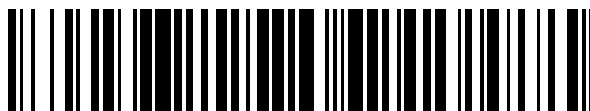


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 623**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2013 PCT/EP2013/060522**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174871**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2013 E 13725137 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2852374**

54 Título: **Procedimiento para teñir fibras queratínicas que comprende un colorante/pigmento, un compuesto fotoactivo y una fuente de luz**

30 Prioridad:

23.05.2012 FR 1254703

15.06.2012 US 201261660009 P

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

17.03.2020

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)

**14, rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

GREAVES, ANDREW

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 748 623 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

Procedimiento para teñir fibras queratínicas que comprende un colorante/pigmento, un compuesto fotoactivo y una fuente de luz

5 La invención se refiere a un procedimiento para teñir y/o aclarar fibras queratínicas usando i) colorante o colorantes de disulfuro particulares, ii) compuesto o compuestos fotoactivos, y iii) fuente o fuentes de luz; a una composición cosmética que comprende los ingredientes i) y ii); al uso de ii) para mejorar la solidez y/o la tinción y/o el aclaramiento de materiales queratínicos en presencia de los ingredientes i) y de fuente o fuentes de luz iii); y a un dispositivo de múltiples compartimentos que comprende i), ii) y iii).

10 El procedimiento de implementación, el uso i) de colorante o colorantes de disulfuro combinado con el ii) compuesto o compuestos fotoactivos y iii) con una o más fuentes de luz hace posible obtener especialmente una coloración duradera sobre fibras queratínicas sin el uso necesario de un agente reductor, y/o de un agente oxidante químico, y de hacerlo así sin olor. La combinación también hace posible obtener mejores propiedades de tinción en términos de colores, o de aclaramiento.

15 Es práctica conocida cómo obtener coloraciones "permanentes" con composiciones colorantes que comprenden precursores de colorantes de oxidación, generalmente conocidos como bases de oxidación, tales como orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o débilmente coloreados, que, en combinación con productos oxidantes, pueden dar lugar a compuestos coloreados mediante un procedimiento de condensación oxidativa. También se sabe que los matices obtenidos se pueden variar combinando estas bases de oxidación con acopladores o modificadores de la coloración, escogiéndose estos últimos en particular de meta-diaminas aromáticas, meta-aminofenoles, meta-difenoles y ciertos compuestos heterocíclicos. Este procedimiento de tinción por oxidación consiste en aplicar a las fibras queratínicas bases y opcionalmente acopladores con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, dejar que se difundan, y después aclarar las fibras. Los colorantes comerciales para el cabello que los comprenden pueden tener inconvenientes, tales como el manchado, y problemas de olor, bienestar y daño a las fibras queratínicas.

25 También es práctica conocida cómo teñir fibras queratínicas mediante tinción directa o tinción semipermanente. La tinción directa o tinción semipermanente consiste en introducir color vía una molécula coloreada, que se adsorbe sobre la superficie del cabello o que penetra en el cabello. De este modo, el procedimiento usado convencionalmente en la tinción directa consiste en aplicar a las fibras queratínicas colorantes directos, que son moléculas coloreadas y moléculas colorantes que tienen afinidad por las fibras, dejar las fibras en contacto con las moléculas colorantes, y después opcionalmente aclarar las fibras. En general, esta técnica conduce a coloraciones cromáticas.

30 Se ha llevado a cabo investigación científica durante varios años para modificar el color de los materiales queratínicos, especialmente fibras queratínicas, y en particular para enmascarar fibras blancas, para modificar el color de las fibras permanente o temporalmente, para obtener colores que son menos selectivos entre la raíz y el extremo, y para satisfacer nuevos deseos y necesidades en términos de colores y durabilidad.

40 En campos distintos de la tinción de fibras queratínicas, se ha hecho uso de colorantes reactivos que poseen un grupo sulfonolqueno ramificado que puede contener especialmente cuatro átomos de carbono (documento DE 4119591), azocolorantes de tipo pirazolona, indolidina o tiofeno, que pueden comprender un grupo alqueno que contiene tres átomos de carbono (documentos JP 61036363, JP 2002148801 y JP 56161466). Los colorantes de dicianofenilazoimidazol de fórmula (A), como se definen más abajo, también se han dado a conocer como usados en tintas (documentos JP 2002060642, JP 2002060643, JP 2002060645) y la síntesis de cianina heptametina benzazolios de fórmulas (B) a (K) como se define más abajo (M. J. Nunes et al., Tetrahedron Lett., 48, 5137-5142 (2007)). También es práctica conocida cómo teñir lana con colorantes de 1,8-naftalimida que poseen una unidad alílica (-CH₂-CH=CH₂) (Dyes and Pigments (2000), 45(2), 125-129).

45 En el campo de la tinción del cabello, es práctica conocida el uso de colorantes directos catiónicos que poseen una unidad alílica. Se puede hacer mención de colorantes de tipo benz[c,d]indolio (documento DE 102009001687), colorantes directos catiónicos de cromeno, acridio o aza (documentos WO 2009/124800, WO 2009/103798, DE 102007018380 y EP 1166754), y colorantes de antraquinona y espiro (documentos DE 4319035, EP 1972327 y EP 1537853). También es práctica conocida cómo tratar el cabello con colorantes derivados de ácido acrílico (documento EP 1944010). Estos colorantes son del tipo azo y del grupo alqueno etileno que comprende dos átomos de carbono.

55 Además, existen compuestos fotoactivos, que son conocidos como PACs o fotoiniciadores, que son conocidos por absorber la luz y por transformarse generando átomos o moléculas que comprenden reactividad química (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, "photopolymerisation free radical" <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471440264.pst490/pdf>; C. Decker, Macromol. Rapid Commun. 23, 1067-1093 (2002). Estos últimos colorantes se han usado en composiciones que contienen resinas fotosensibles, etc., en particular PACs que generan radicales para permitir o iniciar la polimerización radical de ciertos polímeros

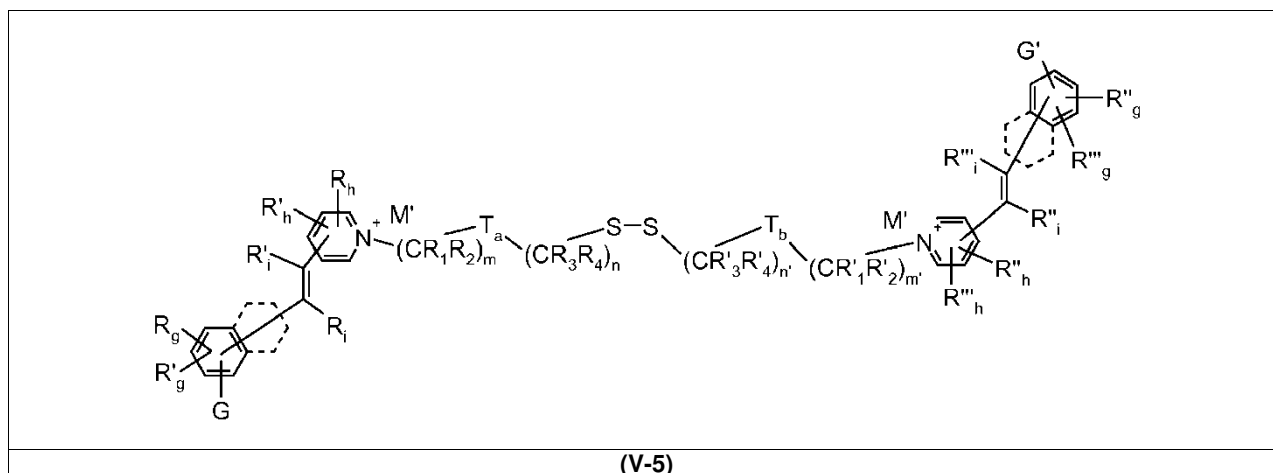
(iniciador de la fotopolimerización) (véase, por ejemplo, el documento WO 2010/093210). Hasta la fecha, los compuestos fotoactivos no se han usado en la tinción de materiales queratínicos, en particular fibras queratínicas.

5 El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas para teñir el cabello para obtener coloraciones inodoras o virtualmente inodoras, que sean sólidas con respecto a agentes externos, homogéneas y muy fuertes, y/o que no alteren las propiedades cosméticas de las fibras queratínicas, y para obtenerlas sin el uso de un agente reductor y/o de un agente oxidante químico.

10 Otro objetivo de la invención es proporcionar un sistema de tinción para obtener coloraciones visibles sobre fibras queratínicas natural o artificialmente oscuras, con efectos de aclaramiento incluso en ausencia de un agente oxidante químico, sin degradación de la fibra, y/o cuya coloración permanezca remanente con respecto a agentes externos tales como los champús. Otro objetivo de la invención es obtener un aclaramiento duradero de materiales queratínicos oscuros, incluso en ausencia de un agente oxidante químico y/o un agente reductor.

Estos objetivos se logran con la presente invención, un primer objeto de la cual es un procedimiento para teñir materiales queratínicos, especialmente fibras queratínicas tales como el cabello, que comprende las siguientes etapas:

15 • aplicar a las fibras al menos i) un colorante escogido de los colorantes de disulfuro de las fórmulas (V-5) a continuación:



fórmulas (V-5) en las que:

- 20 - **G** y **G'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo -NR_cR_d, -NR'_cR'_d o alcoxi de C₁-C₆, que está opcionalmente sustituido;
- **R¹**, **R²**, **R³** y **R⁴**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;
- **R_c**, **R'_c**, **R_d** y **R'_d**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C₁-C₄) o alcoxi de C₁-C₆ o un grupo alquilo de C₁-C₆, que está opcionalmente sustituido;
- 25 o, como alternativa, dos radicales adyacentes **R_c** y **R_d**, **R'_c** y **R'_d**, portados por el mismo átomo de nitrógeno, forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;
- **R_g**, **R'_g**, **R''_g**, **R'''_g**, **R_h**, **R'_h**, **R''_h** y **R'''_h**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcocixarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con un grupo escogido de alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C₁-C₄ y dialquilamino de C₁-C₄, o, como alternativa, los dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no 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 o de halógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₃;
- 30 o, como alternativa, dos grupos **R_g** y **R'_g**; **R''_g** y **R'''_g**; **R_h** y **R'_h**; **R''_h** y **R'''_h**, portados por dos átomos de carbono adyacentes, forman un anillo benzo o indeno, un grupo heterocicloalquilo condensado o heteroarilo condensado; estando el anillo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente
- 35

sustituido con un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcocarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con:

5

un grupo escogido de alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, o, como alternativa, los dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;

10

o, como alternativa, dos grupos **R_i** y **R_g**; **R^{''}_i** y **R^{''}_g**; **R[']_i** y **R[']_h**; y/o **R^{''}_i** y **R^{''}_h** forman juntos un (hetero)cicloalquilo condensado, preferentemente cicloalquilo, tal como ciclohexilo;

o, como alternativa, 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 juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo de C₁-C₆;

15

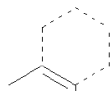
- **R_i**, **R[']_i**, **R^{''}_i**, y **R^{'''}_i**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄;

- **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R[']₁**, **R[']₂**, **R[']₃**, y **R[']₄**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C₁-C₄ o dialquilamino de C₁-C₄, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno que los posee, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;

20

- **T_a** y **T_b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un enlace σ covalente, ii) o uno o más radicales o combinaciones de los mismos escogidos de -S(O)₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^g)- y -C(O)-, representando R y R^g, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄; o un arilalquilo (C₁-C₄);

25



representa un grupo arilo o heteroarilo condensado al anillo de imidazolio o de fenilo; o, como alternativa, está ausente del anillo de imidazolio o de fenilo;

30

- **m**, **m'**, **n** y **n'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 6 inclusive, representando m+n, m'+n', que pueden ser idénticos o diferentes, un número entero entre 1 y 10 inclusive;

- representando **M'** un contraión aniónico, derivado de una sal de un ácido orgánico o mineral, o de una base orgánica o mineral que asegure la neutralidad eléctrica de la molécula;

• aplicar a las fibras al menos ii) un fotoiniciador; y

35

• someter dichas fibras queratínicas a al menos iii) una fuente de luz (incluyendo luz emitida por diodos) que emite preferiblemente una o más ondas electromagnéticas con una longitud de onda entre, de forma inclusiva, 10 nm en la región ultravioleta (UV) y 100 μm en la región infrarroja (IR), más particularmente entre 200 nm y 3 μm;

entendiéndose que:

- el colorante o colorantes contienen al menos un grupo fotorreactivo o fotolábil;

40

- las etapas se pueden llevar a cabo juntas o de forma separada, preferiblemente i) y ii) se aplican juntos, seguido de iii); más particularmente, i), ii) y iii) se aplican juntos; y

- el procedimiento no usa un agente reductor.

45

Un objeto de la invención es también el uso de fotoiniciador o fotoiniciadores para mejorar la tinción y/o aclaramiento de materiales queratínicos, preferiblemente fibras queratínicas, en presencia de al menos un i) colorante de disulfuro como se define previamente, y de al menos iii) una fuente de luz, preferiblemente en la región UV; y el uso de ii) fotoiniciador o fotoiniciadores para mejorar la remanencia de la tinción y/o aclaramiento de los materiales queratínicos, preferiblemente fibras queratínicas, de i) colorante o colorantes y/o pigmento o pigmentos como se definen previamente, en presencia de al menos iii) una fuente de luz, preferiblemente en la región UV, o luz procedente de diodos.

50

Un objeto de la invención es también un kit o dispositivo de múltiples compartimentos que comprende los ingredientes i) y ii) como se definen previamente.

El procedimiento de tinción de la invención hace posible, en particular, teñir de manera remanente e inodora fibras queratínicas humanas tales como el cabello, mientras que al mismo tiempo respeta la integridad de dichas fibras. Las coloraciones llevadas a cabo usando colorante o colorantes o pigmento o pigmentos fluorescentes hacen posible aclarar fibras queratínicas incluso sin el uso de un agente oxidante químico, tal como peróxido de hidrógeno.

- 5 Las coloraciones obtenidas son estéticas, muy fuertes y muy sólidas con respecto a factores de ataque normales tales como la luz solar, la transpiración, el sebo y otros tratamientos del cabello, tal como la aplicación excesiva de champú. Además, las coloraciones obtenidas según la invención respetan la naturaleza cosmética de los materiales queratínicos. La intensidad obtenida es particularmente digna de atención. Este es igualmente el caso para la homogeneidad del color desde la raíz hasta el extremo, o de una fibra a otra.
- 10 Para los fines de la presente invención, y excepto que se indique de otro modo:
- un “colorante” es un compuesto natural o sintético, fluorescente o no fluorescente, preferiblemente coloreado y/o fluorescente, es decir, un compuesto que comprende un cromóforo que puede ser fluorescente. El término “colorante” también significa colorantes de oxidación (bases de oxidación combinadas opcionalmente con uno o más acopladores), y colorantes directos que son solubles en disolventes cosméticamente aceptables, en particular disolventes acuosos o acuoso-alcohólicos;
 - 15 preferiblemente, el ingrediente i) es uno o más colorantes, en particular colorantes directos;
 - un “cromóforo” es un radical derivado de un colorante, es decir, un radical derivado de una molécula que absorbe luz en el intervalo de la radiación visible, que es visual y fisiológicamente perceptible por el ojo humano, es decir, a una longitud de onda de absorción λ_{abs} entre, de forma inclusiva, 400 y 800 nm; el cromóforo puede ser fluorescente, es decir, es capaz de absorber en el intervalo de la radiación UV y visible a una longitud de onda λ_{abs} de entre 250 y 800 nm y es capaz de volver a emitir en el intervalo visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} de entre 400 y 800 nm;
 - 20 un “cromóforo” se afirma que es “catiónico” si comprende al menos un grupo arilo o heteroarilo catiónico como se define más abajo;
 - los colorantes y/o pigmentos según la invención contienen uno o más cromóforos, y estos colorantes y/o pigmentos son capaces de absorber luz a una longitud de onda λ_{abs} particularmente de entre 400 y 700 nm inclusive;
 - 25 los colorantes y/o pigmentos “fluorescentes” según la invención son colorantes que contienen al menos un cromóforo fluorescente, y estos compuestos son capaces de absorber en el intervalo visible a una longitud de onda λ_{abs} particularmente entre 400 y 800 nm y de volver a emitir en el intervalo visible a una longitud de onda λ_{em} más larga que la absorbida, de entre 400 y 800 nm. La diferencia entre las longitudes de onda de absorción y de emisión, también conocida como el desplazamiento de Stoke, está entre 1 nm y 100 nm. Más preferentemente, los colorantes fluorescentes son colorantes que son capaces de absorber a una longitud de onda λ_{abs} de entre 420 nm y 550 nm y de volver a emitir en el intervalo visible a una longitud de onda λ_{em} de entre 470 y 600 nm;
 - 30 se afirma que los cromóforos son “diferentes” cuando difieren en su estructura química, y pueden ser cromóforos derivados de diferentes familias, o de la misma familia, con la condición de que tengan diferentes estructuras químicas: por ejemplo, los cromóforos se pueden escoger de la familia de los colorantes azo, pero difieren en la estructura química de los radicales que los constituyen, o en la porción respectiva de estos radicales;
 - 35 una “colorante directo catiónico que posee una función disulfuro” es un colorante directo que comprende uno o más cromóforos catiónicos que absorben luz en el espectro visible, y que comprenden uno o más enlaces de disulfuro: -S-S- entre dos átomos de carbono y que están enlazados indirectamente al cromóforo o cromóforos del colorante, es decir, entre los cromóforos y la función o funciones -S-S- hay al menos un grupo metileno;
 - 40 los radicales “arilo” o “heteroarilo”, o la parte arílica o heteroarílica de un radical, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente portado por un átomo de carbono, escogido de:
 - un radical alquilo de C₁-C₁₆, y preferiblemente de C₁-C₈, opcionalmente sustituido con uno o más radicales escogidos de radicales hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, acilamino, amino sustituido con dos alquilos de C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, que poseen opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, o formando posiblemente los dos radicales, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, de 5 a 7 miembros, y preferiblemente 5 o 6 miembros, que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
 - 45 - un átomo de halógeno;
 - 50
 - 55

- un grupo hidroxilo;
- un radical alcoxi de C₁-C₂;
- un radical (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄);
- un radical amino;
- 5 - un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
- un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo;
- un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo de C₁-C₆ idénticos o diferentes, que poseen opcionalmente al menos:
- 10 i) un grupo hidroxilo,
- ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado, y opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos algún otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno,
- 15 iii) un grupo de amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M' para el que R', R'' y R''' que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄; y M' representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del haluro correspondiente,
- 20 iv) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo;
- un radical acilamino (-NR-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' es un radical alquilo de C₁-C₂; un radical carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' representa un radical alquilo de C₁-C₄ o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄, que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo,
- 25 - un radical carboxílico en forma de ácido o en forma salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
- un grupo ciano;
- un grupo nitro o nitroso;
- 30 - un grupo polihaloalquilo, preferentemente trifluorometilo;
- 35 ▪ la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituido con al menos un sustituyente escogido de los siguientes grupos:
 - hidroxilo,
 - alcoxi de C₁-C₄ o (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄;
 - 40 - alquilo de C₁-C₄;
 - alquilcarbonilamino (R-C(O)-NR'-) en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄ que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo de C₁-C₂ o un radical amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo de C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, poseyendo ellos mismos opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos algún otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
 - 45 - alquilcarboniloxi (R-C(O)-O-) en el que el radical R es un radical alquilo de C₁-C₄ o un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo de C₁-C₄ idénticos o diferentes, poseyendo

- opcionalmente ellos mismos al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos algún otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- 5 - alcoxicarbonilo (R-G-C(O)-) en el que el radical R es un radical alcoxi de C₁-C₄, G es un átomo de oxígeno o un grupo amino opcionalmente sustituido con un grupo alquilo de C₁-C₄, poseyendo él mismo opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dicho radical alquilo, con el átomo de nitrógeno al que está unido, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos algún otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- 10
- un radical cíclico o heterocíclico, o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, también puede estar sustituido con uno o más grupos oxo;
 - un radical “*arilo*” representa un grupo carbonado monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que contiene de 6 a 22 átomos de carbono, al menos un anillo del cual es aromático; preferentemente, el radical arilo es fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
 - un “*radical heteroarilo*” representa un grupo opcionalmente catiónico, de 5 a 22 miembros, monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que comprende de 1 a 6 heteroátomos escogidos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, al menos un anillo del cual es aromático; preferentemente, un radical heteroarilo se escoge de acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftoxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenoxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazoiltriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazoilimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantilo, y las sales amónicas de los mismos;
 - un “radical cíclico” es un radical cicloalquilo no aromático, monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que contiene de 5 a 22 átomos de carbono, que puede comprender una o más insaturaciones;
 - un “*radical heterocíclico*” es un radical no aromático condensado o no condensado, de 5 a 22 miembros, monocíclico o policíclico, que contiene posiblemente una o dos insaturaciones, que comprende de 1 a 6 heteroátomos escogidos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio;
 - un “*radical heterocicloalquilo*” es un radical heterocíclico saturado;
 - un “*radical alquilo*” es un radical a base de hidrocarburo de C₁-C₂₀, y preferiblemente de C₁-C₈, lineal o ramificado;
 - la expresión “*opcionalmente sustituido*” aplicada al radical alquilo, alqueno o alquino implica que dicho radical alquilo, alqueno o alquino puede estar sustituido con uno o más radicales escogidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi de C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo de C₁-C₄ idénticos o diferentes, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno que los posee, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; v) o un grupo de amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'' y R''' que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄, o, como alternativa, -N⁺R'R''R''' forma un heteroarilo, tal como imidazolilo, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo de C₁-C₄, y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del haluro correspondiente;
 - un “*radical alcoxi*” es un radical alquil-oxi para el que el radical alquilo es un radical hidrocarbonado de C₁-C₁₆, y preferentemente de C₁-C₈, lineal o ramificado;
 - un “*radical alquiltío*” es un radical alquil-S- para el que el radical alquilo es un radical hidrocarbonado de C₁-C₁₆, y preferentemente de C₁-C₈, lineal o ramificado;
 - cuando el grupo alcoxi o alquiltío está “*opcionalmente sustituido*”, esto implica que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido como se define aquí anteriormente;
 - la expresión grupo “*fotolábil o fotorreactivo*” significa un grupo que puede generar al menos un radical libre a partir de fuente o fuentes de luz;
 - la “*profundidad del tono*” es la unidad conocida por profesionales estilistas, publicada por el libro Sciences des traitements capillaires [Ciencia del tratamiento del cabello] por Charles Zviak, 1988, publicado por Masson, p. 215 y 278; las profundidades de tonos oscilan de 1 (negro) a 10 (rubio muy claro), correspondiendo una unidad a un tono; cuanto mayor es la cifra, más claro es el matiz;
- 50

- una fibra queratínica “*oscura*” es una fibra queratínica cuya claridad L^* , medida en el sistema C.I.E. $L^*a^*b^*$, es menor o igual a 45, y preferiblemente menor o igual a 40, dado que $L^*=0$ es equivalente a negro y $L^*=100$ es equivalente a blanco;
- 5 ▪ “*cabello natural o artificialmente oscuro*” significa cabello cuya profundidad de tono es menor o igual a 6 (rubio oscuro), y preferiblemente menor o igual a 4 (castaño). Cabello artificialmente teñido es cabello cuyo color se ha modificado mediante un tratamiento de coloración, por ejemplo una coloración con colorantes directos o colorantes de oxidación;
- la expresión “*al menos un*” significa “*uno o más*”;
- 10 ▪ excepto que se indique de otro modo, los límites que delimitan la extensión de un intervalo de valores se incluyen en este intervalo de valores;
- la expresión “*aclaramiento óptico*” significa aclaramiento que es visiblemente observable por el ojo, obtenido sin el uso de agentes oxidantes químicos distintos de oxígeno atmosférico, tales como peróxido de hidrógeno o un sistema para generar peróxido de hidrógeno, u otros agentes químicos que pueden destruir el color natural, especialmente la melanina de fibras queratínicas tales como el cabello.
- 15 ▪ Un medio para medir el efecto de aclaramiento dado al cabello tras la aplicación de los colorantes fluorescentes de la invención es usar el fenómeno de la reflectancia del cabello. De este modo, para cabello oscuro, más particularmente cabello cuya profundidad de tono es menor o igual a 6 (rubio oscuro), preferiblemente menor o igual a 4 (castaño), se ha observado que hay regiones para las cuales la curva de reflectancia como una función de la longitud de onda (entre 500 y 700 nm) de cabello tratado con la
- 20 composición que comprende el compuesto fluorescente es mayor que la curva que corresponde al cabello no tratado. En consecuencia, el cabello parece más claro, sin ser necesario usar un agente oxidante químico.
- Los colorantes/pigmentos fluorescentes se evalúan como sigue:
 Lo que está implicado es el comportamiento de la reflectancia de las fibras queratínicas cuando son irradiadas con luz visible en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 700 nanómetros.
- 25 - Entonces se comparan las curvas de reflectancia como una función de la longitud de onda, para cabello tratado con la composición de la invención y para cabello no tratado.
- La curva que corresponde al cabello tratado debería mostrar una reflectancia en el intervalo de longitudes de onda de 500 a 700 nanómetros mayor que la curva correspondiente al cabello no tratado. Esto significa que, en el intervalo de longitudes de onda de 500 a 700 nanómetros, hay al
- 30 menos una “región” en la que la curva de reflectancia que corresponde a las fibras queratínicas tratadas es mayor que la curva de reflectancia que corresponde a las fibras queratínicas no tratadas. El término “mayor” significa una diferencia en la reflectancia de al menos 0,05%, y preferiblemente de al menos 0,1%. Esto no evita que haya, en el intervalo de longitudes de onda de 500 a 700 nanómetros, al menos una región en la cual la curva de reflectancia que corresponde al cabello
- 35 tratado es superponible sobre o menor que la curva de reflectancia que corresponde al cabello no tratado.
- Preferiblemente, la longitud de onda a la que la diferencia es máxima entre la curva de reflectancia para las fibras queratínicas tratadas y aquella para las fibras queratínicas no tratadas está en el intervalo de longitudes de onda de 500 a 600 nanómetros, y preferiblemente en el intervalo de longitudes de onda de 550 a 620 nanómetros.
- 40

Los colorantes de la invención son además estables con respecto a agentes oxidantes químicos u oxígeno atmosférico, y muestran una solubilidad satisfactoria en medios de tinción cosméticos. Estos colorantes extienden del intervalo de colores desde amarillos a violetas. Los colorantes de la invención colorean cromáticamente tras la aplicación a fibras queratínicas, de una manera remanente con respecto a factores de ataque externos, con poca selectividad de coloración entre la raíz y el extremo, y sobre diferentes tipos de fibras.

1. Colorantes:

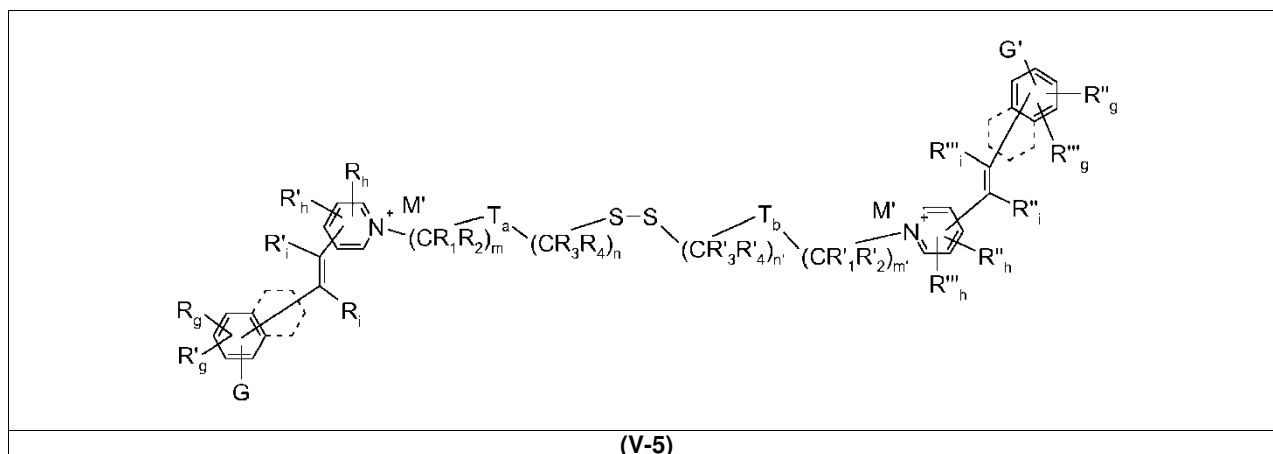
Debido a que los compuestos de fórmula (V-5) según la invención son catiónicos, el contraión o contraiones son aniónicos,

- 50 - un “*contraión aniónico*” significa un anión o un grupo aniónico derivado de una sal de ácido orgánico o mineral que contrarresta la carga catiónica del colorante; más particularmente, el contraión aniónico se escoge de: i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, incluyendo alquilsulfonatos de C_1-C_6 : $Alk-S(O)_2O^-$, tales metanosulfonato o mesilato y etanosulfonato; iv) arilsulfonatos: $Ar-S(O)_2O^-$, tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos: $Alk-O-S(O)O^-$, tales como metilsulfato y etilsulfato; x) arilsulfatos: $Ar-O-S(O)O^-$, tales como

bencenosulfato y toluenosulfato; xi) alcoxisulfatos: $\text{Alk-O-S(O)}_2\text{O}^-$, tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos: $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$, xiii) fosfatos $\text{O=P(OH)}_2\text{O}^-$, $\text{O=P(O}^-)_2\text{-OH}$, $\text{O=P(O}^-)_3$, $\text{HO-[P(O)(O}^-)]_w\text{-P(O)(O}^-)_2$, siendo w un número entero; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos, tal como tetrafluoroborato, xvii) disulfato $(\text{O=})_2\text{S(O)}_2$ o SO_4^{2-} , y monosulfato HSO_4^- ;

- 5 - el contraión aniónico, derivado de una sal de ácido orgánico o mineral, asegura la neutralidad eléctrica de la molécula; de este modo, se entiende que cuando el anión comprende varias cargas aniónicas, entonces el mismo anión puede servir para la neutralidad eléctrica de varios grupos catiónicos en la misma molécula, o también puede servir para la neutralidad eléctrica de varias moléculas; por ejemplo, un colorante de disulfuro de fórmula (I) que contiene dos cromóforos catiónicos puede contener dos contraiones aniónicos "cargados individualmente" o un contraión aniónico "cargado doblemente", tal como $(\text{O=})_2\text{S(O)}_2$ o $\text{O=P(O}^-)_2\text{-OH}$;
- 10 - además, las sales de adición que se pueden usar en el contexto de la invención se escogen especialmente de sales de adición con una base cosméticamente aceptable, tales como agentes basificantes como se definen más abajo, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, amoníaco acuoso, aminas o alcanolaminas;
- 15 - una "sal de ácido orgánico o mineral" se escoge más particularmente de una sal derivada de un "ácido orgánico o mineral" escogido de i) ácido clorhídrico HCl, ii) ácido bromhídrico HBr, iii) ácido sulfúrico H_2SO_4 , iv) ácidos alquilsulfónicos: $\text{Alk-S(O)}_2\text{OH}$, tales como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico; v) ácidos arilsulfónicos: $\text{Ar-S(O)}_2\text{OH}$, tales como ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) ácido cítrico; vii) ácido succínico; viii) ácido tartárico; ix) ácido láctico; x) ácido alcoxisulfínico: Alk-O-S(O)OH , tales como ácido metoxisulfínico y ácido etoxisulfínico; xi) ácidos ariloxisulfínicos, tales como ácido toluenoxisulfínico y ácido fenoxisulfínico; xii) ácido fosfórico H_3PO_4 ; xiii) ácido acético CH_3COOH ; xiv) ácido triflico $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; y xv) ácido tetrafluorobórico HBF_4 .
- 20 - una "sal de base orgánica o mineral" se escoge de una sal derivada de una base "orgánica o mineral" tales como los agentes basificantes como se definen más abajo, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, amoníaco acuoso, aminas o alcanolaminas, escogidos en particular de hidróxidos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos tales como Na, Mg, K y Ca, y cationes orgánicos tales como amonio NH_4^+ o (di/tri)alquilamonio ($\text{C}_1\text{-C}_8$), y también otras bases tales como los agentes basificantes usados más abajo para ajustar el pH.
- 25

30 Como ejemplos de colorantes de fórmula (V-5) de la invención, se puede hacer mención de los colorantes de disulfuro escogidos de las fórmulas más abajo:



fórmula (V-5) en la que:

- 35
- **G** y **G'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo $-\text{NR}_c\text{R}_d$, $-\text{NR}'_c\text{R}'_d$ o alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_6$ opcionalmente sustituido, preferentemente no sustituido; según una realización preferida, G y G' representan un grupo $-\text{NR}_c\text{R}_d$ y un grupo $-\text{NR}'_c\text{R}'_d$, respectivamente; según otra realización, G y G' representan un grupo alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_6$;
 - **R¹**, **R²**, **R³** y **R⁴**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$; preferentemente un átomo de hidrógeno;
 - **R_c**, **R'_c**, **R_d** y **R'_d**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$) o alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_6$, o un grupo alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ que está opcionalmente sustituido; **R_c**, **R'_c**, **R_d** y **R'_d** representan preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_3$, amino o
- 40

(di)alquilamino de C₁-C₃, o un grupo alquilo de C₁-C₃ que está opcionalmente sustituido con i) un grupo hidroxilo, ii) amino, iii) (di)alquilamino de C₁-C₃, o iv) amonio cuaternario (R⁺)(R⁺)(R⁺)N⁺;

o, como alternativa, dos radicales adyacentes **R_c** y **R_d**, **R'_c** y **R'_d**, portados por el mismo átomo de nitrógeno, forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo; preferentemente, el heterociclo o heteroarilo es monocíclico y de 5 a 7 miembros; más preferentemente, los grupos se escogen de imidazolilo y pirrolidinilo;

• **R_g**, **R'_g**, **R''_g**, **R'''_g**, **R_h**, **R'_h**, **R''_h** y **R'''_h**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcocicarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con un grupo escogido de alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C₁-C₄ y dialquilamino de C₁-C₄, o, como alternativa, los dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no 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 o de halógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₃;

• o, como alternativa, dos grupos **R_g** y **R'_g**; **R''_g** y **R'''_g**; **R_h** y **R'_h**; **R''_h** y **R'''_h** portados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un anillo benzo o indeno, un grupo heterocicloalquilo condensado o heteroarilo condensado; estando el anillo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcocicarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con: un grupo escogido de alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, o, como alternativa, los dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; preferentemente, **R_g** y **R'_g**; **R''_g** y **R'''_g** forman juntos un grupo benzo;

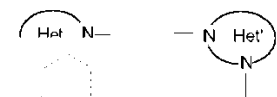
• o, como alternativa, dos grupos **R_i** y **R'_g**; **R''_i** y **R'''_g**; **R'_i** y **R'_h**; y/o **R''_i** y **R''_h** forman juntos un (hetero)cicloalquilo condensado, preferentemente cicloalquilo, tal como ciclohexilo;

• o, como alternativa, 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 juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo de C₁-C₆, preferentemente un heterociclo de 5 a 7 miembros que contiene uno o dos heteroátomos escogidos de nitrógeno y oxígeno; más preferiblemente, el heterociclo se escoge de grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidilo y pirrolidinilo;

• **R_i**, **R'_i**, **R''_i**, y **R'''_i**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄;

• **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R'₁**, **R'₂**, **R'₃**, y **R'₄**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C₁-C₄ o dialquilamino de C₁-C₄, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno que los posee, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; preferentemente, **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R'₁**, **R'₂**, **R'₃**, y **R'₄** son átomos de hidrógeno o un grupo amino; más preferentemente, **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R'₁**, **R'₂**, **R'₃** y **R'₄** representan un átomo de hidrógeno;

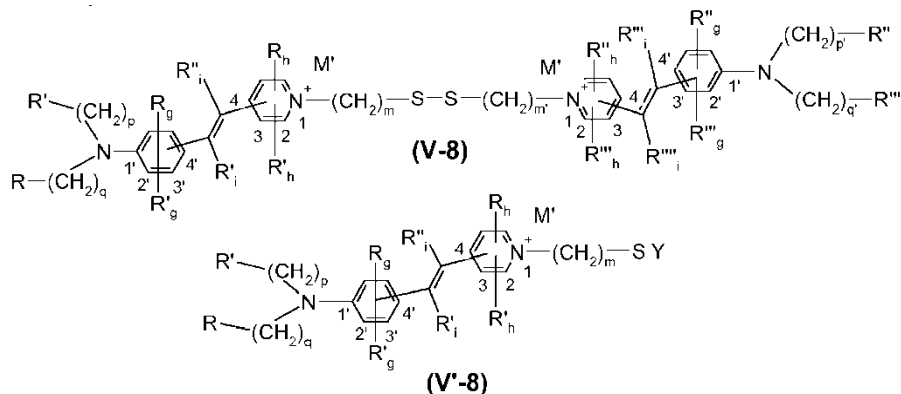
• **T_a** y **T_b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un enlace covalente σ, ii) o uno o más radicales o combinaciones de los mismos escogidos de -S(O)₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^g)- y -C(O)-, representando R y R^g, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄; o un arilalquilo (C₁-C₄), preferentemente **T_a** es idéntico a **T_b** y representa un enlace covalente σ o un grupo escogido de -N(R)-, -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- y -N⁺(R)(R^g)-, representando R, R^g, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄; más preferentemente, **T_a** y **T_b** representan un enlace σ; iii) o un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico, preferentemente monocíclico, preferentemente idéntico, que contiene preferentemente dos heteroátomos (más preferentemente, dos átomos de nitrógeno), y teniendo preferentemente 5 a 7 miembros, tal como imidazolio;



• o representa un grupo arilo o heteroarilo condensado al anillo de imidazolio o de fenilo; o, como alternativa, está ausente del anillo de imidazolio o de fenilo; preferentemente, cuando el anillo está presente, el anillo es un benzo;

- **m**, **m'**, **n** y **n'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 6 inclusive, representando $m+n$ y $m'+n'$, que pueden ser idénticos o diferentes, un número entero entre 1 y 10 inclusive; preferentemente, $m+n = m'+n' =$ un número entero entre 2 y 4 inclusive; más preferentemente, $m+n = m'+n' =$ un número entero igual a 2; y
- 5 • representando **M'** un contraión aniónico, derivado de una sal de un ácido orgánico o mineral, o de una base orgánica o mineral que asegura la neutralidad eléctrica de la molécula.

Según un modo preferido de la invención, los colorantes de fórmula (V-5) se escogen de colorantes de disulfuro, tiol o tiol protegido, escogidos de las fórmulas (V-8) y (V'-8) que poseen un grupo etileno que enlaza la parte de piridinio al fenilo en la posición orto o para con respecto al piridinio, es decir, en 2-4', 4-2', 4-4':



10

fórmulas (V-8) y (V'-8) en las que:

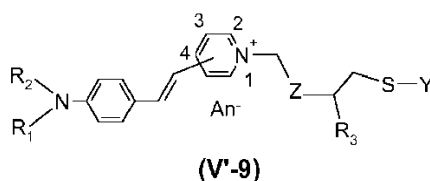
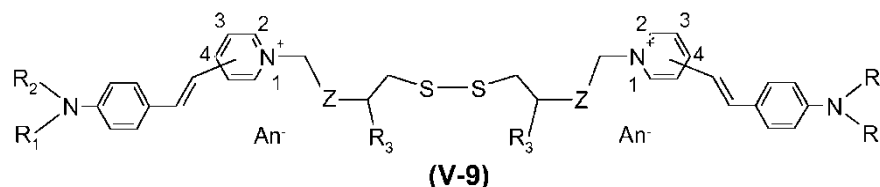
- **R** y **R''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, un grupo amino (NR_aR_b) o un grupo amonio (N⁺R_aR_bR_c), An⁻; preferentemente, hidroxilo; representando R_a, R_b y R_c, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);
- 15 o, como alternativa, dos grupos alquilo R_a y R_b del grupo amino o amonio forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno, tal como morfolinilo, piperazinilo, piperidilo, pirrolilo, morfolinio, piperazinio, piperidinio o pirrolinio, y representando An⁻ un contraión aniónico;
- **R'** y **R''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo como se define para R y R'', respectivamente;
- 20
- **R_g**, **R'_g**, **R''_g**, **R'''_g**, **R_h**, **R'_h**, **R''_h** y **R'''_h**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, dialquilamino (C₁-C₄), ciano, carboxilo, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarbonilo (C₁-C₄), alcoxycarbonilo (C₁-C₄), alquilcarbonilamino (C₁-C₄), acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino (C₁-C₄), un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo (C₁-C₁₆) opcionalmente sustituido con un grupo escogido de alcoxi (C₁-C₁₂), hidroxilo, ciano, carboxilo, amino y dialquilamino (C₁-C₄), o, como alternativa, los dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; en particular, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, y R'''_h representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);
- 25
- **R'_i**, **R''_i**, **R'''_i** y **R''''_i**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); en particular R'_i, R''_i, R'''_i, y R''''_i representan un átomo de hidrógeno;
- 30
- **m** y **m'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 10 inclusive; en particular, un número entero entre 2 y 4 inclusive; preferentemente, m y m' son iguales a 2;
- **p**, **p'**, **q** y **q'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 6 inclusive;
- 35
- representando **M'** un contraión aniónico; y
 - **Y** es como se define previamente;

Entendiéndose que cuando el compuesto de fórmula (V-8) o (V'-8) contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que dan a la fórmula (V-8) o (V'-8) neutralidad eléctrica.

En particular, R_h y R''_h están en orto con respecto al grupo piridinio, y R'_h y R''_h representan un átomo de hidrógeno. Otro aspecto de la invención se refiere a los colorantes de fórmula (V-8) o (V'-8) que poseen grupos R_g , R''_g en posición 3', y R'_g/R''_g que representan un átomo de hidrógeno. Ventajosamente, los colorantes de fórmulas (V-8) y (V'-8) portan su grupo etileno en posición para con respecto al fenilo que posee el grupo amino: $R'(CH_2)_p-N-(CH_2)_q-R$ y/o $R''(CH_2)_p-N-(CH_2)_q-R''$, es decir, en posición 4', preferiblemente portan un grupo etileno o estirilo que enlaza la parte de piridinio al fenilo en posición orto con respecto al piridinio, es decir, 2-4'.

5

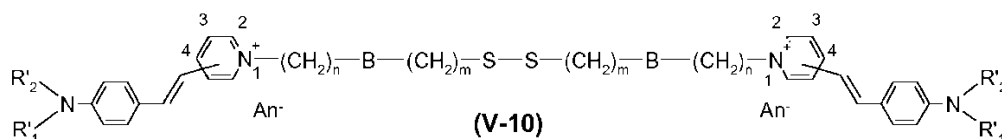
Según otro modo particular de la invención, los colorantes de la invención pertenecen a las fórmulas (V-9) o (V'-9):

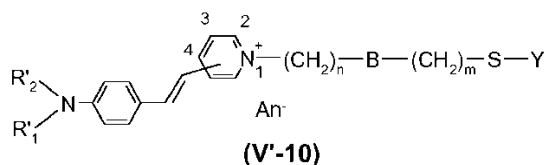


10 fórmulas (V-9) y (V'-9) en las que:

- R_1 representa un grupo alquilo de C_1-C_6 sustituido con uno o más grupos hidroxilo o $-C(O)OR'$, representando R' un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_4 o, como alternativa, un grupo $-C(O)-O^-$, y, en este último caso, no hay contraión aniónico An^- ; en particular, R_1 representa un grupo alquilo de C_1-C_6 sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y más específicamente con solamente un grupo hidroxilo;
- 15 • R_2 representa un grupo alquilo de C_1-C_6 opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- o, como alternativa, los grupos R_1 y R_2 forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un radical heterocíclico saturado sustituido con al menos un grupo hidroxilo, (poli)hidroxialquilo (C_1-C_4) y/o $-C(O)OR'$, representando R' un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_4 , o, como alternativa, un grupo $-C(O)-O^-$, y, en este último caso, no hay contraión aniónico An^- ; tal como pirrolidinilo y piperidilo;
- 20 • R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo $-C(O)OR''$, representando R'' un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo alquilo de C_1-C_6 , o, como alternativa, R_3 representa a grupo $-C(O)-O^-$, y, en este último caso, no hay contraión aniónico An^- ;
- Z representa un grupo amido divalente $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$, o un grupo alquileno de C_1-C_{10} divalente interrumpido con un grupo amido $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$, tal como $-(CH_2)_n-C(O)-N(R)-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_n-N(R)-C(O)-(CH_2)_p-$, representando n' un número entero entre 0 y 3 inclusive; preferentemente, n' es igual a 0, 2, 3; representando p un número entero entre 0 y 4 inclusive, representando n'' un número entero entre 0 y 3 inclusive, y especialmente $n'=n''=p=0$, y R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 ;
- 25 • An^- representa un contraión aniónico;
- Y es como se define previamente;
- 30 entendiéndose que cuando el compuesto de fórmula (V-9) o (V'-9) contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que dan a la fórmula (V-9) o (V'-9) neutralidad eléctrica.

Según un modo particular de la invención, los colorantes de la invención pertenecen a la fórmula (V-10) o (V'-10) a continuación:





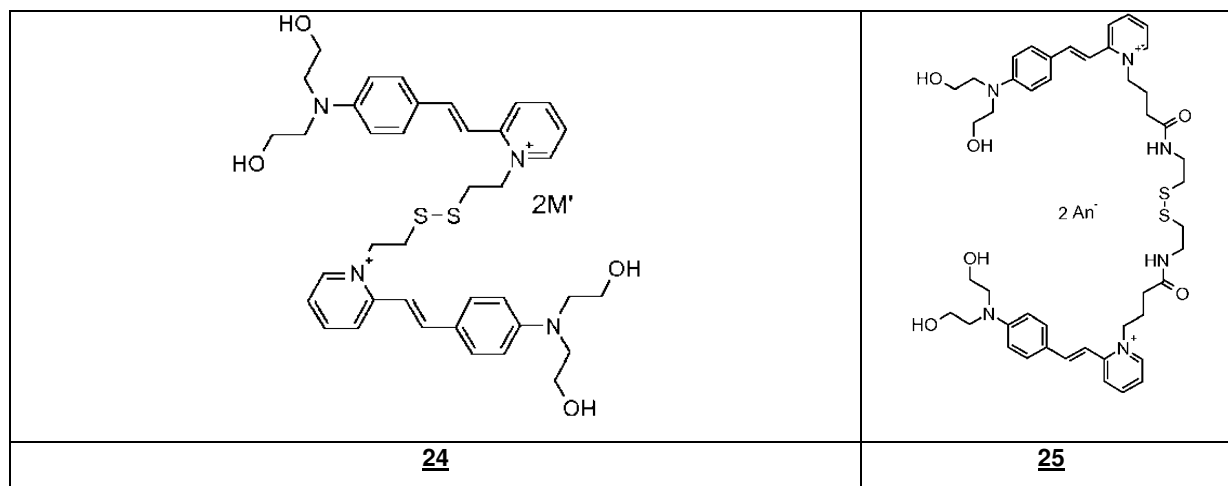
fórmulas (V-10) y (V'-10) en las que:

- **R'1** representa un grupo alquilo de C₁-C₄ sustituido con uno o más grupos hidroxilo, particularmente con solamente un grupo hidroxilo, o -C(O)OR', representando R' un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O', y, en este último caso, no hay contraión aniónico An⁻; preferentemente, **R'1** representa un grupo alquilo de C₁-C₄ sustituido con un grupo hidroxilo;
 - **R'2** representa un grupo alquilo de C₁-C₄ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, particularmente con solamente un grupo hidroxilo; más particularmente, R'1 y R'2 son idénticos;
 - **An⁻** representa un contraión aniónico como se define previamente;
 - **B** representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆); preferentemente, R=H;
 - **n** y **m**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 4 inclusive; preferentemente, n es igual a 3 y m es igual a 2;
 - **Y** es como se define previamente;
- entendiéndose que el enlace entre el anillo de piridinio y el doble enlace del grupo etileno o estirilo está situado en posición 2 o 4 del piridinio, preferiblemente en 4.

Como ejemplos de colorantes directos de disulfuro de fórmula (V-5) de la invención, se puede hacer mención de los colorantes particulares que tienen las estructuras químicas descritas en las siguientes solicitudes de patente:

Más particularmente, el ingrediente o ingredientes i) se escogen de aquellos de las siguientes fórmulas:

<p style="text-align: right;">2M'</p>	20
<p style="text-align: center;">2 An⁻</p>	22
<p style="text-align: center;">An⁻</p>	23

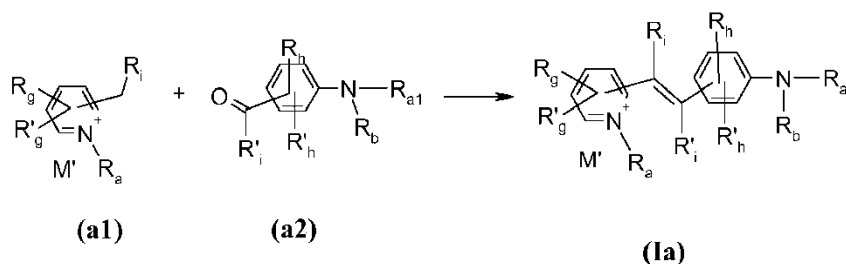


representando An^- y M' , que pueden ser idénticos o diferentes, preferentemente idénticos, contraiones aniónicos. Más particularmente, el contraión aniónico se escoge de haluros tales como cloruro, alquilsulfatos tales como metilsulfato, y mesilato.

5 Preparación de los compuestos (V-5)

Los colorantes de fórmula (V-5) se pueden sintetizar vía una reacción de condensación entre un compuesto (a1) y un compuesto (a2). Esta reacción es bien conocida por los expertos en la técnica. Es conocida como la reacción de Knoevenagel, y consiste en condensar un aldehído con un nucleófilo de tipo metilo activado. Esta reacción se describe en la bibliografía. Por ejemplo, se hace referencia al libro *Advanced Organic Chemistry* (ISBN 0-471-60180-2). Esta reacción se ilustra en el esquema a continuación:

10



con R_{a1} , R_a , R_b , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M' y q como se definen previamente. Los compuestos (a1) son conocidos por los expertos en la técnica, y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están comercialmente disponibles.

15

Los colorantes de disulfuro directos de fórmula (V-5) que son útiles en la presente invención son compuestos conocidos, y se pueden preparar según métodos conocidos por los expertos en la técnica, especialmente a partir de los métodos descritos en las solicitudes de patente EP 1647580, EP 2004759, WO 2007/110541, WO 2007/110540, WO 2007/110539, WO 2007/110538, WO 2007/110537, WO 2007/110536, WO 2007/110535, WO 2007/110534, WO 2007/110533, WO 2007/110532, WO 2007/110531, EP 2070988 y WO 2009/040354.

2. Compuestos fotoactivos:

20

El segundo ingrediente ii) usado en el procedimiento de la invención es un compuesto fotoactivo.

La expresión “*compuesto fotoactivo*”, también conocida como PACs o fotoiniciadores (PIs), significa un compuesto que es capaz de absorber luz y de transformarse, generando átomos o moléculas que comprenden reactividad química de tipo radical libre (véanse, por ejemplo, *Macromol. Rapid Commun.* Christian Decker, 23, 1067-1093 (2002); *Enciclopedia of Polymer Science and Technology*, “photopolimerisation free radical” <http://onlinelibrari.wiley.com/doi/10.1002/0471440264.pst490/pdf>; *ibid*, “photopolimerisation, cationic”, <http://onlinelibrari.wiley.com/doi/10.1002/0471440264.pst491/pdf>; *Macromol. Symp.* 143, 45-63 (1999)). Estos compuestos fotoactivos no son agentes oxidantes químicos tales como peróxidos, incluyendo peróxido de hidrógeno o sistemas para generar peróxidos de hidrógeno. Se pueden distinguir dos familias principales:

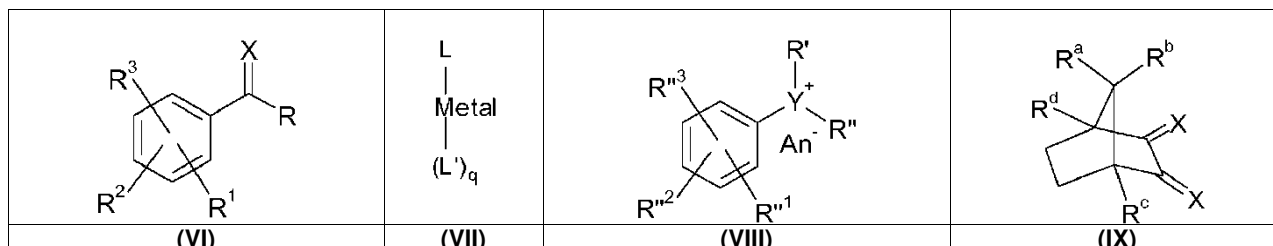
25

- las del tipo I, en las que los compuestos fotoactivos producen, bajo irradiación, una escisión unimolecular del enlace covalente para dar un compuesto de radical libre, también simbolizado mediante un “punto”, y

30

- las del tipo II, en las que los compuestos fotoactivos, bajo irradiación, conducen a una reacción bimolecular en la que los compuestos fotoactivos en su estado excitado interaccionan con una segunda molécula (o iniciador) para generar radicales libres.

5 Más particularmente, el compuesto activo se escoge de los compuestos de fórmula (VI), (VII), (VIII) o (IX), y también de sales de ácidos orgánicos o minerales de los mismos, isómeros ópticos, geométricos y tautómeros de los mismos, y solvatos de los mismos, tales como los hidratos:



fórmula (VI), (VII), (VIII) o (IX) en la que:

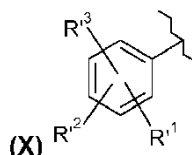
- **R** representa un grupo escogido de:

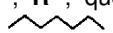
10 i) alquilo (C₁-C₁₀), que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con uno o más átomos o grupos escogidos de halógeno, hidroxilo, alcoxi (C₁-C₁₀), (hetero)cicloalquilo de 5 a 10 miembros tal como morfolinilo, y amino R_aR_bN-, representando R_a y R_b, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₁₀), o, como alternativa, R_a y R_b forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un grupo heteroarilo o heterocicloalquilo tal como morfolino;

15 ii) alcoxi (C₁-C₁₀), que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con los mismos sustituyentes que para i) alquilo (C₁-C₁₀);

iii) hidroxilo;

iv) (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo opcionalmente sustituido de fórmula



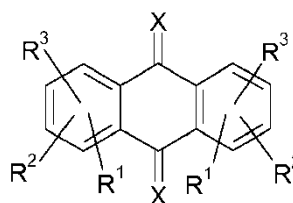
20 siendo R¹, R², R³, que pueden ser idénticos o diferentes, como se define para R¹, R², R³, y representando  el punto de unión al resto de la molécula;

v) (hetero)cicloalquilo, que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo hidroxilo;

25 vi) R⁴-(X)_n-C(X)-(X)_{n'}-, representando R⁴ un grupo alquilo (C₁-C₁₀) opcionalmente sustituido, (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo opcionalmente sustituido de fórmula (X), o (hetero)cicloalquilo opcionalmente sustituido, siendo n y n', que pueden ser idénticos o diferentes, iguales a 0 o 1;

vii) R_cR_dP(X)-, representando R_c un grupo alquilo (C₁-C₁₀) opcionalmente sustituido o (hetero)arilo opcionalmente sustituido, y representando R_d un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido;

30 viii) o, como alternativa, R¹ con R en posición orto con respecto al grupo C(X)-R, o R'' y R''¹ en posición orto con respecto al grupo R'-Y⁺-R'', forman, junto con los átomos que los poseen, un (hetero)ciclo condensado al fenilo, o (hetero)arilo condensado al fenilo, opcionalmente sustituido, especialmente en la parte no aromática, con uno o más grupos oxo o tioxo; preferiblemente R¹ con R en posición orto con respecto al grupo C(X)-R forman, junto con los átomos que los poseen y el anillo de fenilo condensado, un grupo antraquinona (XI):

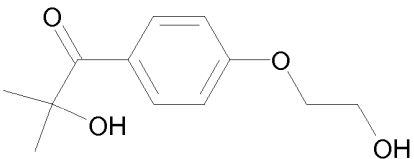


(XI)

- 5
 - R^1 , R^2 o R^3 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un átomo de hidrógeno, ii) un átomo de halógeno, tal como cloro, iii) un grupo alquilo (C_1 - C_{10}) opcionalmente sustituido, iv) alcoxi (C_1 - C_{10}) opcionalmente sustituido, especialmente con un grupo hidroxilo, v) (hetero)arilo opcionalmente sustituido, vi) (hetero)cicloalquilo opcionalmente sustituido, vii) carboxilo, viii) ciano, ix) nitro, x) nitroso, xi) $-S(O)_p-OM$, con p igual a 1 o 2, representando M un átomo de hidrógeno o un metal alcalino o metal alcalino-térreo, xii) $R^4R^5N^-$; xiii) $R^4-(X)_n-C(X)-(X)_{n'}$, con R^4 , n y n' como se definen previamente, R^5 es como se define para R^4 o, como alternativa, R^4 y R^5 forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, tal como morfolino, que pueden ser idénticos o diferentes, siendo igual a 0 o 1, xiv) hidroxilo, o xv) tiol;
- 10
 - R^{*1} , R^{*2} o R^{*3} , que pueden ser idénticos o diferentes, son como se definen para R^1 , R^2 y R^3 , se escogen preferiblemente de un átomo de hidrógeno o R^4-Y -, siendo R^4 como se define previamente, y preferiblemente un grupo fenilo;
- 15
 - o, como alternativa, R y R^1 contiguos forman, junto con los átomos de carbono que los poseen, un grupo (hetero)cicloalquilo opcionalmente insaturado y opcionalmente sustituido, preferiblemente cicloalquilo que está opcionalmente sustituido en particular con uno o más grupos oxo y/u opcionalmente condensado con un grupo arilo, tal como benzo;
- 20
 - o, como alternativa, dos sustituyentes contiguos R^1 , R^2 y/o R^{*1} , R^{*2} forman juntos un grupo derivado de anhídrido maleico, tal como $-C(X)-X-C(X)-$;
- 25
 - X , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR^5 , representando R^5 , como se define previamente, preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_{10}); más particularmente, X representa un átomo de oxígeno;
 - Y es como se define para X, y preferiblemente, Y representa un átomo de azufre;
- 30
 - **Metal** representa un metal de transición, tal como hierro o cromo, preferiblemente Fe, siendo posiblemente dicho metal catiónico, en cuyo caso el compuesto fotoactivo de fórmula (XVIII) comprende un número de contraiones aniónicos An^- como se definen previamente, para dar neutralidad eléctrica a la molécula;
 - representando L y L', que pueden ser idénticos o diferentes, un ligando de metal de transición, escogido preferiblemente de los siguientes dadores de electrones C(X), representando X, como se define previamente, ciano CN, alqueno (C_1 - C_6), (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como biperidilo, aminas, tales como las aminas $R^4R^5R^6N$, con R^4 y R^5 como se definen previamente, y representando R^6 un átomo de hidrógeno, o un grupo como se define para R^4 , fosfina $R^4R^5R^6P$, tal como tri(hetero)arilfosfina, (hetero)cicloalquilo que está preferiblemente insaturado, tal como ciclopentadieno, carbeno, tal como carbenos persistentes,
- 35
 - representando q un número entero entre 1 y 6 inclusive, para dar la estabilidad del complejo metálico, es decir, para obtener un número de electrones alrededor del Metal igual a 16 o 18 electrones (también denominado como esfera de coordinación con 16 o 18 electrones);
- 40
 - R' y R'' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido;
 - An^- representa un contraión aniónico como se define previamente, escogido preferiblemente de $(Hal)_6P^-$, o $(Hal)_6Sb^-$, representando Hal, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de halógeno tal como flúor; y
 - R^a , R^b , R^c o R^d , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_{10}).

Según una realización preferida de la invención, el compuesto o compuestos fotoactivos se escogen de los siguientes compuestos:

ES 2 748 623 T3

Denominación	Nº CAS
Benzofenona	0000119-61-9
Benzofenona, 2-metil-	0000131-58-8
Benzofenona, 4-metil-	0000134-84-9
Benzoico ácido, 2-benzoil-, metil éster	0000606-28-0
Benzofenona, 3-metil-	0000643-65-2
2-Isopropiltioxantona	0005495-84-1
Benzoico ácido, 4-(dimetilamino)-, etil éster	0010287-53-3
Benzoico ácido, p-(dimetilamino)-, 2-etilhexil éster	0021245-02-3
Poli(etilenglicol) bis(p-dimetilaminobenzoato)	0071512-90-8
Fosfina óxido, difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-	0075980-60-8
4-Isopropiltioxantona	0083846-86-0
1-[4-(2-Hidroxi-etoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona	0106797-53-9
1-Butanona, 2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-2-(fenilmetil)-	0119313-12-1
1-Butanona, 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-	0119344-86-4
Fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina óxido	0162881-26-7
Benceno, (1-metiletenil)-, homopolímero, ar-(2-hidroxi-2-metil-1-oxopropil) derivs.	0163702-01-0
Oxifenilacético ácido 2-[2-oxo-2-fenilacetoxietoxi]etil éster	0211510-16-6
Oxifenilacético ácido 2-[2-hidroxi-etoxi]etil éster	0442536-99-4
Poli[oxi(metil-12-etanodiil)], α -[4-(dimetilamino)benzoil- ω -butoxi	0223463-45-4
1-(4-[(4-Benzoilfenil)tio]fenil)-2-metil-2-[(4-metilfenil)sulfonil]-1-propan-1-ona	0272460-97-6
2-Hidroxi-1-(4-(4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)bencil)fenil)-2-metil-2-propanona	0474510-57-1
Diéster de carboximetoxibenzofenona y politetrametilenglicol 250	0515136-48-8
Diéster de carboximetoxibenzofenona y polietilenglicol 200	0515136-49-9
Poli(oxi-1,4-butanodiil), tioxantenil)oxi]acetil]oxil- α -[2-[(9-oxo-9H-tioxantenil)oxi]acetil]- ω -[[2-[(9-oxo-9H-	0813452-37-8
4-(2-Hidroxi-etoxi)fenil-(2-hidroxi-2-propil) cetona	0106797-53-9
	
(Metilamino)dietano-2,1-diilbis(4-dimetilamino amino benzoato)	
Riboflavina	
Antraquinona, 2-etil-	0000084-51-5

ES 2 748 623 T3

Denominación	Nº CAS
Tioxanten-9-ona, 2-cloro-	0000086-39-5
Benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)-	0000090-93-7
Fosfina óxido, trifenil-	0000791-28-6
Metanona, (1-hidroxiciclohexil)fenil-	0000947-19-3
Metanona, fenil(2,4,6-trimetilfenil)-	0000954-16-5
Glioxílico ácido, fenil-, etil éster	0001603-79-8
4-Fenilbenzofenona	0002128-93-0
Benzoico ácido, 2-(dimetilamino)etil éster	0002208-05-1
Acetofenona, 2,2-dietoxi-	0006175-45-7
1H-Imidazol, 2-(2-clorofenil)-1-[2-(2-clorofenil)-4,5-difenil-2H-imidazol-2-il]-4,5-difenil-	0007189-82-4
1-Propanona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-	0007473-98-5
d,l-Canfoquinona	0010373-78-1
Glioxílico ácido, fenil-, metil éster	0015206-55-0
2,2-Dimetoxi-2-fenilacetofenona	0024650-42-8
Fenoxietil acrilato	0048145-04-6
Metil 2-benzoilbenzoato	0000606-28-0
2-Bencil-2-(dimetilamino)-4-morfolinobutirofenona	0119313-12-1
Etil 4-dimetilaminobenzoato	0010287-53-3
Yodonio, bis(4-metilfenil)-, hexafluorofosfato(1-)	0060565-88-0
Bis(4-terc-butilfenil)yodonio hexafluorofosfato	0061358-25-6
1,2-Propanodiona, 1-fenil-, 2-[O-(etoxicarbonil)oxima]	0065894-76-0
Benzoico ácido, 4-(dimetilamino)-, 2-butoxietil éster	0067362-76-9
Sulfonio, difenil[(feniltio)fenil]-, hexafluorofosfato(1-) (1:1)	0068156-13-8
1-Propanona, 1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-2-hidroxi-2-metil-	0068400-54-4
Sulfonio, difenil[4-(feniltio)fenil]-, (OC-6-11)-hexafluoroantimoniato(1-) (1:1)	0071449-78-0
Yodonio, bis(4-dodecilfenil)-, (OC-6-11)-hexafluoroantimoniato(1-) (1:1)	0071786-70-4
1-Propanona, 2-metil-1-[(4-metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-	0071868-10-5
1H-Azepin-1-propanoico ácido, hexahidro-, 2,2-bis[[1-oxo-2-propenil)oxi]metil]butil éster	0073003-78-8
Bis(4-difenilsulfonio)fenil sulfuro bis(hexafluorofosfato)	0074227-35-3
Difenil[(feniltio)fenil]sulfonio hexafluorofosfato	0075482-18-7
Antraceno, 9,10-dibutoxi	0076275-14-4
2,4-Dietil-9H-tioxanten-9-ona	0082799-44-8
9H-Tioxanten-2-carboxílico ácido, 9-oxo-, etil éster	0083817-60-1
Metanona, [4-[(4-metilfenil)tio]fenil]fenil-	0083846-85-9

ES 2 748 623 T3

Denominación	Nº CAS
Fosfínico ácido, fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-, etil éster	0084434-11-7
Trifenilsulfonio hexafluorofosfato (mono+di)sales	0086481-78-9
Triptófano	000073-22-3
Tiobis(4,1-fenilen)-S,S,S',S'-tetrafenildisulfonio bishexafluoroantimoniato	0089452-37-9
Trifenilsulfonio hexafluorofosfato	0104558-95-4
Bis (η-(5)-ciclopentadienil)-bis(2,6-difluoro-3-[pirrol-1-il]-fenil)titanio	0125051-32-3
1-Cloro-4-propoxitioxantona	0142770-42-1
Fosfina óxido, bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)-(9Cl)	0145052-34-2
Yodonio, [4-(1-metiletil)fenil](4-metilfenil)-, tetraquis(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)borato(1-) (1:1)	0178233-72-2
4,4'-Bis(metiletilamino)benzofenona	0194655-98-6
Yodonio, (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]-, hexafluorofosfato(1-)	0344562-80-7
9H-Tioxantenio, 10-[1,1'bifenil]-4-il-2-(1-metiletil)-9-oxo, hexafluorofosfato	0591773-92-1
Oxirano, 2-metil-, polímero con oxirano, 2-benzoilbenzoato	1003557-16-1
{a-4-(Dimetilamino)benzoilpoli(oxietilen)-poli[oxi(1-metiletilen)]-poli(oxietilen)}4-(dimetilamino)benzoato	1003557-17-2
1,3-Di({a-2-(fenilcarbonil)benzoilpoli[oxi(1-metiletilen)]}oxi)-2,2-bis({a-2-(fenilcarbonil)benzoilpoli[oxi(1-metiletilen)]}oximetil)propano	1003567-82-5
1,3-Di({a-[1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-il]oxi}acetilpoli[oxi(1-metiletilen)]}oxi)-2,2-bis({a-[1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-il]oxi}acetilpoli[oxi(1-metiletilen)]}oximetil)propano	1003567-83-6
1,3-Di({-4-(dimetilamino)benzoilpoli[oxi(1-metiletilen)]}oxi)-2,2-bis({-4-(dimetilamino)benzoilpoli[oxi(1-metiletilen)]}oximetil)propano	1003567-84-7
Poli(oxi-1,2-etanodiil), a-[2-(4-clorobenzoil)benzoil]-w-[2-(4-clorobenzoil)benzoil]oxi-	1007306-69-5
2-Propenoico ácido, 1,1'-[9-[[[(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-il)oxi]metil]-7,12-dimetil-3,6,8,11,13,16-hexaoxaoctadecan-1,18-diil] éster	1253390-33-8
2,3-Dihidroxi-6-(2-hidroxi-2-metil-1-oxopropil)-1,1,3-trimetil-3-[4-(2-hidroxi-2-metil-1-oxopropil)fenil]-1H-indeno	
2-Hidroxi-[4'-(2-hidroxipropoxi)fenil]-2-metilpropanona	
Polietilenglicol (200) di(β-4[p-acetilfenil]piperazin) propionato	
Polietilenglicol (200) di(β-4[4-(2-dimetilamino-2-bencil)butanoilfenil]piperazin) propionato	

Los compuestos fotoactivos que también se pueden mencionar incluyen colorantes conocidos como "colorantes fotosensibilizantes", tales como etileosina, eosina Y, fluoresceína, rosa bengala, azul de metileno, eritrosina, floxima, tionina, riboflavina y verde de metileno.

5 Según una realización particular de la invención, se usa una combinación de compuestos fotoactivos.

3. La fuente de luz:

El procedimiento de la invención también usa iii) una o más fuentes de luz idénticas o diferentes, dichas fuentes de luz fotoirradian mediante ondas electromagnéticas con longitudes de onda en la región UV hasta la región IR.

Se entiende que la expresión “*fotirradiación con una onda electromagnética*” significa cualquier exposición de la composición o parte de la composición a una onda de luz durante el procedimiento de tinción del cabello. El espectro de luz puede comprender longitudes de onda en la región UV (200-400 nm), la región visible (400-745 nm) y la región infrarroja (745 nm a 3 μ m).

- 5 Se puede usar radiación ultravioleta, luz visible o radiación infrarroja. La elección depende de la absorción característica del compuesto fotoactivo. Si el compuesto fotoactivo absorbe en longitudes de onda ultravioletas, entonces se usa radiación ultravioleta para activarlo. Si los compuestos fotoactivos absorben en las longitudes de onda visibles, entonces se usa radiación visible. Los espectros de absorción de los compuestos fotoactivos están disponibles en la bibliografía. Por ejemplo, la riboflavina tiene una absorción máxima a 430 nm, y por lo tanto se usa una fuente de luz violeta o azul para activar la riboflavina.

La cantidad de energía luminosa varía como una función de los compuestos fotoactivos. Basta simplemente la energía luminosa suficiente para activar dicho agente fotoactivo. Ocasionalmente, es suficiente la luz diurna. Según una forma específica de la invención, el procedimiento de tinción se lleva a cabo con luz solar natural o luz diurna natural.

- 15 Según otro procedimiento para teñir fibras queratínicas, la fuente de la fotirradiación es artificial. Se puede hacer mención, para las lámparas que emiten en la región UV, de aquellas descritas en Ullmann’s Enciclopedia Ultraviolet and Visible Spectroscopy 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.b05 383.pub2, punto 3.2. Para las lámparas en general, se puede hacer mención de aquellas mencionadas en Ullmann’s Enciclopedia Lamps 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a15 115, y
20 Ullmann’s Enciclopedia Photochemistry 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a19 573, punto 3.2 “fuentes de luz”.

- Las lámparas usadas en el procedimiento de la invención son en particular lámparas incandescentes, de halógeno, fluorescentes, de mercurio o de baja presión, lámparas de baja presión, por ejemplo lámparas de sodio o de neón, lámparas de alta presión, por ejemplo lámparas de mercurio, lámparas de haluro, lámparas de ráfagas, por ejemplo
25 lámparas de ráfagas de xenón, lámparas de excímeros fluorescentes, tales como lámparas de excímeros fluorescentes de xenón, Diodos Emisores de Luz o LEDs de 0,01 a 1000 mW, lámparas que emiten luz negra o luz de Wood, y láseres. Preferentemente, las fuentes artificiales se originan a partir de lámparas de mercurio, lámparas de halógeno de wolframio, tubos de neón blancos, lámparas LED, o lámparas UV que emiten a 254 nm o a 365 nm.

4. La composición del procedimiento de tinción

- 30 El colorante o colorantes de fórmula (**V-5**) como se definen previamente se pueden aplicar directamente a fibras queratínicas en forma de polvo, o pueden estar en una composición líquida.

La composición de colorante que es útil contiene entonces, en un medio cosméticamente aceptable, una cantidad de colorantes de fórmula (**V-5**) como se define previamente, generalmente de entre 0,001% y 30% con respecto al peso total de la composición.

- 35 Preferiblemente, la cantidad de colorantes de fórmula (**V-5**) está entre 0,01% y 5% en peso con respecto al peso total de la composición. A título de ejemplo, el colorante o colorantes están en una cantidad de entre 0,01% y 2%.

Preferiblemente, la composición del procedimiento de tinción y/o de aclaramiento de la invención está en forma líquida, y contiene uno o más colorantes directos, en particular colorantes directos catiónicos, de fórmula (I) como se define previamente.

- 40 El medio:

El medio que es adecuado para la tinción, también conocido como el soporte del colorante, es un medio cosmético formado generalmente de agua o una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos, o una mezcla de disolventes orgánicos.

- 45 La expresión “disolvente orgánico” significa una sustancia orgánica capaz de disolver otra sustancia sin modificarla químicamente.

4.1. Disolventes orgánicos:

- Los ejemplos de disolventes orgánicos que se pueden mencionar incluyen alcanos inferiores de C₁-C₄, tal como etanol e isopropanol; polioles y éteres de poliol, por ejemplo 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico y éter monometílico de dietilenglicol, y también alcoholes aromáticos, por ejemplo
50 alcohol bencílico o fenoxietanol, y mezclas de los mismos.

Los disolventes están presentes preferiblemente en proporciones de preferiblemente entre 1% y 40% en peso aproximadamente, e incluso más preferiblemente, entre 5% y 30% en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición de colorante.

4.2 Los adyuvantes:

La composición que comprende el colorante o colorantes y/o pigmento o pigmentos especialmente de fórmula (I) como se define previamente del procedimiento de la invención también puede contener diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones de colorante para el cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o bipolares, o mezclas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o bipolares no tóxicos y silíceos, o mezclas de los mismos, espesantes minerales u orgánicos, y en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, amortiguadores, dispersantes, agentes acondicionadores, por ejemplo siliconas modificadas o no modificadas, volátiles o no volátiles, agentes que forman película, ceramidas, agentes conservantes, y opacificantes.

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

Es innecesario decir que una persona experta en la técnica tendrá cuidado de seleccionar este o estos compuestos adicionales opcionales de manera que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente con la composición tintórea según la invención no se vean afectadas adversamente, o no lo sean sustancialmente, por la adición o adiciones ideadas.

4.3 Colorantes:

La composición que comprende el colorante o colorantes de fórmula (V-5) como se define previamente del procedimiento de la invención representa preferiblemente de 0,001% a 10% en peso aproximadamente con respecto al peso de la composición de colorante, e incluso más preferentemente, de 0,05% a 5% en peso aproximadamente.

En general, las sales de adición de las bases de oxidación y acopladores que se pueden usar en el contexto de la invención se escogen especialmente de las sales de adición con un ácido, tales como los hidroclouros, hidrobromuros, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos, y las sales de adición con una base, tales como hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

Según una realización particular, la composición del procedimiento de la invención contiene al menos una base de oxidación y opcionalmente al menos un acoplador como se define anteriormente.

El procedimiento de la invención también puede usar otra composición que comprende uno o más agentes oxidantes químicos. La expresión "agente oxidante químico" significa agentes oxidantes químicos distintos de oxígeno atmosférico.

El agente oxidante químico se puede escoger, por ejemplo, de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metal alcalino, tal como bromato de sodio, persales tales como perboratos y persulfatos, y enzimas tales como peroxidases y oxidorreductasas de dos electrones o de cuatro electrones, por ejemplo uricasas, y oxidasas de cuatro electrones tales como lacasas. Se prefiere particularmente el uso de peróxido de hidrógeno.

El contenido de agente oxidante está generalmente entre 1% y 40% en peso con respecto al peso de la composición, y preferiblemente entre 1% y 20% en peso con respecto al peso de la composición.

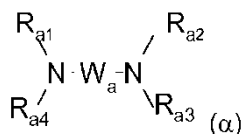
4.4 El pH:

El pH de la composición que comprende el colorante o colorantes y/o pigmento o pigmentos, especialmente de fórmula (I) como se define previamente según la invención, está generalmente entre 2 y 12 aproximadamente, y preferiblemente entre 3 y 11 aproximadamente. Se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidulantes o basificantes usados habitualmente en la tinción de fibras queratínicas, o, como alternativa, usando sistemas amortiguadores estándar.

El pH de la composición está preferentemente entre 6 y 9.

Entre los agentes acidulantes, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen ácidos minerales u orgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico, y ácidos sulfónicos.

Entre los agentes basificantes, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen amoníaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas, tales como mono-, di- y trietanolaminas, y sus derivados, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y los compuestos de la siguiente fórmula (α):



5 en la que W_a es un grupo alquileo (C_1-C_{10}) divalente lineal o ramificado, preferentemente lineal, opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos tales como O, S y NR_{a1} y/u opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} y R_{a4} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4 o hidroxialquilo de C_1-C_4 ; preferentemente, W_a representa un grupo propileno.

Según una realización particular de la invención, la composición de colorante contiene agentes alcalinos que incluyen al menos monoetanolamina.

4.5 Formas de la composición:

10 La composición de colorante que comprende el colorante o colorantes de fórmula **(V-5)** como se define previamente puede estar en diversas formas galénicas, tales como en forma de un líquido, una loción, una crema o un gel, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras queratínicas. También se puede acondicionar a presión en un bote de aerosol en presencia de un propelente, y formar una mus.

4.6 Modo de aplicación de los colorantes y/o pigmentos, compuestos fotoactivos y fuente de luz

15 Un objeto de la invención es un procedimiento de tinción directo que comprende i) la aplicación a materiales queratínicos, en particular fibras queratínicas tales como cabello oscuro, de uno o más colorantes de fórmula **(V-5)** como se define previamente, y ii) uno o más compuestos fotoactivos, y iii) la irradiación con una o más fuentes de luz de las fibras queratínicas tratadas con i) y ii).

20 Según una realización particular de la invención, la etapa de aplicar o tratar las fibras queratínicas con iii) la fuente o fuentes de luz se realiza extemporáneamente con la de la aplicación o tratamiento de las fibras queratínicas con i) uno o más colorantes de fórmula **(V-5)** como se define previamente y ii) uno o más compuestos fotoactivos.

25 Según otra realización particular del procedimiento de la invención, el tratamiento de las fibras con i) uno o más colorantes de fórmula **(V-5)** como se define previamente y la etapa de tratar las fibras queratínicas se lleva a cabo en dos etapas. En una primera etapa, las fibras queratínicas se tratan i) con uno o más colorantes de fórmula **(V-5)** como se define previamente, combinados con ii) uno o más compuestos fotoactivos, y después, tras de un tiempo de permanencia, se lleva a cabo la etapa ii) de irradiación de las fibras queratínicas con una o más fuentes de luz, con el aclarado intermedio.

30 En particular, i) el colorante o colorantes **(V-5)** como se define previamente y ii) el compuesto o compuestos fotoactivos están en forma líquida en una composición de colorante como se define previamente. El tiempo de permanencia tras la aplicación de la composición que contiene los colorantes de fórmula **(V-5)** se establece entre 5 minutos y 2 horas, y preferentemente entre 15 minutos y 1 hora, tal como 30 minutos.

Según otra realización particular, i) el colorante o colorantes que poseen un disulfuro, de fórmula **(V-5)** como se define previamente, se aplican a las fibras queratínicas, seguido de ii) el compuesto o compuestos fotoactivos. El tiempo de permanencia tras la aplicación de los colorantes de fórmula **(I)** y los compuestos fotoactivos se establece entre 5 minutos y 2 horas, y preferentemente entre 15 minutos y 1 hora, tal como 30 minutos.

35 El colorante o colorantes de fórmula **(V-5)** como se define previamente y ii) los el compuesto o compuestos fotoactivos se pueden aplicar directamente en forma de polvo, sin adyuvante, o en forma pulverulenta con adyuvantes sólidos, y después, tras un tiempo de permanencia opcional establecido entre 5 minutos y 2 horas, y preferentemente entre 15 minutos y 1 hora, tal como 30 minutos, se aplica a las fibras queratínicas una o más irradiaciones usando una o más fuentes de luz. En una variante, la irradiación o irradiaciones de una o más fuentes de luz se aplican extemporáneamente al tratamiento de las fibras queratínicas con i) uno o más colorantes de fórmula **(V-5)** como se define previamente, y ii) uno o más compuestos fotoactivos, aplicándose i) y ii) en forma de polvo, preferiblemente a fibras queratínicas húmedas o humedecidas.

40 La aplicación de uno o más colorantes de fórmula **(V-5)** como se define previamente, y la aplicación del compuesto o compuestos fotoactivos, se llevan a cabo generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, se pueden llevar a cabo a temperaturas que oscilan de 20 a 80°C, y preferentemente entre 20 y 60°C, y las fibras queratínicas se someten entonces a un tratamiento con irradiación con una o más fuentes de luz.

Las fibras se pueden tratar con una plancha alisadora asistida con vapor de agua. Estas planchas son aquellas que se pueden obtener comercialmente, o las de profesionales.

50 Según la invención, la expresión “vapor de agua” significa vapor de agua “seco”, es decir, vapor de agua a presión atmosférica, que se origina de agua en forma gaseosa al hervir agua en forma líquida, usando un dispositivo calentador preferiblemente a una temperatura por encima del punto de ebullición del agua, a una temperatura que

produce vapor de agua (temperatura entre 80°C y 180°C, y preferiblemente entre 85°C y 150°C). El vapor de agua según la invención es así diferente del vapor de saturación de aire a presión atmosférica, también conocido como la higrometría del aire, o humedad del aire.

5 La temperatura del vapor de agua es así preferiblemente mayor que el punto de ebullición del agua líquida (100°C a presión atmosférica). De este modo, a presión atmosférica, está constituido solamente de agua gaseosa; es un vapor seco (véase, por ejemplo: http://fr.wikipedia.org/wiki/Vapeur_d'eau).

Preferiblemente, la temperatura del vapor de agua a presión atmosférica es mayor que 80°C, y más particularmente entre 85°C y 110°C inclusive.

10 Según otra realización de la invención, durante la etapa ii) se aplica a las fibras queratínicas una mezcla de agua líquida/vapor de agua. Esta última mezcla constituye una niebla; dicha mezcla también puede contener al menos algún otro gas tal como oxígeno o nitrógeno, mezcla de gases tales como aire, u otros compuestos vaporizables.

La temperatura de la mezcla de agua líquida/vapor de agua es preferiblemente mayor o igual a 40°C, y está más particularmente entre 40°C y 75°C aproximadamente.

15 Preferiblemente, la mezcla de agua líquida/vapor de agua se pone en contacto con la fibra durante un tiempo que oscila de 1 segundo a 1 hora, y más preferentemente de 5 minutos a 15 minutos. Es innecesario decir que la aplicación de dicha mezcla se puede repetir varias veces en la misma fibra, teniendo lugar cada operación durante un tiempo como se indica anteriormente.

20 La producción de la mezcla de agua líquida/vapor de agua usada según la invención puede tener lugar usando cualquier aparato conocido per se destinado para este fin. Sin embargo, según la presente invención, se hace uso preferiblemente de aparatos que comprenden al menos un generador de vapor de agua conectado directamente a una campana que difunde la mezcla de agua líquida/vapor de agua sobre las fibras queratínicas, en particular el cabello humano. Como los tipos de aparato, se hará uso más particularmente de la máquina vendida con el nombre Micromist® por la compañía Takara Belmont.

25 Otro medio es disponer las fibras queratínicas tratadas de antemano con al menos un colorante que posee una función disulfuro, tiol o tiol protegido especialmente de fórmula (I), según la etapa i) como se define previamente, sobre una fuente de vapor de agua tal como un caldero, un recipiente de agua hirviendo, o una plancha de vapor, por ejemplo las planchas comercialmente disponibles tales como Joico K-Pak ReconstRx Vapor Iron y Babiliss Pro230 steam.

30 El tiempo de tratamiento de las fibras queratínicas con vapor de agua está entre 5 minutos y 2 horas, y preferentemente entre 15 minutos y 1 hora, tal como 30 minutos.

Según otro procedimiento para teñir fibras queratínicas, la composición que comprende al menos un colorante de fórmula (V-5) como se define previamente es una composición acuosa, aplicándose esta composición al cabello, seguido de la aplicación de una plancha alisadora que genera vapor de agua *in situ*.

35 Según una variante del procedimiento para teñir fibras queratínicas, la composición que comprende al menos un colorante que posee un disulfuro de fórmula (V-5) como se define previamente se aplica a cabello húmedo o humedecido, seguido de la aplicación de una plancha alisadora que también genera vapor de agua *in situ*.

El procedimiento para teñir fibras queratínicas no usa un agente reductor.

40 Opcionalmente, como post-tratamiento, se puede combinar un tratamiento con un agente oxidante químico. Se puede usar cualquier tipo de agente oxidante que es convencional en el campo, como se describe previamente. De este modo, se puede escoger de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, y también enzimas, entre las cuales se puede hacer mención de peroxidases, oxidorreductasas de 2 electrones tales como uricasas, y oxigenasas de 4 electrones tales como lacasas. Se prefiere particularmente el uso de peróxido de hidrógeno. La duración del post-tratamiento opcional con un agente oxidante está entre 1 segundo y 40 minutos, y preferiblemente entre 1 y 10 minutos.

45 Preferentemente, el agente o agentes oxidantes químicos, cuando están presentes en el procedimiento de tinción de la invención, están en concentraciones muy suaves, es decir, menor o igual a 5% en peso, y preferentemente 1% en peso con respecto al peso de la mezcla que comprende el colorante o colorantes que poseen una función disulfuro, tiol o tiol protegido, especialmente de fórmula (I) como se define previamente, y el agente o agentes oxidantes químicos. Según una realización particular de la invención, el procedimiento de tinción no implica ningún agente oxidante químico.

50 La aplicación de la composición se puede realizar sobre cabello seco, o puede ir precedida de la hidratación del cabello.

Según una realización particular del procedimiento de tinción, se busca aclarar fibras queratínicas oscuras, especialmente con una profundidad de tono menor o igual a 6, y preferentemente menor o igual a 4. Para hacer

esto, el procedimiento para la tinción y aclaramiento óptico de fibras queratínicas oscuras usa i) uno o más colorantes que poseen un disulfuro de fórmula (V-5) como se define previamente; llevándose a cabo la etapa de tratamiento con vapor de agua ii) simultáneamente o en una etapa subsiguiente tras respetar un tiempo de permanencia entre la etapa i) y la etapa ii), como se menciona previamente.

- 5 Preferentemente, el agente o agentes oxidantes químicos, cuando están presentes en el procedimiento de aclaramiento según la invención, están en concentraciones muy suaves, es decir, menores o iguales a 5% en peso, y preferentemente 1% en peso con respecto al peso de la mezcla que comprende el colorante o colorantes que poseen una función disulfuro, tiol o tiol protegido, especialmente de fórmula (I) como se define previamente, y el agente o agentes oxidantes químicos. Según una realización particular de la invención, el procedimiento de tinción
10 no implica ningún agente oxidante químico.

En particular, el procedimiento de tinción y/o aclarado de la invención que usa i) el colorante o colorantes de fórmula (V-5) como se define previamente y ii) vapor de agua en condiciones como se presentan previamente, se lleva a cabo sin usar un agente reductor.

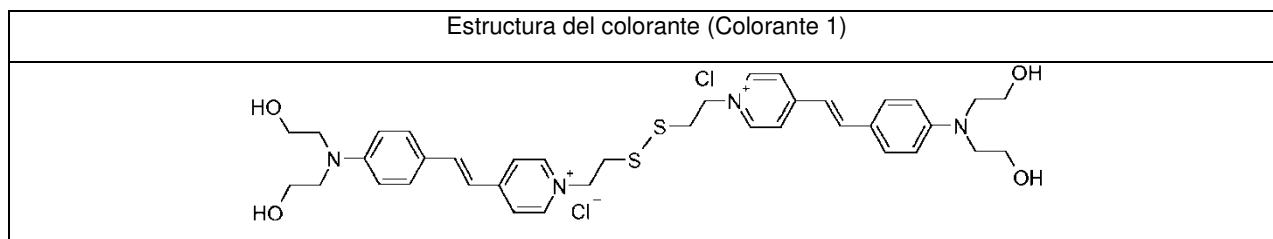
- 15 Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención sin, sin embargo, tener ninguna naturaleza limitante sobre el alcance de dicha invención.

EJEMPLOS

I – EJEMPLOS DE SÍNTESIS

II-2) Procedimiento para teñir con colorantes de disulfuro y colorantes comparativos

Se llevaron a cabo ensayos comparativos de tinción de fibras queratínicas con el siguiente colorante:



- 20 Se evaluaron y compararon dos protocolos

- 25 Protocolo 1: Aplicación del colorante tras un tratamiento reductor (fuera de la invención como se describe en la solicitud de patente EP 1647580): el procedimiento comprende un pretratamiento con un agente reductor capaz de reducir los enlaces de disulfuro del cabello. El agente reductor se escoge, por ejemplo, de tioles, por ejemplo ácido tioglicólico. Este pretratamiento dura 15 minutos. La composición de colorante se aplica a temperatura ambiente durante 30 minutos. La aplicación de la composición de colorante es seguida de una etapa de post-tratamiento oxidativo durante varios minutos para fijar los colorantes al cabello. El agente oxidante puede ser cualquier agente oxidante usado convencionalmente en el campo, por ejemplo peróxido de hidrógeno. El contenido de agente oxidante está generalmente entre 1% y 40% en peso con respecto al peso de la composición lista para uso.
- 30 Protocolo 2: Aplicación del colorante con un compuesto fotoactivo (invención)

Para cada protocolo, se tiñeron dos mechones. Un mechón se expuso a una fuente de luz (véase más abajo) durante la tinción, y un mechón se mantuvo protegido de la luz durante la tinción (cubriéndolo con papel de aluminio).

- 35 La fuente de luz es un simulador solar: (modelo 69920, LOT-Oriel, Palaiseau, Francia). La potencia de la luz es 10 mW/cm² (UV-A) y 4 mW/cm² (UV-B).

- 40 Todos los mechones (cabello natural que contiene 90% de cabellos blancos) se lavaron antes del uso con una disolución acuosa que contiene 2% en peso de laurilsulfato de sodio. El mechón se coloca en la mano que contiene 0,4 g/g de mechones de disolución de laurilsulfato de sodio, y el mechón se pasa entre los dedos diez veces para simular la aplicación de champú. El mechón se aclara entonces a conciencia con agua del grifo a 38°C, y después se seca exprimiéndolo, para extraer la cantidad máxima de agua.

Protocolo 1: Aplicación del colorante tras un pretratamiento reductor (comparativo)

Los mechones de cabello se redujeron con un tratamiento reductor antes de aplicar la composición de colorante. Este pretratamiento consiste en aplicar 5 g de L'Oréal Dulcia Vital 2-force1® (9% de ácido tioglicólico) por 1 g de

ES 2 748 623 T3

cabello, a temperatura ambiente durante 15 minutos. Los mechones se aclaran con agua, y después se secan escurriéndolos antes de teñirlos.

La composición de colorante se preparó con los contenidos de ingredientes dados en la tabla a continuación (composición 1):

Ingredientes	Composición 1
Hidroxietilcelulosa Natrosol 250MR	0,72 g
Alquilo C ₈ /C ₁₀ (50:50) hidroxietilcelulosa CG 110	5 g
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 400	4 g
Colorante 1	0,5 g
Agua	c.s. 100 g
La composición 1 se aplica a cabello natural que contiene 90% de cabellos blancos, a una relación de 5 g de composición por 1 g de cabello, a temperatura ambiente durante 30 minutos. Los mechones se aclaran con agua, se secan escurriéndolos, y después se empapan durante 5 minutos en una disolución de peróxido de hidrógeno (10 vol.: 5 g de composición por 1 g de cabello). Los mechones se aclaran entonces, se lavan con champú, y se secan bajo una campana durante 30 minutos.	

5

Protocolo 2: Aplicación de colorante con un compuesto fotoactivo (invención)

La composición 2 de colorante se preparó con los contenidos de ingredientes dados en la tabla a continuación:

Ingredientes	Composición 2
Hidroxietilcelulosa Natrosol 250MR	0,72 g
Alquilo C ₈ /C ₁₀ (50:50) hidroxietilcelulosa CG 110	5 g
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 400	4 g
Colorante 1	0,5 g
4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl) ketone Photoactive compound	0,5 g
Agua	c.s. 100 g
La composición 2 se aplica a cabello natural que contiene 90% de cabellos blancos, a una relación de 5 g de composición por 1 g de cabello, a temperatura ambiente durante 30 minutos.	

10 Los mechones se secaron entonces escurriéndolos, y entonces se lavan con champú y se secan bajo una campana durante 30 minutos.

Protocolo de aplicación de champú repetitivo

15 Todos los mechones (cabello natural que contienen 90% de cabellos blancos) se lavan antes del uso con disolución acuosa que contiene 2% en peso de laurilsulfato de sodio. El mechón se coloca en la mano que contiene 0,4 g/g de mechón de disolución de laurilsulfato de sodio, y el mechón se hace pasar entre los dedos diez veces para simular la aplicación del champú. El mechón se aclara entonces a conciencia con agua del grifo a 38°C, y entonces se seca escurriéndolo para extraer la cantidad máxima de agua. Se lleva a cabo el tratamiento repetitivo con champú, secando durante 30 minutos bajo una campana entre dos lavados con champú.

Medidas de la visibilidad de la coloración y de la remanencia de la visibilidad

ES 2 748 623 T3

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

Cuanto mayor es el valor de L*, menos intensa es la coloración.

- 5 $\Delta E_{\text{champú}}$ representa la variación en el color entre un mechón de cabello teñido antes de la aplicación repetitiva del champú y un mechón de cabello teñido tras la aplicación repetitiva del champú, y se determina a partir de la siguiente fórmula:

$$\Delta E_{\text{champú}} = \sqrt{(L_0^* - L_1^*)^2 + (a_0^* - a_1^*)^2 + (b_0^* - b_1^*)^2}$$

- 10 en la que L_0^* , a_0^* y b_0^* representa los valores medidos en el mechón con “antes del tratamiento repetitivo con champú”, y L_1^* , a_1^* y b_1^* representa los valores medidos en el mechón “tras el tratamiento repetitivo con champú”.

Cuanto mayor es el valor de $\Delta E_{\text{champú}}$, menos remanente es la coloración con respecto a un tratamiento sucesivo con champú.

Resultados

Los resultados colorimétricos obtenidos se dan en la tabla a continuación.

Protocolo de tinción	L* antes de la aplicación repetitiva del champú	$\Delta E_{\text{champú}}$
protocolo 1 sin luz	31,98	8,38
protocolo 1 con luz	29,06	10,67
protocolo 2 sin luz	29,83	7,32
protocolo 2 con luz (invención)	28,42	4,71

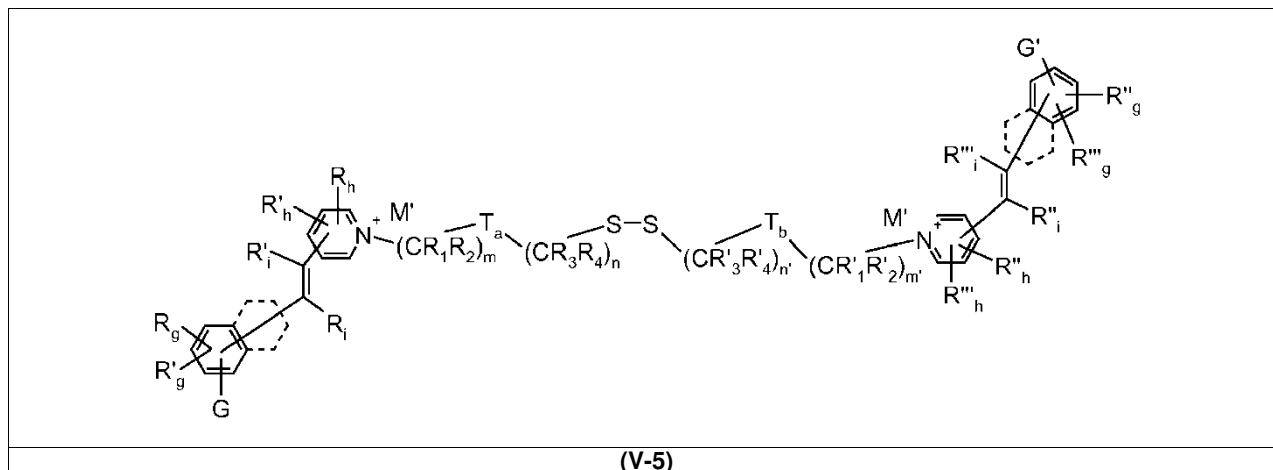
- 15 Los resultados muestran que:
- la coloración obtenida usando el protocolo 1 y el protocolo 2 con o sin exposición a la luz son de intensidad similar (L*).
 - la coloración obtenida usando el protocolo 2 con exposición a la luz y tras 10 lavados con champú (tratamiento repetitivo con champú) es mucho más resistente que las coloraciones realizadas usando los protocolos comparativos.
- 20

Durante la coloración y el tratamiento con el champú usando el protocolo 1, se notó un olor desagradable. Durante la coloración y el tratamiento con el champú usando el protocolo 2, no se notó olor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para teñir materiales queratínicos, especialmente fibras queratínicas tales como el cabello, que comprende las siguientes etapas:

- aplicar a las fibras al menos i) un colorante escogido de los colorantes de disulfuro de las fórmulas (V-5) a continuación:

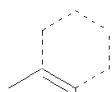


fórmulas (V-5) en las que:

- **G** y **G'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo -NR_cR_d, -NR'_cR'_d o alcoxi de C₁-C₆, que está opcionalmente sustituido;
 - **R¹**, **R²**, **R³** y **R⁴**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;
 - **R_c**, **R'_c**, **R_d** y **R'_d**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C₁-C₄) o alcoxi de C₁-C₆ o un grupo alquilo de C₁-C₆, que está opcionalmente sustituido;
- o, como alternativa, dos radicales adyacentes **R_c** y **R_d**, **R'_c** y **R'_d**, portados por el mismo átomo de nitrógeno, forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;
- **R_g**, **R'_g**, **R''_g**, **R'''_g**, **R_h**, **R'_h**, **R''_h** y **R'''_h**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcocicarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con un grupo escogido de alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C₁-C₄ y dialquilamino de C₁-C₄, o, como alternativa, los dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no 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 o de halógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₃;
- o, como alternativa, dos grupos **R_g** y **R'_g**; **R''_g** y **R'''_g**; **R_h** y **R'_h**; **R''_h** y **R'''_h**, portados por dos átomos de carbono adyacentes, forman un anillo benzo o indeno, un grupo heterocicloalquilo condensado o heteroarilo condensado; estando el anillo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcocicarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con: un grupo escogido de alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, o, como alternativa, los dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- o, como alternativa, dos grupos **R_i** y **R_g**; **R'''_i** y **R'''_g**; **R'_i** y **R'_h**; y/o **R''_i** y **R''_h** forman juntos un (hetero)cicloalquilo condensado, preferentemente cicloalquilo, tal como ciclohexilo;

o, como alternativa, 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 juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo de C_1-C_6 ;

- 5
- **R_i**, **R'_i**, **R''_i**, y **R'''_i**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_4 ;
 - **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R'₁**, **R'₂**, **R'₃**, y **R'₄**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_4 , alcoxi de C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C_1-C_4 o dialquilamino de C_1-C_4 , formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno que los posee, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
 - **T_a** y **T_b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un enlace σ covalente, ii) o uno o más radicales o combinaciones de los mismos escogidos de $-S(O)_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^g)-$ y $-C(O)-$, representando R y R^g , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4 o hidroxialquilo de C_1-C_4 ; o un arilalquilo (C_1-C_4);



15 representa un grupo arilo o heteroarilo condensado al anillo de imidazolio o de fenilo; o, como alternativa, está ausente del anillo de imidazolio o de fenilo;

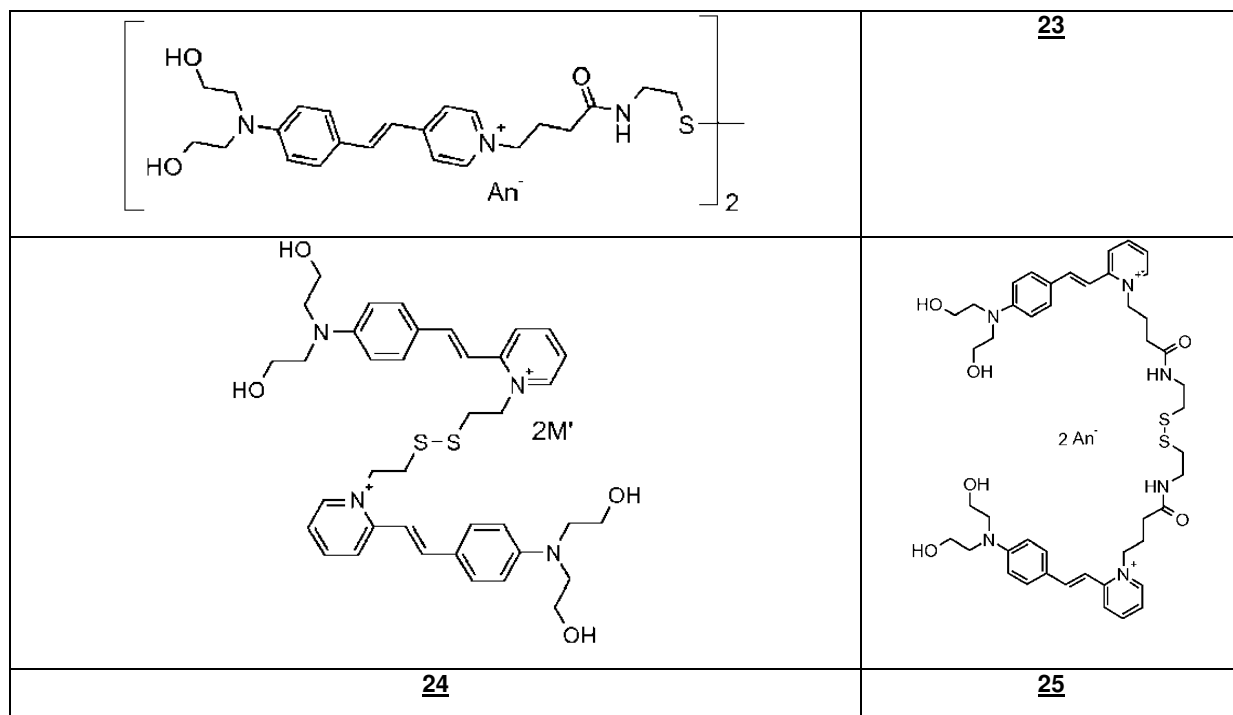
- 20
- **m**, **m'**, **n** y **n'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 6 inclusive, representando $m+n$, $m'+n'$, que pueden ser idénticos o diferentes, un número entero entre 1 y 10 inclusive;
 - representando **M'** un contraión aniónico, derivado de una sal de un ácido orgánico o mineral, o de una base orgánica o mineral que asegure la neutralidad eléctrica de la molécula;
- aplicar a las fibras al menos ii) un fotoiniciador; y
 - someter dichas fibras queratínicas a al menos iii) una fuente de luz (incluyendo luz emitida por diodos), que emite preferiblemente una o más ondas electromagnéticas con una longitud de onda entre, de forma inclusiva, 10 nm en la región ultravioleta (UV) y 100 μ m en la región infrarroja (IR);

entendiéndose que:

- 30
- el colorante o colorantes contienen al menos un grupo fotorreactivo o fotolábil;
 - las etapas se pueden llevar a cabo juntas o de forma separada, preferiblemente i) y ii) se aplican juntos, seguido de iii); más particularmente, i), ii) y iii) se aplican juntos; y
 - el procedimiento no usa un agente reductor.

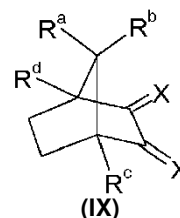
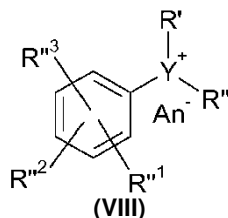
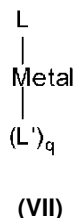
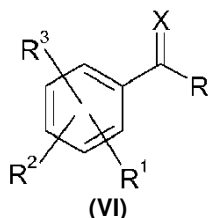
2. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el ingrediente o i) ingredientes se escogen de los siguientes compuestos:

	<u>20</u>
	<u>22</u>



representando An^- y M' , que pueden ser idénticos o diferentes, preferentemente idénticos, contraiones aniónicos, y más particularmente, el contraión aniónico se escoge de haluros tales como cloruro, alquilsulfatos tales como metilsulfato, y mesilato.

- 5 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto o compuestos fotoactivos ii) se escogen de los compuestos de fórmula (VI), (VII), (VIII) o (IX), y también de sales de ácidos orgánicos o minerales de los mismos, isómeros ópticos o geométricos o tautómeros de los mismos, y solvatos de los mismos, tales como los hidratos:



10 fórmula (VI), (VII), (VIII) o (IX) en la que:

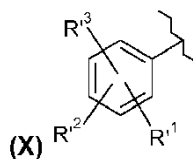
- **R** representa un grupo escogido de:

15 i) alquilo (C_1-C_{10}), que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con uno o más átomos o grupos escogidos de halógeno, hidroxilo, alcoxi (C_1-C_{10}), (hetero)cicloalquilo de 5 a 10 miembros tal como morfolinilo, y amino R_aR_bN- , representando R_a y R_b , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_{10}), o, como alternativa, R_a y R_b forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un grupo heteroarilo o heterocicloalquilo tal como morfolino;

ii) alcoxi (C_1-C_{10}), que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con los mismos sustituyentes que para i) alquilo (C_1-C_{10});

iii) hidroxilo;

20 iv) (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo opcionalmente sustituido de fórmula



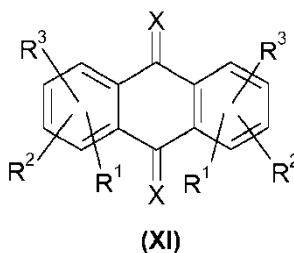
siendo R^1 , R^2 , R^3 , que pueden ser idénticos o diferentes, como se define para R^1 , R^2 , R^3 , y representando el punto de unión al resto de la molécula;

v) (hetero)cicloalquilo, que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo hidroxilo;

5 vi) $R^4-(X)_n-C(X)-(X)_{n'}$, representando R^4 un grupo alquilo (C_1-C_{10}) opcionalmente sustituido, (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo opcionalmente sustituido de fórmula (X), o (hetero)cicloalquilo opcionalmente sustituido, siendo n y n' , que pueden ser idénticos o diferentes, iguales a 0 o 1;

10 vii) $R_cR_dP(X)-$, representando R_c un grupo alquilo (C_1-C_{10}) opcionalmente sustituido o (hetero)arilo opcionalmente sustituido, y representando R_d un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido;

15 viii) o, como alternativa, R^1 con R en posición orto con respecto al grupo $C(X)-R$, o R'' y R''' en posición orto con respecto al grupo $R'-Y-R''$, forman, junto con los átomos que los poseen, un (hetero)ciclo condensado al fenilo, o (hetero)arilo condensado al fenilo, opcionalmente sustituido, especialmente en la parte no aromática, con uno o más grupos oxo o tioxo; preferiblemente R^1 con R en posición orto con respecto al grupo $C(X)-R$ forman, junto con los átomos que los poseen y el anillo de fenilo condensado, un grupo antraquinona (XI):



20 • R^1 , R^2 o R^3 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un átomo de hidrógeno, ii) un átomo de halógeno, tal como cloro, iii) un grupo alquilo (C_1-C_{10}) opcionalmente sustituido, iv) alcoxi (C_1-C_{10}) opcionalmente sustituido, especialmente con un grupo hidroxilo, v) (hetero)arilo opcionalmente sustituido, vi) (hetero)cicloalquilo opcionalmente sustituido, vii) carboxilo, viii) ciano, ix) nitro, x) nitroso, xi) $-S(O)_p-OM$, con p igual a 1 o 2, representando M un átomo de hidrógeno o un metal alcalino o metal alcalino-térreo, xii) R^4R^5N- ; xiii) $R^4-(X)_n-C(X)-(X)_{n'}$, con R^4 , n y n' como se definen previamente, R^5 es como se define para R^4 , o, como alternativa, R^4 y R^5 forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un heterocicloalquilo o heteroarilo

25 opcionalmente sustituido, tal como morfolino, que pueden ser idénticos o diferentes, siendo igual a 0 o 1, xiv) hidroxilo, o xv) tiol;

• R''^1 , R''^2 o R''^3 , que pueden ser idénticos o diferentes, son como se definen para R^1 , R^2 y R^3 , se escogen preferiblemente de un átomo de hidrógeno o R^4-Y- , siendo R^4 como se define previamente, y preferiblemente un grupo fenilo;

30 • o, como alternativa, R y R^1 contiguos forman, junto con los átomos de carbono que los poseen, un grupo (hetero)cicloalquilo opcionalmente insaturado y opcionalmente sustituido, preferiblemente cicloalquilo que está opcionalmente sustituido en particular con uno o más grupos oxo y/u opcionalmente condensado con un grupo arilo, tal como benzo;

35 • o, como alternativa, dos sustituyentes contiguos R^1 , R^2 y/o R''^1 , R''^2 forman juntos un grupo derivado de anhídrido maleico, tal como $-C(X)-X-C(X)-$;

• X , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR^5 , representando R^5 , como se define previamente, preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_{10}); más particularmente, X representa un átomo de oxígeno;

• Y es como se define para X , y preferiblemente, Y representa un átomo de azufre;

40 • **Metal** representa un metal de transición, tal como hierro o cromo, preferiblemente Fe, siendo posiblemente dicho metal catiónico, en cuyo caso el compuesto fotoactivo de fórmula (XVIII) comprende un número de contraiones aniónicos An^- como se definen previamente, para dar neutralidad eléctrica a la molécula;

- representando **L** y **L'**, que pueden ser idénticos o diferentes, un ligando de metal de transición, escogido preferiblemente de los siguientes dadores de electrones C(X), representando X, como se define previamente, ciano CN, alqueno (C₁-C₆), (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como biperidilo, aminas, tales como las aminas R⁴R⁵R⁶N, con R⁴ y R⁵ como se definen previamente, y representando R⁶ un átomo de hidrógeno, o un grupo como se define para R⁴, fosfina R⁴R⁵R⁶P, tal como tri(hetero)arilfosfina, (hetero)cicloalquilo que está preferiblemente insaturado, tal como ciclopentadieno, carbeno, tal como carbenos persistentes,
- representando **q** un número entero entre 1 y 6 inclusive, para dar la estabilidad del complejo metálico, es decir, para obtener un número de electrones alrededor del Metal igual a 16 o 18 electrones (también denominado como esfera de coordinación con 16 o 18 electrones;
- **R'** y **R''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido;
- **An⁻** representa un contraión aniónico como se define previamente, escogido preferiblemente de (Hal)₆P⁻, o (Hal)₆Sb⁻, representando Hal, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de halógeno tal como flúor; y
- **R^a**, **R^b**, **R^c** o **R^d**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₁₀).

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto o compuestos fotoactivos ii) se escogen de los siguientes compuestos:

benzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-benzoilbenzoato de metilo, 2-isopropiltioxantona, 4-isopropiltioxantona, 4-(dimetilamino)benzoato de etilo, p-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo, bis(p-dimetilaminobenzoato) de poli(etilenglicol), óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de trifenilfosfina, 1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, 2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-2-(fenilmetil)-1-butanona, 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona, derivado ar-(2-hidroxi-2-metil-1-oxopropílico) de homopolímero de (1-metiletenil)benzeno, 2-[2-oxo-2-fenilacetoxietoxi]oxifenilacetato de etilo, oxifenilacetato de 2-[2-hidroxietoxi]etilo, α-[4-(dimetilamino)benzoil-ω-butoxi poli[oxi(metil-12-etanodiilo)], 1-(4-[(4-benzoilfenil)tio]fenil)-2-metil-2-[(4-metilfenil)sulfonil]-1-propan-1-ona, 2-hidroxi-1-(4-(4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)encil)fenil)-2-metil-2-propanona, diéster de carboximetoxibenzofenona y politetrametilenglicol 250, diéster de carboximetoxibenzofenona y polietilenglicol 200, α-[2-[(9-oxo-9H-tioxantenil)oxi]acetil]-ω-[[2-[(9-oxo-9H-tioxantenil)oxi]acetil]oxil-poli(oxi-1,4-butanodiilo), 4-(2-hidroxietoxi)fenil-(2-hidroxi-2-propil)cetona, (metilamino)dietano-2,1-diilbis(4-dimetilamino aminobenzoato), riboflavina, 2-etilntraquinona, 2-clorotioxanten-9-ona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, (1-hidroxiciclohexil)fenilmetanona, fenil(2,4,6-trimetilfenil)metanona, glioxilato de feniletilo, 4-fenilbenzofenona, benzoato de 2-(dimetilamino)etilo. 2,2-dietoxiacetofenona, 2-(2-clorofenil)-1-[2-(2-clorofenil)-4,5-difenil-2H-imidazol-2-il]-4,5-difenil-1H-imidazol, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, d,i-canfoquinona, glioxilato de fenilmetilo, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, acrilato de fenoxietilo, 2-benzoilbenzoato de metilo, 2-bencil-2-(dimetilamino)-4-morfolinobutirofenona, 4-dimetilaminobenzoato de etilo, hexafluorofosfato de bis(4-metilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de bis(4-terc-butilfenil)yodonio, 1-fenil-2-[O-(etoxicarbonil)oxima] de 1,2-propanodiona, benzoato de 4-(dimetilamino)-2-butoxietilo, hexafluorofosfato de difenil[(feniltio)fenil]sulfonio, 1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propanona, hexafluoroantimoniato de difenil[4-(feniltio)fenil]sulfonio, hexafluoroantimoniato de bis(4-dodecilfenil)yodonio, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona, 1H-azepin-1-propanoato de hexahidro-, 2,2-bis[[1-oxo-2-propenil]oxi]metil]butilo, bis(hexafluorofosfato) de sulfuro de bis(4-difenilsulfonio)fenilo, hexafluorofosfato de difenil[(feniltio)fenil]sulfonio, 9,10-dibutoxiantraceno, 2,4-dietil-9H-tioxanten-9-ona, 9H-9-oxotioxanten-2-carboxilato de etilo, [4-[(4-metilfenil)tio]fenil]fenil-metanona, y colorantes conocidos como "colorantes fotosensibilizantes", tales como etileosina, eosina Y, fluoresceína, rosa bengala, azul de metileno, eritrosina, floxima, tionina, riboflavina y verde de metileno; y también sales de ácidos orgánicos o minerales de los mismos, isómeros ópticos o geométricos o tautómeros de los mismos, y solvatos de los mismos, tales como hidratos.

5. Procedimiento de tinción según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que iii) la fuente o fuentes de luz que emiten una o más ondas electromagnéticas con longitudes de onda de entre 10 nm en la región UV y 100 μm en la región IR se originan a partir de luz solar natural o luz diurna natural; especialmente lámparas que emiten en la región UV, lámparas incandescentes, lámparas de halógeno, lámparas fluorescentes, lámparas de mercurio, lámparas de baja presión, por ejemplo lámparas de baja presión de sodio o de neón, lámparas de alta presión, por ejemplo lámparas de mercurio, lámparas de haluro, lámparas de ráfagas, por ejemplo lámparas de ráfagas de xenón, lámparas de excímeros fluorescentes, tales como lámparas de excímeros fluorescentes de xenón, diodos emisores de luz o LEDs de 50 a 1000 mW, lámparas que emiten luz negra o luz de Wood, y láseres.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que no usa un agente oxidante químico.

7. Composición cosmética que comprende:

- al menos i) un colorante (como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2); y
- al menos ii) un fotoiniciador como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 y 4;

entendiéndose que:

- dicha composición no comprende monómeros/polímeros fotopolimerizables.

5 8. Uso de fotoiniciador o fotoiniciadores como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 4, para mejorar la tinción y/o aclaramiento y/o la remanencia de la tinción o aclaramiento de materiales queratínicos, preferiblemente fibras queratínicas, en presencia de al menos un i) colorante como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, y de al menos iii) una fuente de luz como se define en las reivindicaciones 1 y 5.

9. Dispositivo de múltiples compartimentos o kit que comprende los ingredientes i) y ii) como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.