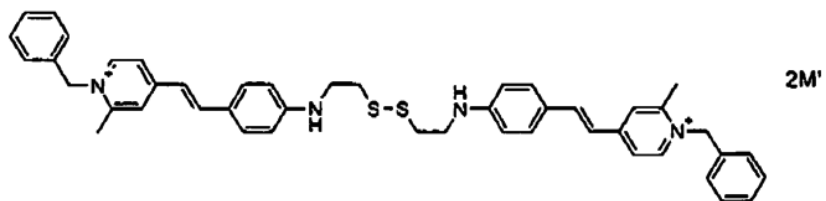
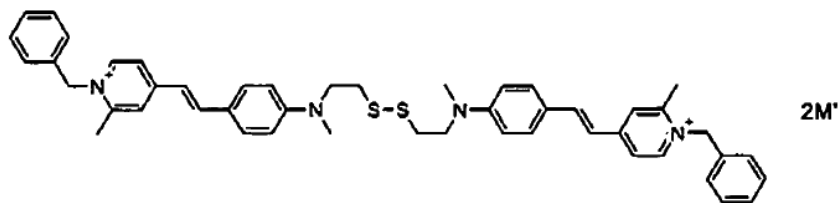
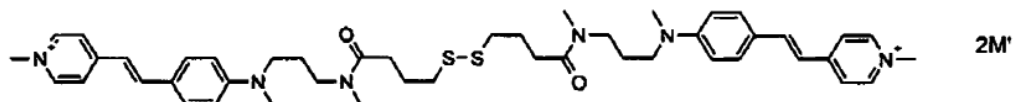
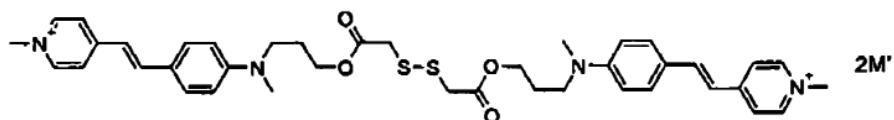
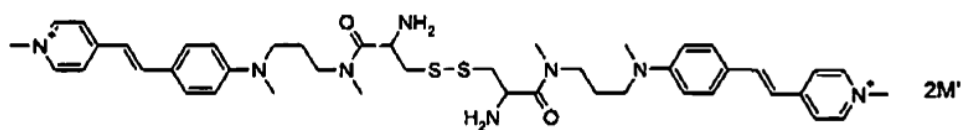
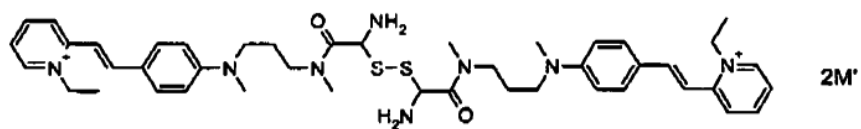
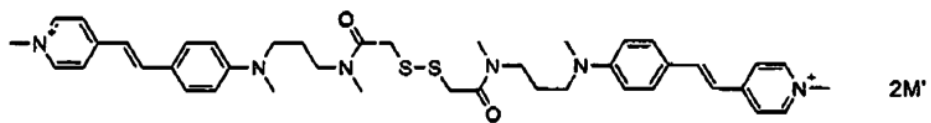


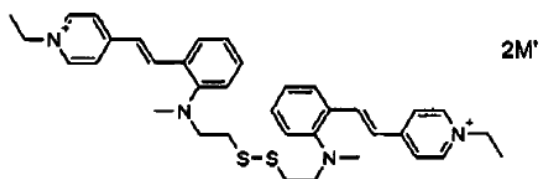
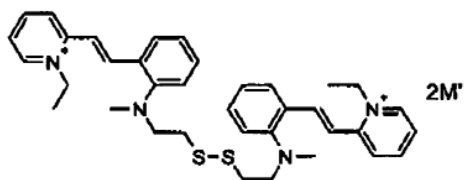
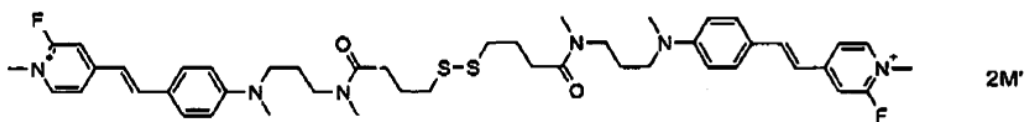
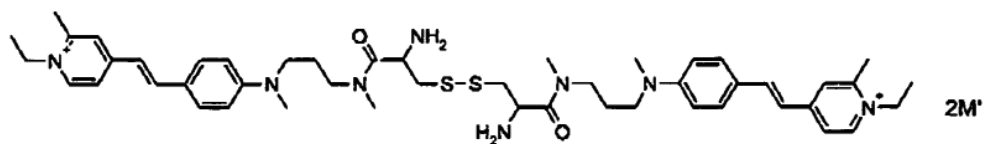
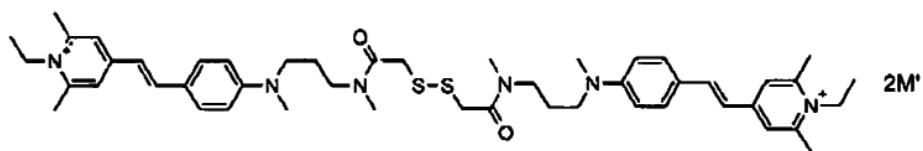
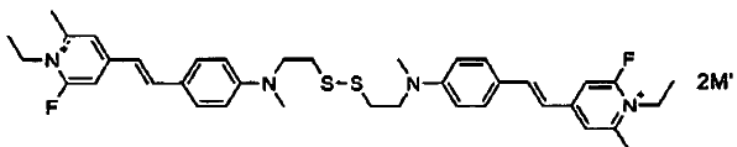
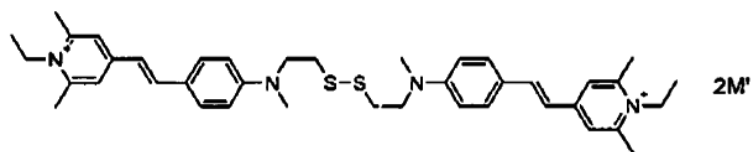


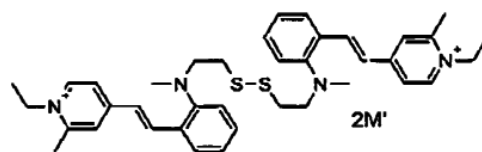
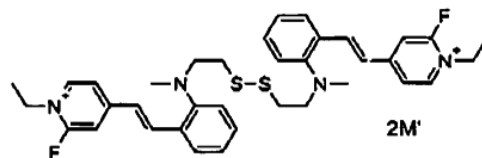
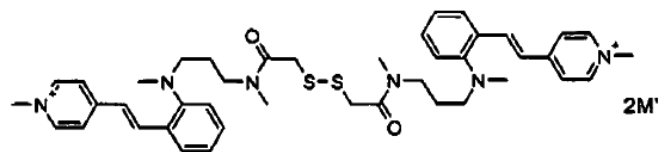
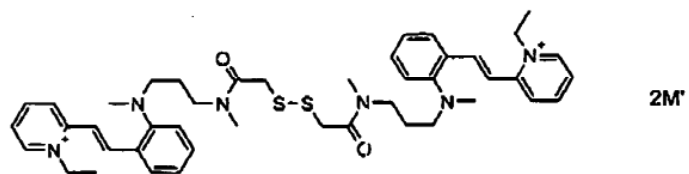
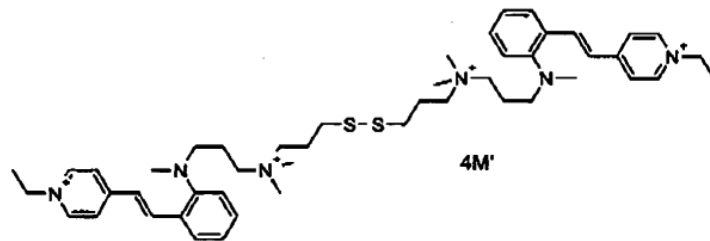
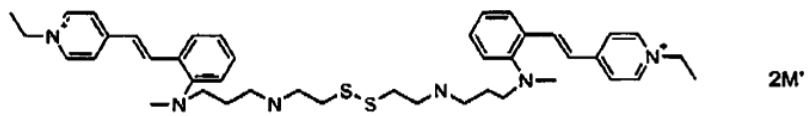
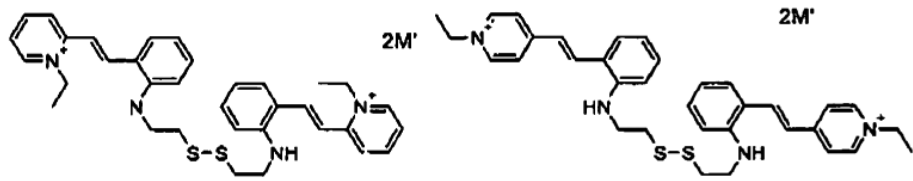


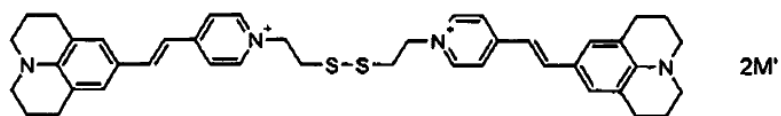
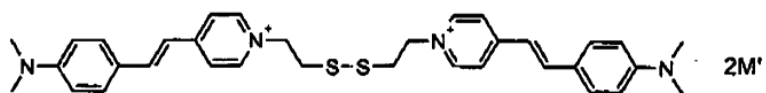
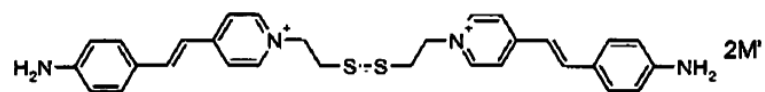
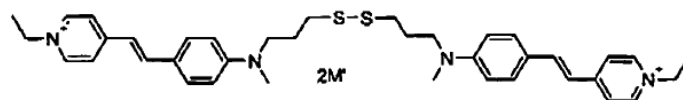
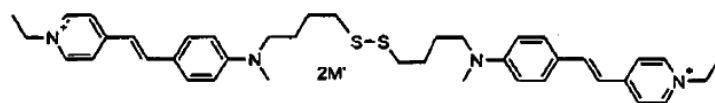
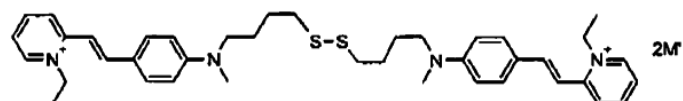
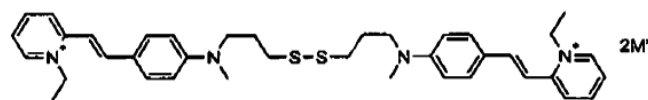
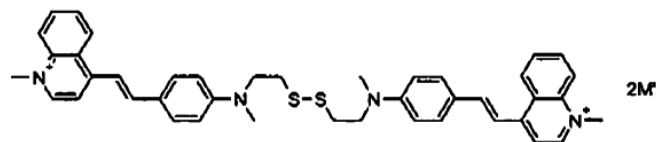
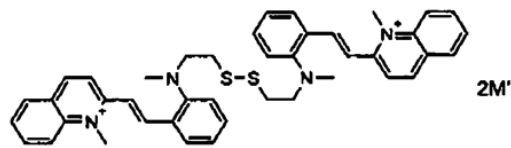


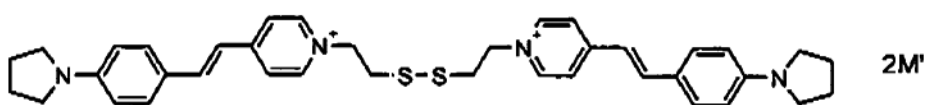
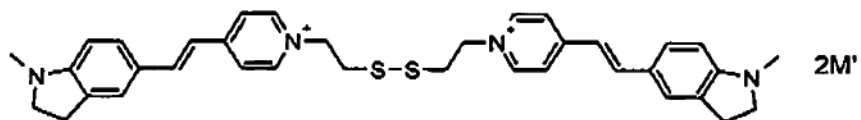
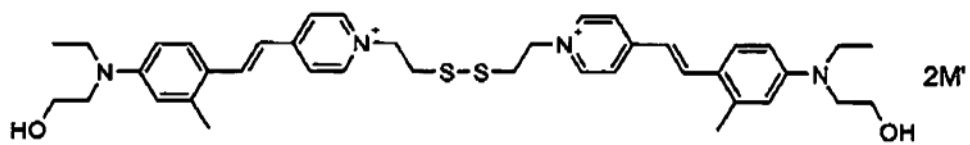
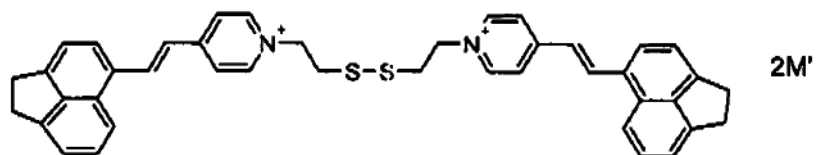
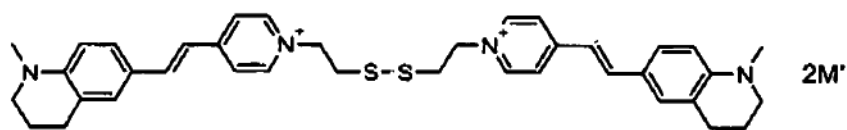
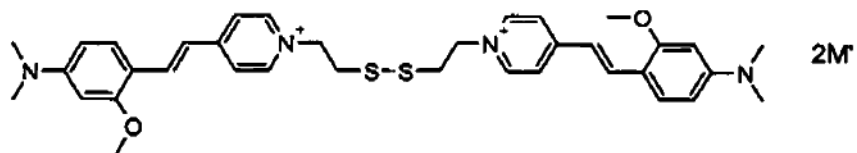
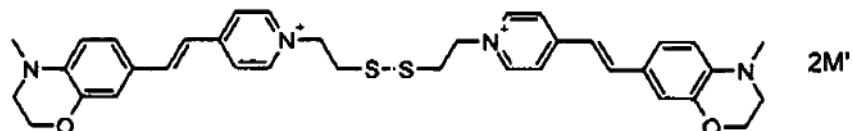
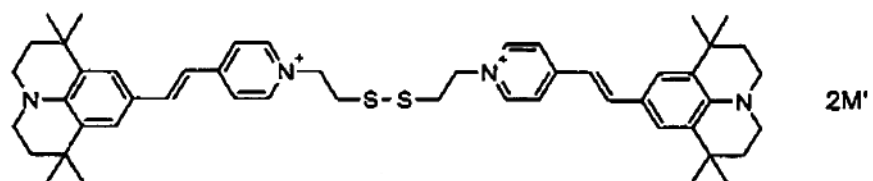


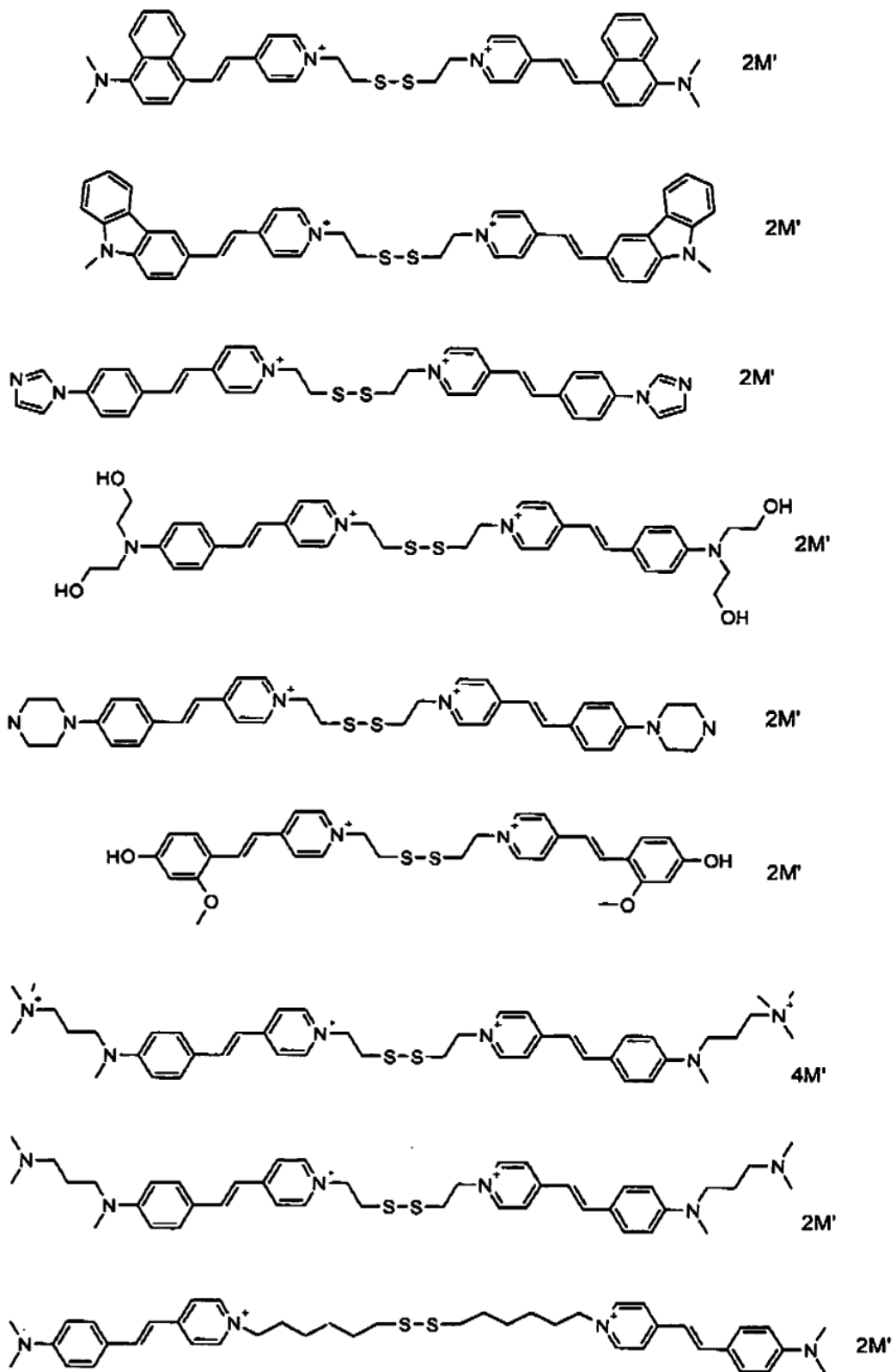


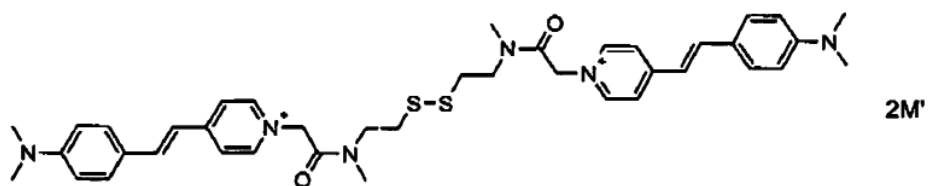
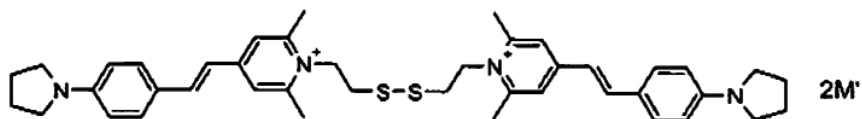
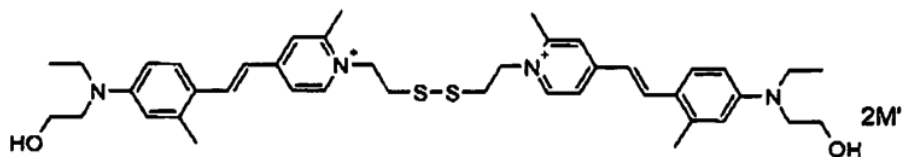
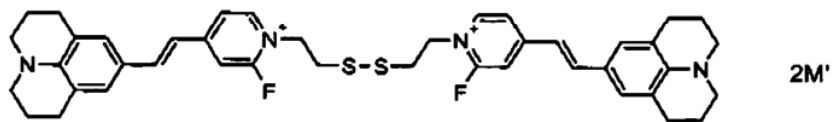
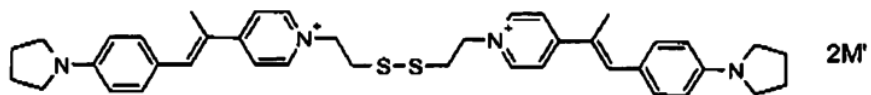
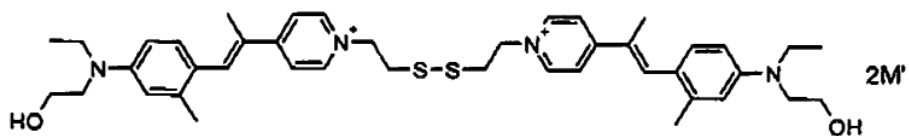
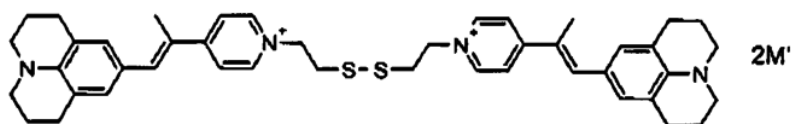
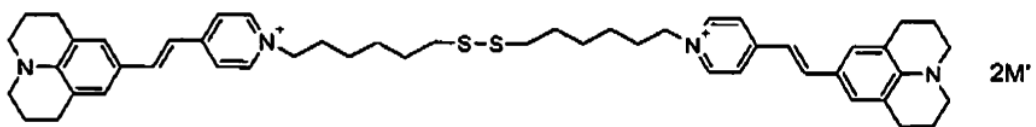


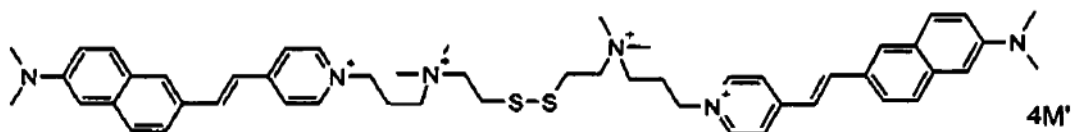
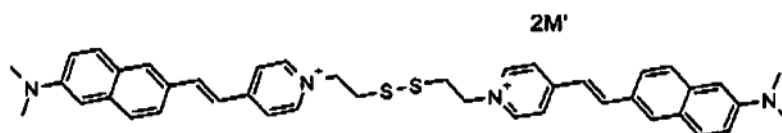
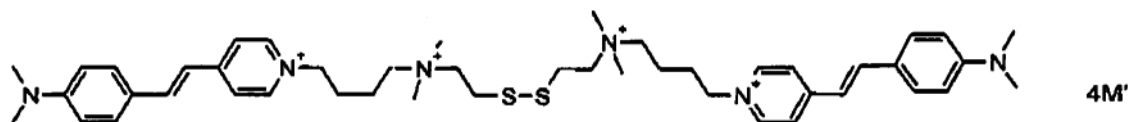
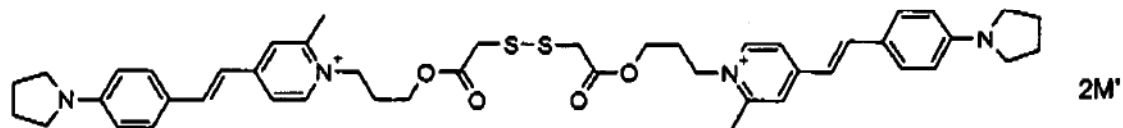
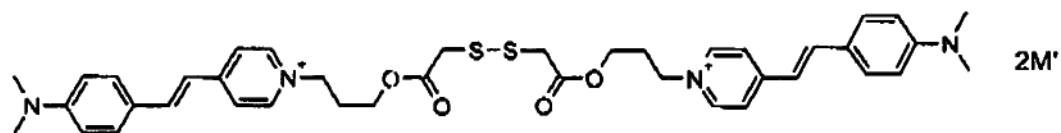
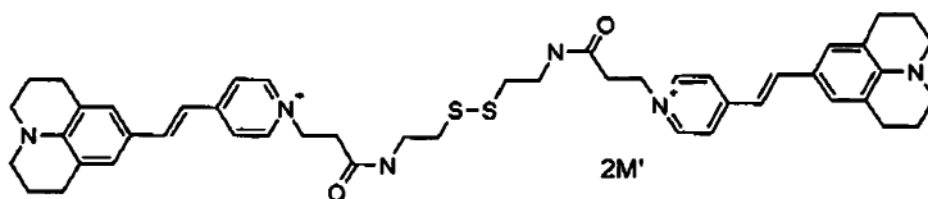
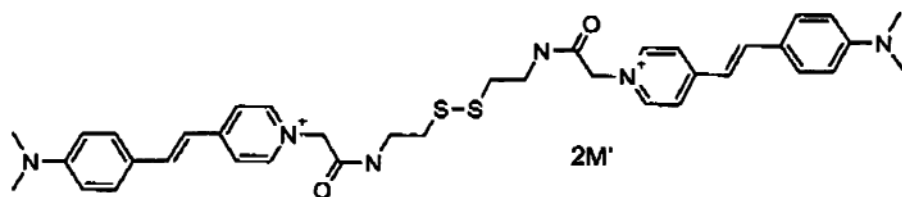


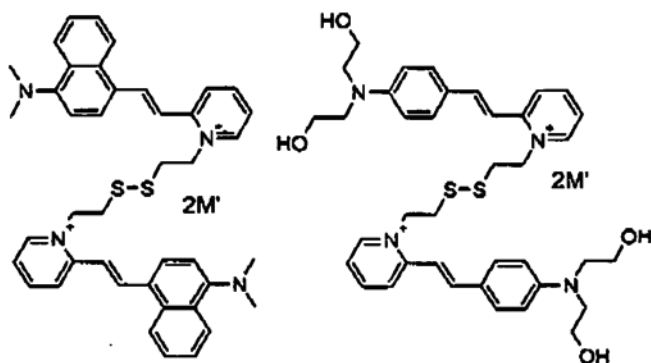
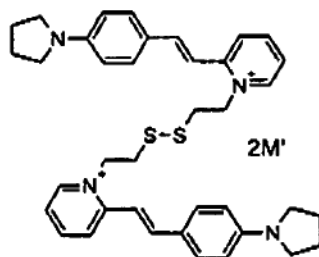
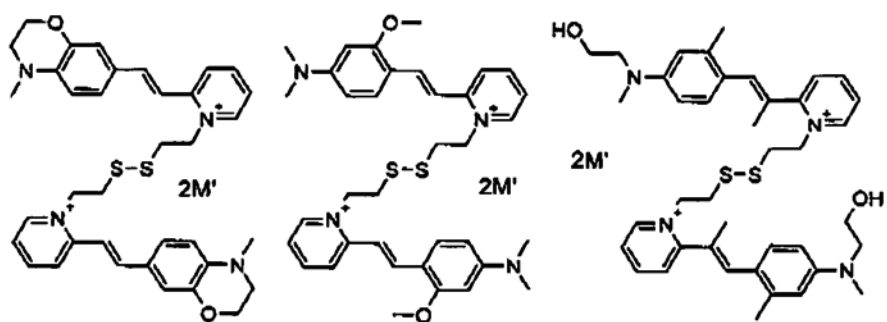
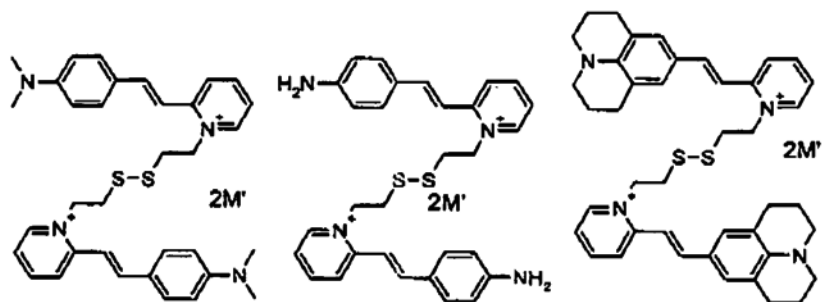


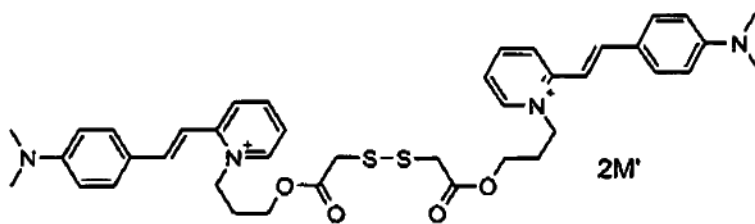
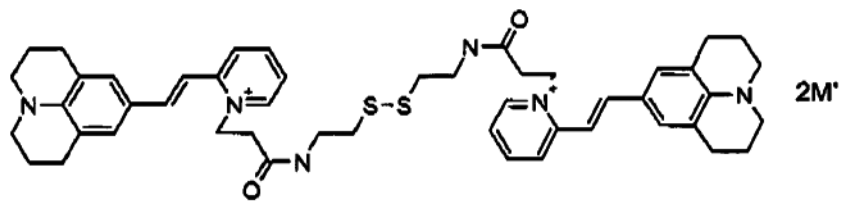
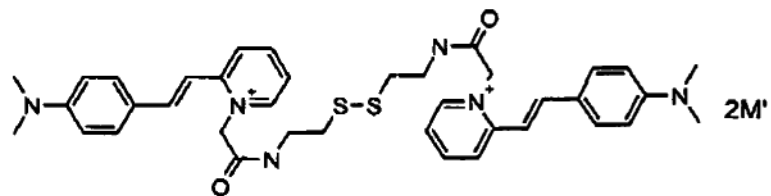
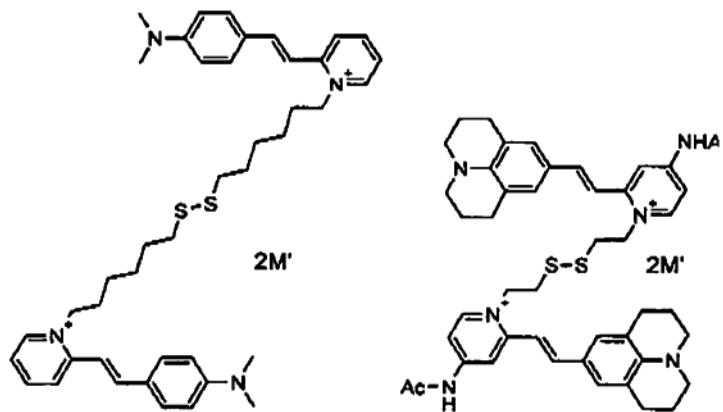
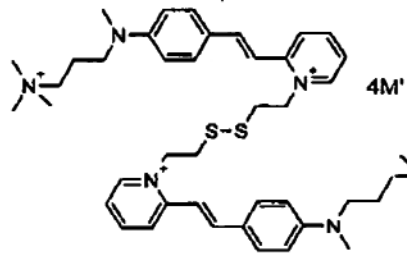


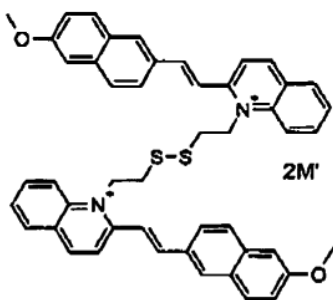
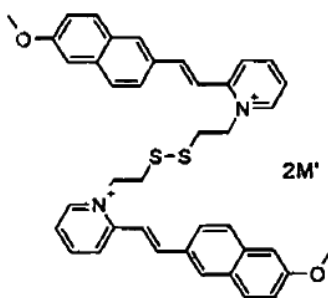
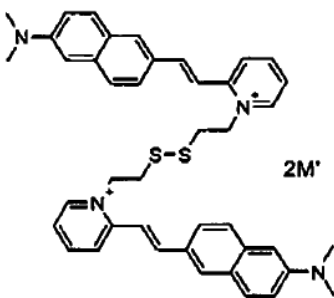
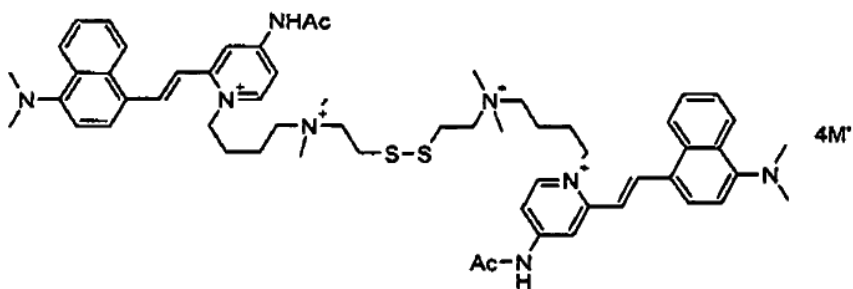
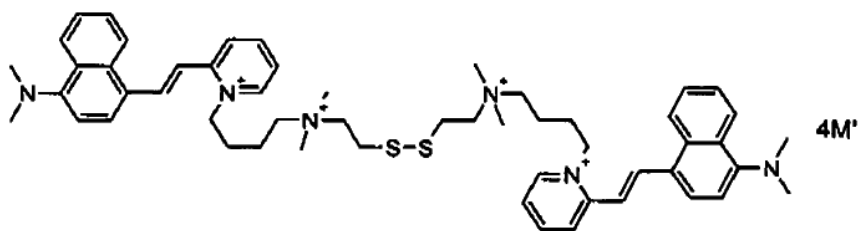
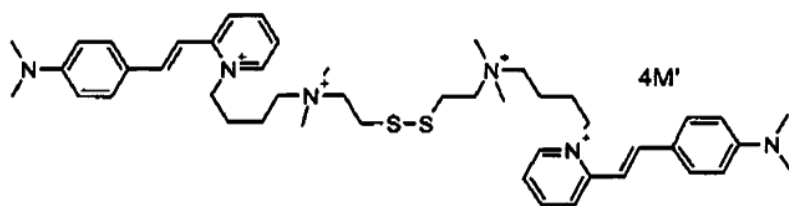


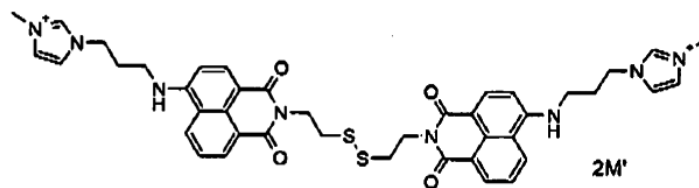
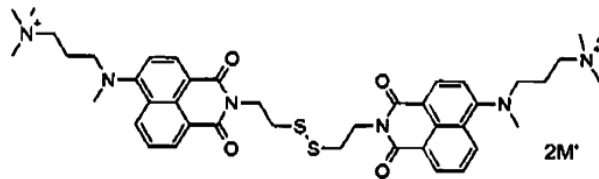
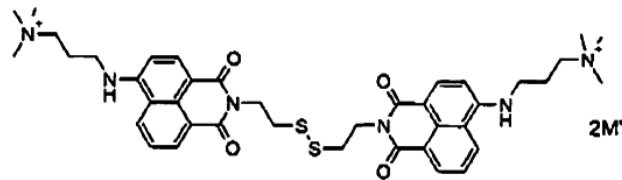
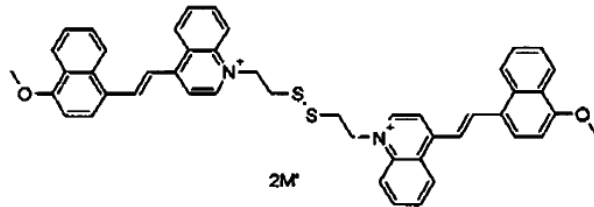
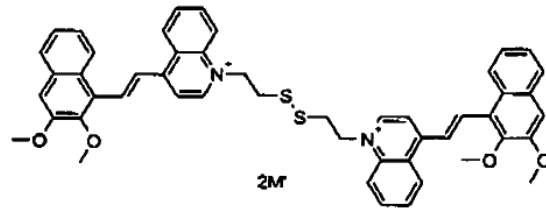
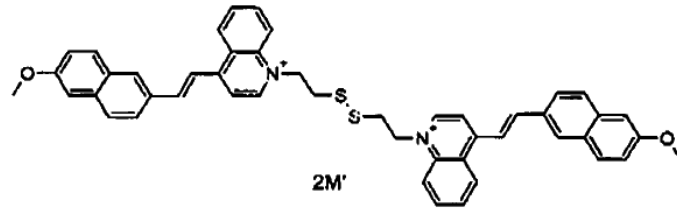


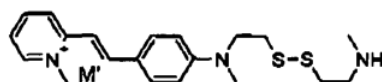
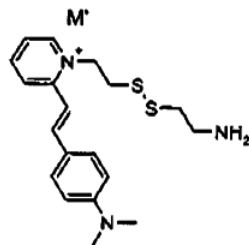
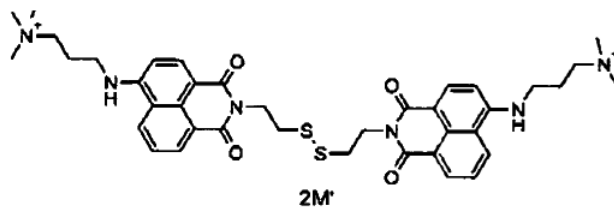
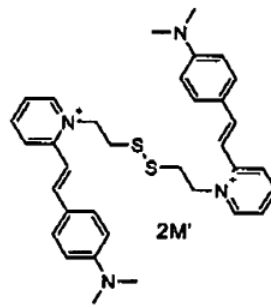
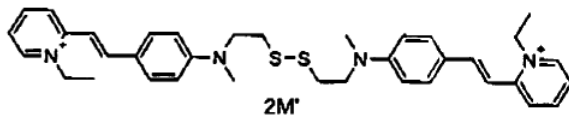
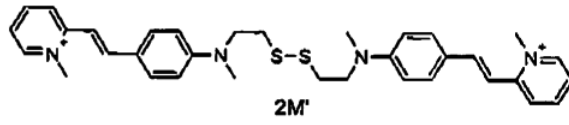
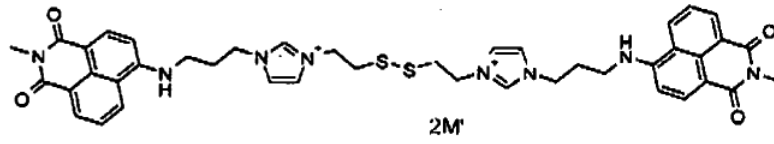


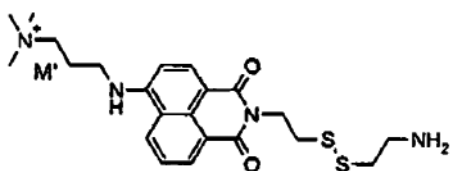
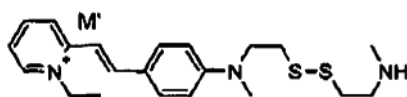




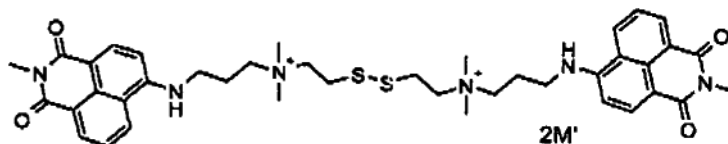








Y



5

Con M' representando una sal de ácido orgánico o mineral.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el agente alcalino de tipo hidróxido mineral u orgánico se elige entre los hidróxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos, de metales de transición, en particular de los grupos IIIB, IVB, VB y VIB, de lantánidos o de actínidos, los hidróxidos de amonio, de guanidina o mezclas de los mismos.

13. Procedimiento de conformación, de coloración y/o de aclaramiento simultáneos de fibras queratínicas, **caracterizado porque** la composición de tinte se aplica tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en las fibras queratínicas durante un tiempo suficiente para obtener la conformación y la coloración, y/o el aclaramiento deseados, y después se enjuagan opcionalmente las fibras queratínicas y se lavan con champú.

14. Dispositivo de varios compartimentos, **caracterizado porque** incluye un primer compartimento (i) que comprende uno o varios agentes alcalinos de tipo hidróxido mineral u orgánico según la reivindicación 12, y un segundo compartimento (ii) que comprende una composición que contiene uno o varios colorantes directos de disulfuro según una de las reivindicaciones 1 a 11, estando el pH de la mezcla del contenido de los diferentes compartimentos comprendido entre 10 y 14.

25