

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 559**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2016 PCT/EP2016/077555**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17081314**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2016 E 16794652 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3373902**

54 Título: **Colorante directo catiónico que comprende una cadena alifática y que porta una función disulfuro/tiol/tiol protegido para teñir fibras queratinicas**

30 Prioridad:

12.11.2015 FR 1560806

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

27.11.2020

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)
D.I.P.I., 9 Rue Pierre Dreyfus
92110 Clichy, FR**

72 Inventor/es:

**BLAISE, CHRISTIAN y
BURCKBUCHLER, VIRGINIE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 796 559 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

Colorante directo catiónico que comprende una cadena alifática y que porta una función disulfuro/tiol/tiol protegido para teñir fibras queratínicas

5 Un objeto de la invención es un procedimiento para teñir fibras queratínicas tales como el cabello, usando al menos un colorante directo catiónico que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido, y que comprende al menos un grupo amonio que porta una cadena alifática (I). Otro objeto de la invención es el uso i) de al menos un colorante directo catiónico que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido (I) combinado con ii) vapor y/o una plancha de calentamiento para alisar las fibras queratínicas, para teñir las fibras queratínicas, y nuevos colorantes directos catiónicos que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido (I), y también una composición cosmética que los comprende.

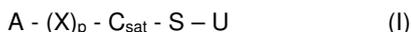
15 Se sabe cómo teñir fibras queratínicas por tinción directa o tinción semipermanente. La tinción directa o la tinción semipermanente consiste en introducir el color a través de una molécula coloreada que se adsorbe en la superficie del cabello individual o que penetra en el cabello individual. De este modo, el procedimiento usado convencionalmente en la tinción directa consiste en aplicar a las fibras queratínicas colorantes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen afinidad por las fibras, dejando las fibras en contacto con las moléculas colorantes y después enjuagando las fibras. En general, esta técnica conduce a coloraciones cromáticas.

20 Durante varios años se ha llevado a cabo una investigación científica para modificar el color de los materiales queratínicos, en particular fibras queratínicas, y en particular para enmascarar fibras blancas, para modificar permanente o temporalmente el color de las fibras, y para satisfacer nuevos deseos y necesidades en términos de colores y durabilidad.

25 Las solicitudes de patente EP 1647580, WO 2005/097051, EP 2004759, EP 2075289, 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, WO 2009/040354 y WO 2009/034059 describen colorantes directos que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, que se pueden injertar en el cabello usando un tratamiento reductor. A medida que esto ocurre, la mayoría de los agentes reductores tienen tendencia a deteriorar la integridad de las fibras queratínicas, teniendo el efecto de hacerlas quebradizas. Además, cuando se combinan con colorantes que portan una función disulfuro, los agentes reductores generan generalmente olores desagradables. Además, las coloraciones obtenidas no siempre dan a la fibra queratínica una cualidad de suavidad y fácil desenmarañamiento, o los tratamientos asociados no siempre son duraderos.

30 El objeto de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas de tinción del cabello para obtener coloraciones que sean sólidas con respecto a agentes externos, uniformes y muy resistentes, y/o que no alteran las propiedades cosméticas de las fibras queratínicas, o incluso que dan a dichas fibras una valencia de cuidado, siendo esto incluso sin el uso de un agente reductor y/o de un agente oxidante químico.

35 Estos objetivos se logran con la presente invención, cuyo primer objeto es un procedimiento para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas, tal como el cabello, que consiste en aplicar a las fibras al menos un colorante directo catiónico que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I):



sal del mismo con un ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos o geométricos del mismo, tautómeros del mismo, y solvatos del mismo, tales como hidratos,

40 fórmula (I) en la que:

- U representa un radical escogido de: a) - S - C_{sat} - (X')_p - A'; y b) - Y;
- A y A', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un cromóforo catiónico o no catiónico, preferiblemente un cromóforo catiónico, entendiéndose que al menos uno de los dos cromóforos porta al menos una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada;
- 45 • Y representa i) un átomo de hidrógeno; o ii) un grupo protector de la función tiol;
- X y X', que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada de C₁-C₃₀ divalente, lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o en ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos escogidos de:

50 ➤ -N(R)-, -N⁺(R)(R)-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, escogiéndose R, que puede ser idéntico o diferente, de un hidrógeno, y un radical alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo de C₁-C₄;

➤ un radical (hetero)cíclico aromático o no aromático, saturado o insaturado, condensado o no condensado, que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos idénticos o diferentes, opcionalmente sustituidos;

- p y p', que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;
- 5 • C_{sat} y C'_{sat}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena de alquileo de C₁-C₁₈ opcionalmente cíclica, opcionalmente sustituida, lineal o ramificada.

Otro objeto de la invención es el uso, para teñir fibras queratínicas, en particular el cabello, de al menos un colorante directo catiónico de fórmula (I) como se define anteriormente, combinado preferiblemente con un tratamiento con vapor y/o una plancha para alisar las fibras queratínicas. Otro objeto de la invención es una composición colorante que comprende al menos un colorante de disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) como se define anteriormente, y un compuesto de fórmula (I) como se define anteriormente.

El procedimiento de tinción de la invención hace posible en particular teñir fibras queratínicas humanas, tal como el cabello, de una manera uniforme, persistente, e inodora, a la vez que proporciona cuidado a dichas fibras. Además, la tinción y el cuidado proporcionados a las fibras queratínicas son duraderos. Además, las fibras queratínicas están protegidas frente a tratamientos térmicos a una temperatura mayor o igual a 80°C, proporcionados, por ejemplo, usando vapor, en particular que se origina a partir de una plancha de vapor.

En particular, la combinación del calor de la plancha alisadora, combinado con la aplicación de un derivado catiónico de disulfuro que porta una cadena grasa en disolución en un medio hidrófilo o hidrófobo, da a la fibra una coloración uniforme y un cuidado duradero persistente, al mismo tiempo que respeta la integridad de la fibra (sensación suave, aspecto brillante sedoso, desenmarañamiento fácil cuando está seca y en un medio húmedo, manejabilidad mejorada). Las coloraciones obtenidas son así estéticas, muy vívidas y muy sólidas con respecto a factores atacantes habituales tales como luz solar, transpiración, sebo y otros tratamientos capilares tal como aplicación sucesiva de champú, mientras que al mismo tiempo respetan las fibras queratínicas. La intensidad obtenida es particularmente notable. Lo mismo es cierto para la uniformidad del color y del cuidado dado a las fibras queratínicas, siendo esto incluso después del tratamiento térmico dado a las fibras queratínicas.

Para los fines de la presente invención, y excepto que se indique de otro modo:

▪ un "colorante directo catiónico que porta una función disulfuro" es un colorante directo que comprende uno o más cromóforos catiónicos que absorben luz en el espectro visible, y que comprende un enlace de disulfuro: -S-S- entre dos átomos de carbono y que está enlazado indirectamente al o a los cromóforos del colorante, es decir, entre los cromóforos y la función -S-S- hay al menos un grupo metileno;

▪ un "colorante directo que porta una función tiol protegido" es un colorante directo que comprende un cromóforo, que comprende una función de tiol protegido -SY en el que Y es un grupo protector conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo los descritos en las publicaciones "Protective Groups in Organic Synthesis", T.W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, p. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, capítulo 5; y Ullmann's Encyclopedia, "Peptide Synthesis", p. 4-5, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a19 157; entendiéndose que dicha función tiol protegido está enlazada indirectamente al cromóforo del colorante, es decir, entre el cromóforo y la función -SY hay al menos un grupo metileno;

▪ un "colorante directo que porta una función tiol" es un colorante directo que comprende un cromóforo, y que comprende una función tiol -SY' en la que Y' es i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalino-térreo; iv) un grupo amonio: N⁺R^αR^βR^γR^δ, o un grupo fosfonio: P⁺R^αR^βR^γR^δ, en los que R^α, R^β, R^γ y R^δ, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), preferentemente comprenden una función tiol -SH, entendiéndose que dicha función tiol está enlazada indirectamente al cromóforo del colorante, es decir, entre el cromóforo y la función -SY' hay al menos un grupo metileno;

▪ un "cromóforo" es un radical derivado de un colorante, es decir, un radical derivado de una molécula que absorbe luz en el rango visible de la radiación que es visual y fisiológicamente perceptible por los expertos en la técnica, es decir, a una longitud de onda de absorción λ_{abs} de entre 400 y 800 nm inclusive;

▪ un "cromóforo" se dice que es "catiónico" si comprende al menos un grupo arilo o heteroarilo catiónico como se define más abajo;

▪ los colorantes según la invención contienen uno o más cromóforos, y estos colorantes son capaces de absorber luz a una longitud de onda λ_{abs} particularmente de entre 400 y 700 nm inclusive;

▪ 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 estructuras químicas

diferentes: por ejemplo, los cromóforos se pueden escoger de la familia de azocolorantes, pero difieren en la estructura química de los radicales que los constituyen o en la posición respectiva de estos radicales;

- 5
 - una “cadena de alquileo” representa una cadena divalente de C₁-C₂₀, particularmente C₁-C₆, y más particularmente C₁-C₂, cuando la cadena es lineal; opcionalmente sustituida con uno o más grupos idénticos o diferentes escogidos de hidroxilo, alcoxi(C₁-C₂), (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), (di)(alquil)(C₁-C₂)amino, R^a-Z^a-C(Z^b)-, y R^a-Z^a-S(O)_t-, representando Z^a, Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo NR^a, representando R^a un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, o como alternativa, está ausente si otra parte de la molécula es catiónica, y representando R^a un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y t es igual a 1 o 2;
- 10
 - una “cadena hidrocarbonada divalente de C₁-C₃₀ saturada o insaturada, opcionalmente sustituida” representa una cadena hidrocarbonada, que es en particular una cadena hidrocarbonada de C₁-C₈, que comprende opcionalmente uno o más dobles enlaces π conjugados o no conjugados, estando la cadena hidrocarbonada en particular saturada; dicha cadena está opcionalmente sustituida con uno o más grupos idénticos o diferentes escogidos de hidroxilo, alcoxi(C₁-C₂), (poli)hidroxialcoxi(C₂-C₄), (di)(alquil)(C₁-C₂)amino R^a-Z^a-C(Z^b)-, y R^a-Z^a-S(O)_t-, representando Z^a, Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo NR^a, representando R^a un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, o como alternativa, está ausente si otra parte de la molécula es catiónica, y representando R^a un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y t es igual a 1 o 2;
- 15
 - 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:
 - 20
 - un radical alquilo de C₁-C₁₆, y preferiblemente C₁-C₈, opcionalmente sustituido con uno o más radicales escogidos de hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo de C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, o formando los dos radicales posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros, y preferiblemente de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
 - 25
 - un átomo de halógeno;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi de C₁-C₂;
 - 30
 - un radical (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄;
 - un radical amino;
 - 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;
 - 35
 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo de C₁-C₆ idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos:
 - 40
 - i) un grupo hidroxilo,
 - ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, formando dichos radicales alquilo posiblemente, 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,
 - iii) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R'''-, M⁻ para el cual R', R'' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄; y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del haluro correspondiente;
 - 45
 - 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 porta 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 porta 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 porta 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 porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo,

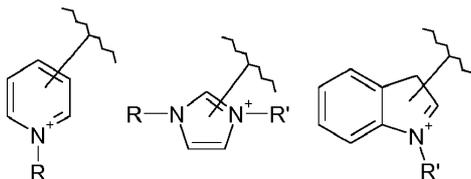
- 5
- un radical carboxilo en la forma ácida o salificada (preferiblemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
 - un grupo ciano;
 - un grupo nitro o nitroso;
 - un grupo polihaloalquilo, preferentemente el grupo trifluorometilo;
- 10 la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituida con al menos un sustituyente escogido de los siguientes grupos:
- hidroxilo;
 - alcoxi de C₁-C₄ o (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄;
 - alquilo de C₁-C₄;
- 15
- alquilcarbonilamino (R-C(O)-NR'-), en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄ que porta 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, que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando dichos radicales posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado
- 20 o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos algún otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- 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 que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente
- 25 sustituido, que comprende opcionalmente al menos algún otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- alcóxicarbonilo (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 que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando dicho radical alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están
- 30 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;
- un radical cíclico o heterocíclico, o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, que también puede estar sustituido con uno o más grupos oxo;
- 35
- una cadena hidrocarbonada está insaturada cuando comprende uno o más dobles enlaces y/o uno o más triples enlaces;
 - un radical "arilo" representa un grupo a base de carbonos monocíclico o policíclico condensado o no condensado que contiene de 6 a 22 átomos de carbono, al menos uno de cuyos anillos es aromático; preferentemente, el radical arilo es fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- 40
- un "radical heteroarilo" representa un grupo monocíclico o policíclico condensado o no condensado, de 5 a 22 miembros, opcionalmente catiónico, que comprende de 1 a 6 heteroátomos escogidos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, al menos uno de cuyos anillos 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,
- 45
- fenoxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantilo, y sales de amonio de los mismos;
 - un "radical cíclico" es un radical cicloalquílico 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 monocíclico o policíclico de 5 a 22 miembros, condensado o no condensado, que puede contener una o dos insaturaciones, y que comprende de 1 a 6 heteroátomos escogidos de átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio;

▪ un “radical heterocicloalquilo” es un radical heterocíclico saturado;

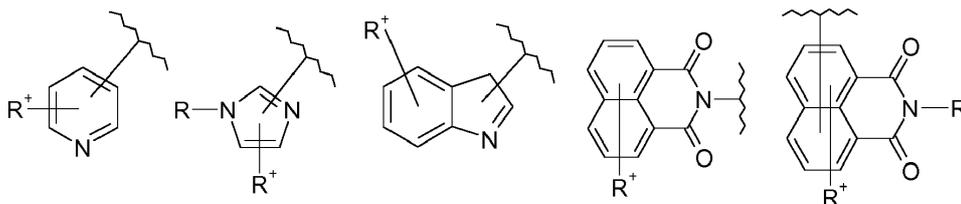
5 ▪ un “radical heteroarilo catiónico” es un grupo heteroarilo como se define anteriormente, que comprende un grupo catiónico endocíclico o exocíclico,

◦ cuando la carga es endocíclica, se incluye en la deslocalización electrónica vía el efecto mesomérico; por ejemplo, es un grupo piridinio, imidazolio o indolinio:



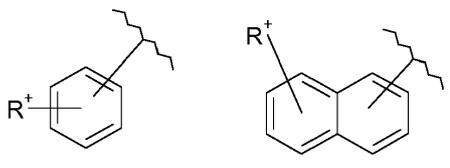
10 siendo R y R' un sustituyente de heteroarilo como se define anteriormente, y particularmente un grupo (hidroxi)alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;

◦ cuando la carga es exocíclica, no se incluye en la deslocalización electrónica vía el efecto mesomérico; por ejemplo, es un sustituyente de amonio o fosfonio R⁺, tal como trimetilamonio, que está fuera del heteroarilo, tal como piridilo, indolilo, imidazolilo o naftalimidilo, en cuestión:



15 siendo R un sustituyente de heteroarilo como se define anteriormente, y R⁺ es un grupo amonio R_aR_bR_cN⁺-, fosfonio R_aR_bR_cP⁺- o amonio R_aR_bR_cN⁺-alquil(C₁-C₆)amino, representando R_a, R_b y R_c, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;

20 ▪ un “arilo catiónico que porta una carga exocíclica” pretende significar un anillo arílico cuyo grupo catiónico está fuera de dicho anillo; en particular, es un sustituyente de amonio o fosfonio R⁺, tal como trimetilamonio, fuera del arilo tal como fenilo o naftilo:



25 ▪ un “radical alquilo” es un radical hidrocarbonado de C₁-C₂₀ y preferiblemente un radical C₁-C₈, lineal o ramificado;

▪ un “radical alquenileno” es un radical alquilo como se define anteriormente, que puede contener de 1 a 4 dobles enlaces -C=C-, conjugados o no conjugados; el grupo alquenileno contiene particularmente 1 o 2 insaturaciones;

30 ▪ la expresión “opcionalmente sustituido” aplicada al radical alquilo implica que dicho radical alquilo 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 dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno que los porta, 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 imidazolio opcionalmente sustituido con un grupo alquilo de C₁-C₄, y M representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del haluro correspondiente;

35

- un “radical alcoxi” es un radical alquil-oxi para el que el radical alquilo es un radical hidrocarbonado de C₁-C₁₆, y preferentemente C₁-C₈, lineal o ramificado;
- cuando el grupo alcoxi está opcionalmente sustituido, esto implica que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido como se define aquí anteriormente;

5 ▪ la expresión “al menos un” pretende significar “uno o más”.

1.1. Colorantes directos que portan una función disulfuro o tiol de la invención:

El o los colorantes directos que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, usados en la invención, tienen la fórmula (I) como se define anteriormente.

10 Un modo particular de la invención se refiere a los colorantes que portan una función disulfuro de fórmula (I) como se define anteriormente, es decir, para la que U representa el siguiente radical a) $-S-C'_{\text{sat}}-(X')_p-A'$; preferentemente, el o los colorantes de disulfuro de la invención son simétricos, es decir, comprenden un eje de simetría C₂, en otras palabras, A = A', C_{sat} = C'_{sat}, X = X' y p = p'.

Otro modo particular de la invención se refiere a los colorantes de fórmula (I) que portan una función tiol como se define anteriormente, es decir, U representa el radical b) Y.

15 1.1.1. Y:

Según una realización particular de la invención, el colorante directo catiónico de fórmula (I) es un colorante de tiol, es decir Y representa i) un átomo de hidrógeno.

20 Según otra realización particular de la invención, en la fórmula (I) mencionada anteriormente, Y es un grupo protector conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo los descritos en las publicaciones “Protective Groups in Organic Synthesis”, T. W. Greene, publicada por John Wiley & Sons, NY, 1981, p. 193-217; “Protecting Groups”, P. Kocienski, Thieme, 3ª edición, 2005, capítulo 5, y Ullmann's Encyclopedia, “Peptide Synthesis”, p. 4-5, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a19 157.

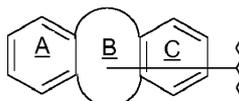
En particular, Y representa un grupo protector de la función tiol escogido de los siguientes radicales:

- alquil(C₁-C₄)carbonilo;
 - 25 ▪ alquil(C₁-C₄)tiocarbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)tiocarbonilo;
 - alquil(C₁-C₄)tioticarbonilo;
 - (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo;
 - 30 ▪ (di)(alquil)(C₁-C₄)aminotiocarbonilo;
 - arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
 - 35 ▪ (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
 - carboxilo;
 - SO₃⁻; M⁺ representando M⁺ un metal alcalino tal como sodio o potasio, o como alternativa, un contraión del cromóforo catiónico A y M⁺ están ausentes;
 - arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo, dibenzosuberilo o 1,3,5-cicloheptatrienilo;
 - 40 ▪ heteroarilo opcionalmente sustituido; en particular, que incluye los siguientes radicales heteroarílicos catiónicos o no catiónicos que comprenden de 1 a 4 heteroátomos, escogidos de i), ii) y iii):
- i) radicales monocíclicos de 5, 6 o 7 miembros, tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo,

1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolio, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolio, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolio, pirilio, tiopiridilo, piridinio, pirimidinilo, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinilo, piridazinio, triazinilo, triazinio, tetrazinilo, tetrazinio, azepina, azepinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo, imidazolio;

5 ii) radicales bicíclicos de 8 a 11 miembros tales como indolilo, indolinio, bencimidazolilo, bencimidazolio, benzoxazolilo, benzoxazolio, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolio, piridoimidazolilo, piridoimidazolio, tienocicloheptadienilo, estando estos grupos monocíclicos o bicíclicos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₄), por ejemplo metilo, o polihaloalquilo (C₁-C₄), por ejemplo trifluorometilo;

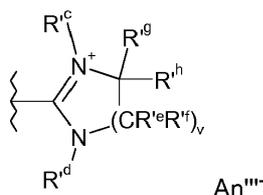
10 iii) el siguiente radical ABC tricíclico:



en el que los dos anillos A y C comprenden opcionalmente un heteroátomo, y el anillo B es un anillo de 5, 6 o 7 miembros, particularmente un anillo de 6 miembros, y contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo piperidilo o piranilo;

15 ▪ heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, opcionalmente catiónico, representando el grupo heterocicloalquilo en particular un grupo monocíclico de 5, 6 o 7 miembros, saturado o parcialmente saturado, que comprende de 1 a 4 heteroátomos escogidos de oxígeno, azufre y nitrógeno, tal como di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropiranilo, di/tetra/hexahidrotiopiranilo, dihidropiridilo, piperazinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroazepinilo, di/tetrahidropirimidinilo, estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₄), oxo o tioxo; o el heterociclo representa el siguiente grupo:

20



en la que R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), o como alternativa, dos grupos R^g con R^h, y/o R^e con R^f, forman un grupo oxo o tioxo, o como alternativa, R^g con R^e forman juntos un cicloalquilo; y v representa un número entero entre 1 y 3 inclusive;

25

preferentemente, R^c a R^h representan un átomo de hidrógeno; y An''' representa un contraión;

▪ -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f; An''' representando R^c, R^d, R^e y R^f, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); preferentemente, R^c a R^f representan un átomo de hidrógeno y An''' representa un contraión;

▪ -C(NR^cR^d)=NR^e; con R^c, R^d y R^e como se definen anteriormente;

30 ▪ (di)arilalquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido, tal como 9-antraceniometilo, fenilmetilo o difenilmetilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos, escogidos en particular de alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) tal como metoxi, hidroxilo, alquilcarbonilo o (di)(alquil)(C₁-C₄)amino tal como dimetilamino;

35 ▪ (di)heteroarilalquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido, siendo el grupo heteroarilo en particular un radical monocíclico catiónico o no católico, de 5 o 6 miembros, que comprende de 1 a 4 heteroátomos escogidos de nitrógeno, oxígeno y azufre, tal como los grupos pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, N-óxido de piridilo, tal como N-óxido de 4-piridilo o 2-piridilo, pirilio, piridinio o triazinilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos tal como alquilo, particularmente metilo; ventajosamente, el (di)heteroarilalquilo (C₁-C₄) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;

40 ▪ CR¹R²R³, representando R¹, R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo escogido de:

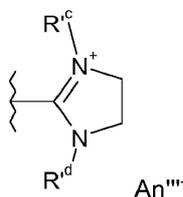
- alquilo (C₁-C₄);
- alcoxi (C₁-C₄);
- arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos, por ejemplo alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) o hidroxilo;

- heteroarilo opcionalmente sustituido, tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo o piridilo, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo (C₁-C₄);
 - P(Z¹)R¹R²R³, representando R¹ y R², que pueden ser idénticos o diferentes, un grupo hidroxilo, alcoxi o alquilo (C₁-C₄), representando R³ un grupo hidroxilo o alcoxi (C₁-C₄), y representando Z¹ un átomo de oxígeno o de azufre;
- 5
- un anillo estéricamente impedido; y
 - alcoxilalquilo opcionalmente sustituido, tal como metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) e isobutoximetilo.

Según una realización particular, los colorantes de tiol protegido de fórmula (I) comprenden un grupo Y escogido de i) heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros, aromático, catiónico, que comprende de 1 a 4 heteroátomos escogidos de oxígeno, azufre y nitrógeno, tales como oxazolio, isoxazolio, tiazolio, isotiazolio, 1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolio, 1,2,4-oxazolio, 1,2,4-tiadiazolio, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinio, triazinio, tetrazinio, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolio; ii) heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros, catiónico, tal como indolinio, bencimidazolio, benzoxazolio, benzotiazolio, estando estos grupos heteroarilo monocíclicos o bicíclicos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo, por ejemplo metilo, o polihaloalquilo (C₁-C₄) tal como trifluorometilo; iii) o el siguiente heterociclo:

10

15



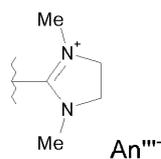
en el que R^c y R^d, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); preferentemente, R^c a R^d representan un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo; y An''' representa un contraión.

En particular, Y representa un grupo escogido de oxazolio, isoxazolio, tiazolio, isotiazolio, 1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolio, 1,2,4-oxazolio, 1,2,4-tiadiazolio, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio y imidazolio, bencimidazolio, benzoxazolio, benzotiazolio, estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), en particular metilo.

20

En particular, Y representa un grupo protector tal como:

- alquil(C₁-C₄)carbonilo, por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;
 - arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
 - (alquil)(C₁-C₄) arilaminocarbonilo;
 - arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo;
 - heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros tal como imidazolilo o piridilo;
 - heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros catiónico, tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolio; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;
 - heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros catiónico, tal como bencimidazolio o benzoxazolio; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;
 - heterociclo catiónico de fórmula a continuación:
- 25
- 30
- 35



- -C(NH₂)=N⁺H₂; An^{m-}; siendo An^{m-} un contraión aniónico como se define anteriormente;
- -C(NH₂)=NH;
- SO₃⁻, M⁺ representando M⁺ un metal alcalino tal como sodio o potasio.

5 1.1.2. C_{sat} y C'_{sat}:

Como se indicó previamente, en la fórmula (I), C_{sat} y C'_{sat}, independientemente entre sí, representan una cadena alquilénica de C₁-C₁₈ lineal o ramificada, opcionalmente sustituida, opcionalmente cíclica.

Los sustituyentes que se pueden mencionar incluyen grupos amino, grupos alquil(C₁-C₄)amino, grupos dialquil(C₁-C₄)amino, o el grupo R^a-Z^a-C(Z^b)- (en el que Z^a, Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR^{a'}, y R^a representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄, y R^{a'} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄) presente preferiblemente en el carbono en la posición beta o gamma con respecto a los átomos de azufre.

Preferiblemente, en el caso de la fórmula (I), C_{sat} y C'_{sat} representan una cadena -(CH₂)_k-, siendo k un número entero entre 1 y 8 inclusive.

15 1.1.3. X y X':

Según una realización particular de la invención, en la fórmula (I) mencionada anteriormente, cuando p y p' son iguales a 1, X y X', que pueden ser idénticos o diferentes, representan la siguiente secuencia: -(T)_t-(Z)_z-(T')_{t'}-, estando dicha secuencia unida simétricamente en la fórmula (I) como sigue: -C_{sat} (o C'_{sat})-(T)_t-(Z)_z-(A o A')

en la que:

T y T', que pueden ser idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o combinaciones de los mismos, escogidos de: -O-; -S-; -N(R)-; -N⁺(R)(R^o)-; -S(O)₂-; -S(O)-; -C(O)-; representando R, R^o, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, un radical hidroxialquilo de C₁-C₄ o un radical arilalquilo (C₁-C₄); y un radical heterocicloalquilo o heteroarilo preferentemente monocíclico, catiónico o no catiónico, que contiene preferentemente dos heteroátomos (más preferentemente dos átomos de nitrógeno) y que tiene preferentemente 5 a 7 miembros, más preferentemente imidazolio;

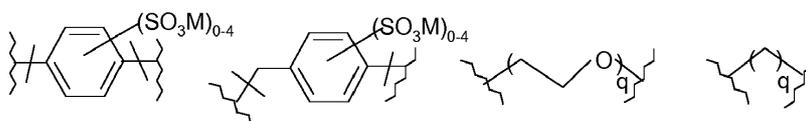
los índices t y t', que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;

• Z representa:

- -(CH₂)_m-, siendo m un número entero entre 1 y 8;
- -(CH₂CH₂O)_q- o -(OCH₂CH₂)_q-, en el que q es un número entero entre 1 y 5 inclusive;
- un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo, en el que el radical alquilo tiene C₁-C₄, y el radical arilo tiene preferiblemente C₆, estando opcionalmente sustituido con al menos un grupo SO₃M, representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo de C₁-C₁₈ lineales o ramificados, idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos un hidroxilo;

• z es 0 o 1.

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



en las que M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo de C₁-C₁₀ idénticos o diferentes, lineales o ramificados, que portan opcionalmente al

menos un hidroxilo; 0-4 representa un número entero entre 0 y 4 inclusive, y q representa un número entero entre 1 y 6.

1.1.4. A y A':

5 Los radicales A y A' de fórmula (I) representan un cromóforo catiónico, entendiéndose que al menos uno de los dos cromóforos porta preferiblemente al menos un grupo amonio que porta una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, preferiblemente lineal, saturada o insaturada, preferiblemente saturada; más preferentemente, los dos radicales A y A' portan cada uno un grupo amonio que porta una cadena alifática de C₁₀-C₃₀.

10 En particular, A y/o A' portan un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, o un grupo alqueno (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado; y R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo (C₁-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alqueno (C₂-C₃₀) lineal o ramificado, preferiblemente un grupo alquilo (C₁-C₆).

Según una realización preferida de la invención, los colorantes (I) según la invención son disulfuros, y comprenden cromóforos catiónicos idénticos A y A'.

Más particularmente, los colorantes de fórmula (I) según la invención son disulfuros y son simétricos, es decir, contienen un eje de simetría C₂, es decir, la fórmula (I) es tal que:

15 $A-(X)_p-C_{sat}-S-S-C'_{sat}(X')_p-A'$, con $A = A'$, $X = X'$, $p = p'$, $C_{sat} = C'_{sat}$.

20 Como cromóforos catiónicos que son útiles en la presente invención, se puede hacer mención de los derivados de los siguientes colorantes: acridinas; acridonas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azos, hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinos; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bis-isoindolinas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas tales como azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, tetraazacarbocianinas o (poli)metinos; diazinas; dicetopirrolopirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiазinas; flavonoides tales como flavantronas y flavonas; fluoríndinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudo-indigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolinas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; naftoquinonas; nitro, en particular nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perinonas; perilenos; fenazinas; fenoxazina; fenotiazinas; ftalocianina; polienos/carotenoides; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazonas; pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolinas; quinoftalonas; esquaranos; tetrazolios; tiazinas, tioíndigo; tiopironinas; triarilmetanos, o xantenos. Preferentemente, los cromóforos se escogen de cromóforos de tipo poli(azo), hidrazono y azometino, más particularmente de cromóforos de tipo azo.

30 Entre los cromóforos de tipo azo catiónicos, se puede hacer mención particularmente de los derivados de los colorantes catiónicos descritos en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Dyes, Azo", J. Wiley & Sons, actualizado el 19/04/2010.

Entre los cromóforos de tipo azo catiónicos A y/o A' que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención de radicales derivados de azocolorantes catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO95/01772 y EP-714954.

35 Según una realización preferida de la invención, el cromóforo coloreado A y/o A' se escoge de cromóforos catiónicos, preferentemente los derivados de colorantes conocidos como "colorantes básicos". Entre los cromóforos de tipo azo, se puede hacer mención de los descritos en el Colour Index International 3ª edición, y en particular los compuestos de tipo Arianor: Rojo Básico 22; Rojo Básico 76; Amarillo Básico 57; Marrón Básico 16; Marrón Básico 17.

40 Entre los cromóforos de quinona catiónicos A y/o A', los mencionados en el Colour Index International mencionado anteriormente son adecuados para uso, y entre esos, se puede hacer mención, entre otros, de los radicales derivados de los siguientes colorantes: Azul Básico 22; Azul Básico 99. Entre los cromóforos de azina catiónicos A y/o A', los enumerados en el Colour Index International son adecuados para uso, y por ejemplo los radicales derivados de los siguientes colorantes: Azul Básico 17; Rojo Básico 2.

45 Entre los cromóforos de triarilmetano catiónicos A y/o A' que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención, además de los enumerados en el Colour Index, de los radicales derivados de los siguientes colorantes: Verde Básico 1; Violeta Básico 3; Violeta Básico 14; Azul Básico 7; Azul Básico 26.

50 También se puede hacer mención de los cromóforos catiónicos derivados de los colorantes descritos en los documentos US 5888252, EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714954. También se puede hacer mención de los enumerados en la enciclopedia "The Chemistry of Synthetic Dyes" de K. Venkataraman, 1952, Academic Press, vol. 1 a 7, en el "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", en el capítulo "Dyes and Dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, y en diversos capítulos de "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 7ª edición, Wiley and Sons.

Preferiblemente, los cromóforos catiónicos A y/o A' se escogen de los derivados de colorantes de tipo azo e hidrazono.

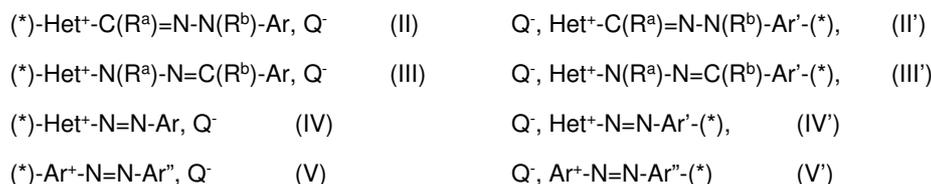
Según una realización particular, los radicales catiónicos A y/o A' en la fórmula (I) comprenden al menos un cromóforo de tipo azo catiónico derivado de un colorante descrito en los documentos EP 850636, FR 2788433, EP 920856, WO 99/48465, FR 2757385, EP 850637, EP 918053, WO 97/44004, FR 2570946, FR 2285851, DE 2538363, FR 2189006, FR 1560664, FR 1540423, FR 1567219, FR 1516943, FR 1221122, DE 4220388, DE 4137005, WO 01/66646, US 5708151, WO 95/01772, WO 515144, GB 1195386, US 3524842, US 5879413, EP 1062940, EP 1133976, GB 738585, DE 2527638, FR 2275462, GB 1974-27645, Acta Histochem, 61(1), 48-52 (1978); Tsitologiya, 10(3), 403-5 (1968); Zh. Obshch. Khim., 40(1), 195-202 (1970); Ann. Chim. (Rome), 65(5-6), 305-14 (1975); Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei), 45(1), 209-211 (1998); Rev. Roum. Chim., 33(4), 377-83 (1988); Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7; Chim. Ind. (Milan), 56(9), 600-3 (1974); Khim. Tekhnol., 22(5), 548-53 (1979); Ger. Monatsh. Chem., 106(3), 643-8 (1975); MRL Bull. Res. Dev., 6(2), 21-7 (1992); Lihua Jianyan, Huaxue Fence, 29(4), 233-4 (1993); Dyes Pigm., 19(1), 69-79 (1992); Dyes Pigm., 11(3), 163-72 (1989).

Además de la presencia de al menos uno de los dos cromóforos de un grupo de amonio que porta una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada, como se define anteriormente, según una variante ventajosa, A y/o A' de fórmula (I) contienen al menos un radical catiónico portado por o incluido en al menos uno de los cromóforos. Preferiblemente, dicho radical catiónico es un amonio cuaternario; más preferentemente, la carga catiónica es endocíclica.

Estos radicales catiónicos son, por ejemplo, un radical catiónico:

- que porta una carga de (di/tri)alquil(C₁-C₈)amonio exocíclica, o
- que porta una carga endocíclica, tal como los siguientes grupos heteroarílicos catiónicos: acridinio, bencimidazolio, benzobistriazolío, benzopirazolío, benzopiridazínio, benzoquinolío, benzotiazolío, benzotriazolío, benzoxazolío, biperidínio, bis-tetrazolío, dihidrotiazolío, imidazopiridínio, imidazolío, indolío, isoquinolío, naftoimidazolío, naftoxazolío, naftopirazolío, oxadiazolío, oxazolío, oxazolopiridínio, oxonio, fenazínio, fenoxazolío, pirazínio, pirazolío, pirazoiltriazolío, piridínio, piridinoimidazolío, pirrolío, pirilío, quinolío, tetrazolío, tiadiazolío, tiazolío, tiazolopiridínio, tiazoilimidazolío, tiopirilío, triazolío o xantilío.

Se puede hacer mención de los cromóforos catiónicos de tipo hidrazono de fórmulas (II) y (III'), y los cromóforos catiónicos de tipo azo (IV), (IV'), (V) y (V') a continuación:



fórmulas (II) a (V')

- representando Het⁺ un radical heteroarilo catiónico, que porta preferentemente una carga catiónica endocíclica, tal como imidazolío, indolío o piridínio, opcionalmente sustituido, preferentemente con al menos un grupo alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;
- representando Ar⁺ un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que porta una carga catiónica exocíclica, preferentemente amonio, particularmente trialquil(C₁-C₈)amonio tal como trimetilamonio;
- Ar representa un grupo arilo, en particular fenilo, que está opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos dadores de electrones tales como i) alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, iii) (di)(alquil)(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido en el o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) arilalquil(C₁-C₈)amino, v) N-alquil(C₁-C₈)-N-arilalquil(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido, o, como alternativa, Ar representa un grupo julolidina;
- Ar' es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido, tal como fenileno, particularmente para-fenileno, o naftaleno, que están opcionalmente sustituidos, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo o alcoxi (C₁-C₈);
- Ar'' es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo o pirazolilo, que están opcionalmente sustituidos, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo, (di)(alquil)(C₁-C₈)amino, alcoxi (C₁-C₈) o fenilo;
- R^a y R^b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈), que está opcionalmente sustituido, preferentemente con un grupo hidroxilo;

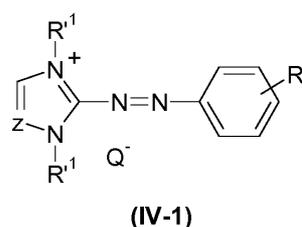
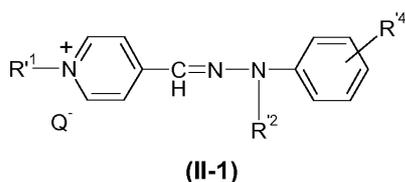
o también, el sustituyente R^a con un sustituyente de Het⁺, y/o R^b con un sustituyente de Ar, forman, junto con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo;

particularmente, R^a y R^b representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), que está opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;

- Q⁻ representa un contraión aniónico orgánico o mineral tal como un haluro o un alquilsulfato;
- (*) representa la parte del cromóforo unida al resto de la molécula de fórmula (I);

- 5 - entendiéndose que al menos uno de los grupos Het⁺, Ar⁺, Ar y Ar' porta al menos una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada; preferiblemente, un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alquenilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado.

10 En particular, se puede hacer mención de los cromóforos de tipo azo o de tipo hidrazono que portan una carga catiónica endocíclica de fórmulas (II) a (IV') como se define anteriormente. Más particularmente, aquellos de fórmulas (II) a (IV') derivados de los colorantes descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714954. Preferentemente, los siguientes cromóforos:



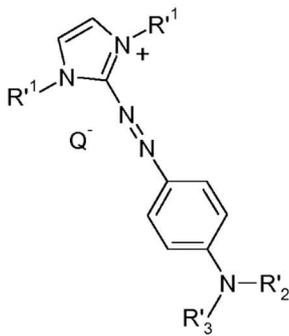
fórmulas (III-1) y (IV-1) en las que:

- 15 - R¹ y R², que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C₁-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alquenilo (C₂-C₃₀) lineal o ramificado;
- R_a representa un grupo amino NR'₂R'₃, representando R'₂ y R'₃, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₃₀) lineal o ramificado o alquenilo (C₂-C₃₀) lineal o ramificado; y
- 20 - R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo dador de electrones, tal como alquilo (C₁-C₃₀) opcionalmente sustituido, alcoxi (C₁-C₃₀) opcionalmente sustituido, o (di)alquil(C₁-C₃₀)amino opcionalmente sustituido en el o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo;
- Z representa un grupo CH o un átomo de nitrógeno, preferentemente CH,
- Q⁻ es como se define anteriormente, particularmente un haluro, tal como cloruro, o un alquilsulfato, tal como metilsulfato o mesitilo;

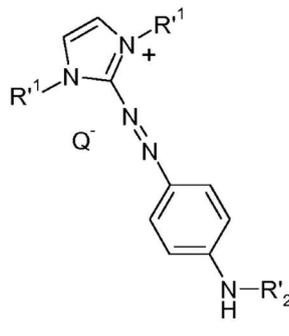
entendiéndose que:

- 25 - el cromóforo (II-1) o (IV-1) está unido al resto de la molécula de fórmula (I) mediante R², R¹, R⁴ o R_a, en cuyo caso uno de los átomos de hidrógeno de R², R¹ o R⁴ está sustituido por X o X' si p = 1 o p' = 1, o también por C_{sat} o C_{sat}' si p = 0 o p' = 0, y
- 30 - al menos uno de los grupos R¹, R², R³, R⁴ y R_a porta al menos una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada; preferiblemente, R¹ representa un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alquenilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado.

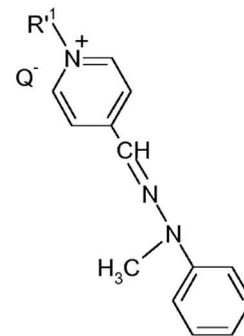
Particularmente, los cromóforos (II-1) y (IV-1) derivan de Rojo Básico 51, Amarillo Básico 87 y Naranja Básico 31, o derivados de los mismos:



Rojo básico 51



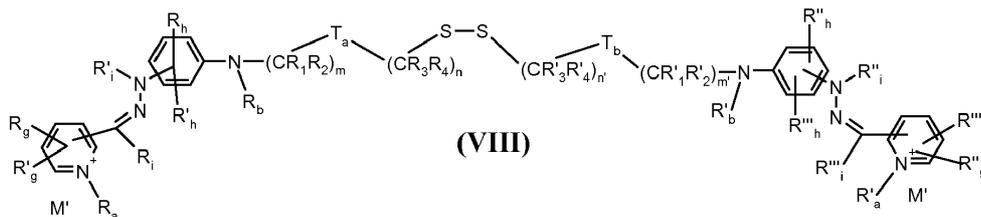
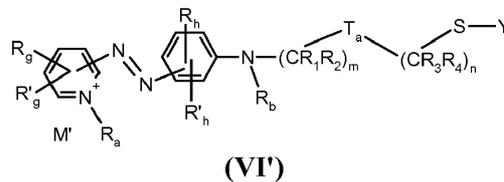
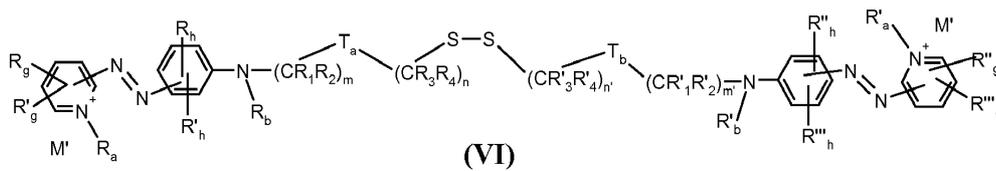
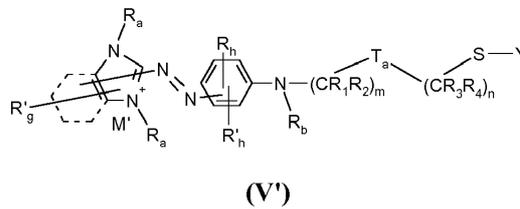
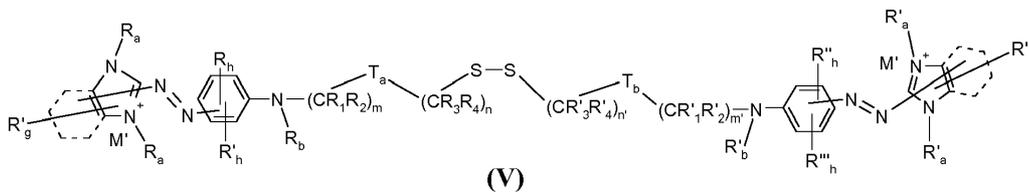
Naranja básico 31

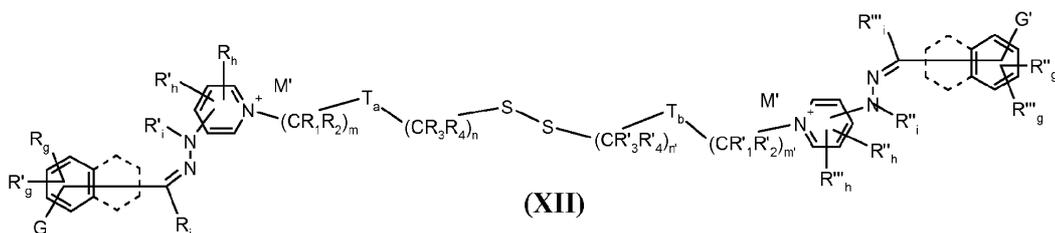
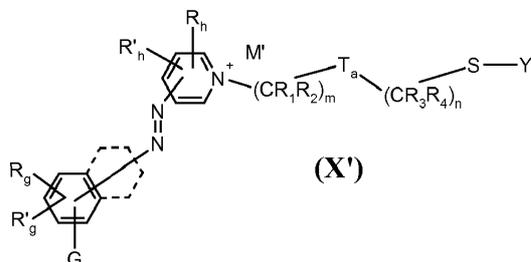
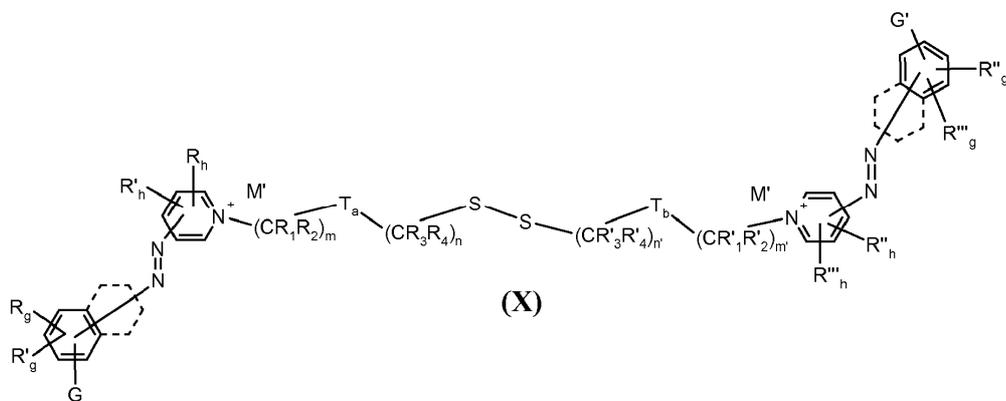
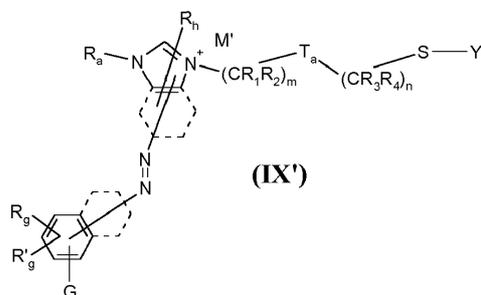
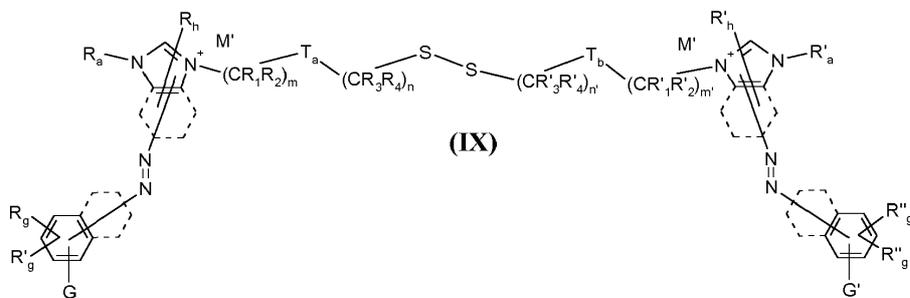
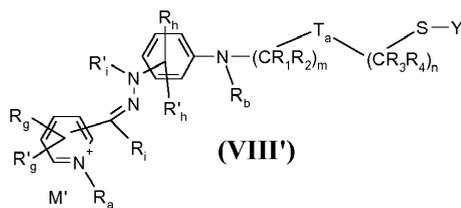


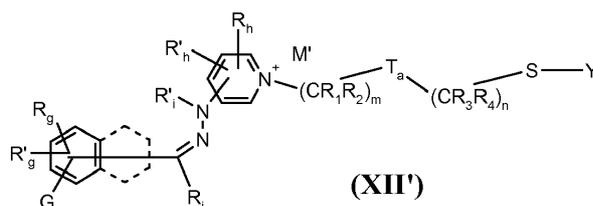
Amarillo básico 87

- siendo Q' un contraión aniónico como se define anteriormente, particularmente un haluro, tal como cloruro, o un alquilsulfato tal como metilsulfato o mesitilo,
 - representando R¹ un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alquenoilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado,
- 5 preferiblemente un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal.

Como ejemplos de colorantes de la invención, se puede hacer mención de los colorantes de disulfuro escogidos de las fórmulas (V) a (XII) y los colorantes de tiol o tiol protegido escogidos de las fórmulas (V') a (XII') a continuación:







fórmulas (V) a (XII) y (V') a (XII') en las que:

- 5 • G y G', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o i) un grupo -NR_cR_d o -NR'_cR'_d; ii) alcoxi de C₁-C₆ opcionalmente sustituido, preferentemente no sustituido; o iii) un grupo alcoxi (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alquenilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado;
- 10 • R_a y R'_a, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo arilalquilo (C₁-C₄) o un grupo alquilo de C₁-C₆ opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o amino, un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, o un grupo alquenilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado; preferentemente, R_a y R'_a representan un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado;
- 15 • R_b y R'_b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C₁-C₄), o un grupo alquilo de C₁-C₆ opcionalmente sustituido;
- 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), un grupo alquilo de C₁-C₆ opcionalmente sustituido o un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, o un grupo alquenilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado; R_c, R'_c, R_d y R'_d representan preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ opcionalmente sustituido o un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado;
- 20 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;
- 25 • 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), alquilcarbonilo, alcocarbonilo 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 idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno; preferentemente, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, y R'''_h representan un átomo de hidrógeno 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 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), alquilcarbonilo, alcocarbonilo 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, 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 idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno; preferentemente, R_g y R'_g; R''_g y R'''_g forman juntos un grupo benzo;
- 35 • 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''_c; R_d y R'_d; R'_d y R''_d forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₆), preferentemente un heterociclo de 5 a 7 miembros que contiene uno o dos heteroátomos escogidos de nitrógeno y oxígeno; más preferentemente, el heterociclo se escoge de grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidinilo y pirrolidinilo;
- 40 • 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;
- 45 • 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-C₄, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C₁-C₄ o dialquilamino C₁-C₄, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno que los porta, 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;

- 5 • T_a, 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 -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^o)-, -C(O)-, representando R, R^o, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, un radical 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^o)-, Q⁻, representando R, R^o, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄; un grupo alquilo de C₁-C₆ opcionalmente sustituido o un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, y representando Q⁻ un contraión aniónico; más preferentemente, T_a y T_b representan un enlace σ o -C(O)-N(R)- o -N(R)-C(O)-; iii) o un radical heterocicloalquílico o heteroarílico catiónico o no catiónico, preferentemente monocíclico, preferentemente idéntico, que contiene preferentemente dos heteroátomos (más preferentemente dos átomos de nitrógeno), y que comprende preferentemente de 5 a 7 miembros anulares, tal como imidazolio;

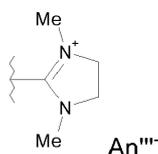
- 15 •  representa un grupo arilo o heteroarilo condensado al anillo de imidazolio o de fenilo; o como alternativa, está ausente del anillo de imidazolio o de fenilo; en particular, cuando el anillo está presente, el anillo es un benzo; preferentemente, está ausente del anillo de imidazolio o de fenilo;

- 20 • m, m', n y n', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 6 inclusive, representando m+n 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 es como se define anteriormente; en particular, Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo protector, tal como:

- alquil(C₁-C₄)carbonilo, por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
- 25 ➤ alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- (di)alquil(C₁-C₄)aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
- 30 ➤ arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo;
- heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros, tal como imidazolilo o piridilo;
- heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros, tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolio; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;
- 35 ➤ heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros tal como bencimidazolio o benzoxazolio; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;

- heterociclo catiónico de fórmula a continuación:



- 40 ➤ -C(NH₂)=N⁺H₂; An''''; siendo An'''' un contraión aniónico como se define anteriormente;

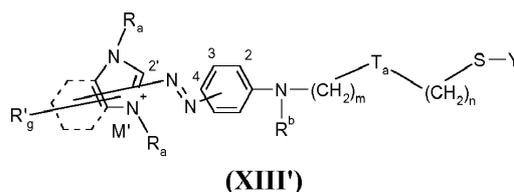
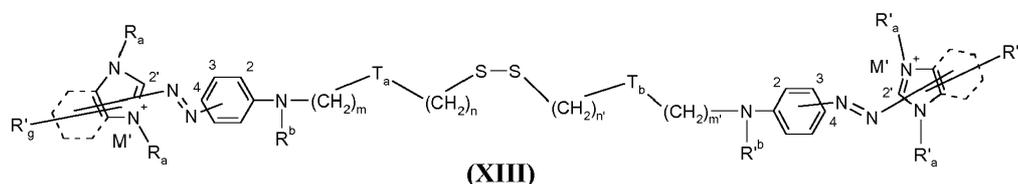
➤ -C(NH₂)=NH;

➤ SO₃⁻, M⁺, representando M⁺ un metal alcalino tal como sodio o potasio; preferentemente, Y representa un átomo de hidrógeno; 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 asegure la neutralidad eléctrica de la molécula;
- entendiéndose que al menos uno de los grupos G, G', R_a, R'_a, R_c, R'_c, R_d y R'_d porta al menos un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, o un grupo alquenoilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, preferiblemente al menos un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, más preferentemente lineal.

10 En particular, los colorantes de fórmula (I) se escogen de colorantes cromóforos de disulfuro, tiol o tiol protegido, de tipo azo, escogidos preferiblemente de las fórmulas (V) y (V'), como se define anteriormente, representando preferiblemente R_a y R'_a, que son idénticos, un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, más preferentemente lineal.

Según un modo preferido de la invención, los colorantes de fórmula (I) se escogen de colorantes de disulfuro, tiol o tiol protegido, escogidos de fórmulas (XIII) a (XIII') a continuación:



- 15 sales de los mismos con ácidos orgánicos o minerales, isómeros ópticos e isómeros geométricos de los mismos, y solvatos tales como hidratos;

fórmulas (XIII) a (XIII') en las que:

- 20 • R_a y R'_a, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, o un grupo alquenoilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado; preferiblemente, R_a y R'_a son idénticos, y representan un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, en particular lineal;
- R_b y R'_b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;
- 25 • R'_g y R''_g, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo halógeno, un grupo amino, alquilamino de C₁-C₄, dialquilamino de C₁-C₄, ciano, carboxi o hidroxilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, alquilcarboniloxi, alcocarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₆; en particular, R'_g y R''_g representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), preferiblemente 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 -O-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^o)-, Q^o y -C(O)-, representando R, R^o, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄; preferentemente, T_a es idéntico a T_b, y representan un enlace covalente σ o un grupo escogido de -N(R)-, -C(O)-N(R)- y -N(R)-C(O)-, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄; más preferentemente, T_a y T_b representan un enlace σ;



- es como se define anteriormente; preferentemente, está ausente del anillo de imidazolio o fenilo;
- 35 • 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 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo protector escogido de:

➤ alquil(C₁-C₄)carbonilo, por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;

➤ arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;

➤ alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;

5 ➤ ariloxycarbonilo;

➤ arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;

➤ (di)alquil(C₁-C₄)aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;

➤ (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;

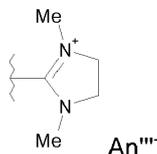
➤ arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo;

10 ➤ heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros, tal como imidazolilo o piridilo;

➤ heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros, tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolilo; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;

15 ➤ heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros, tal como bencimidazolilo o benzoxazolilo; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;

➤ heterociclo catiónico de fórmula a continuación:



➤ -C(NH₂)=N⁺H₂; An'''; siendo An''' un contraión aniónico como se define anteriormente;

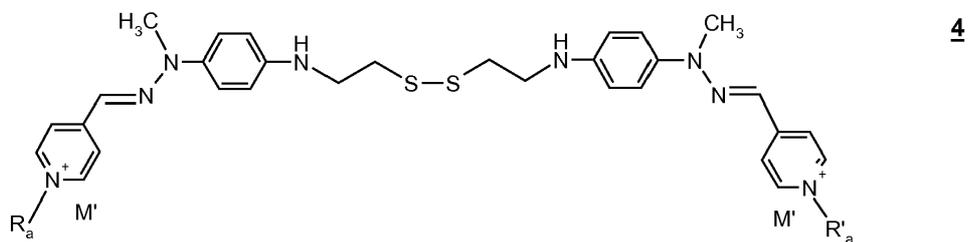
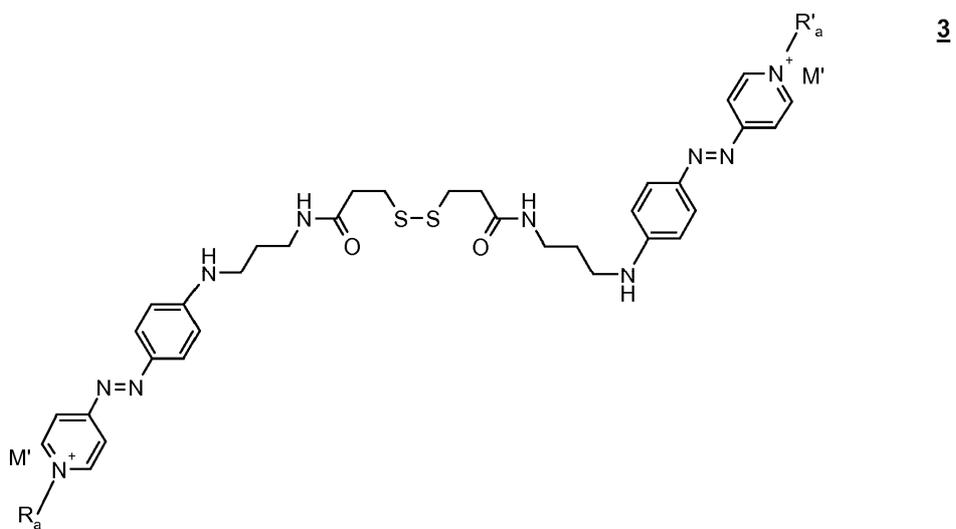
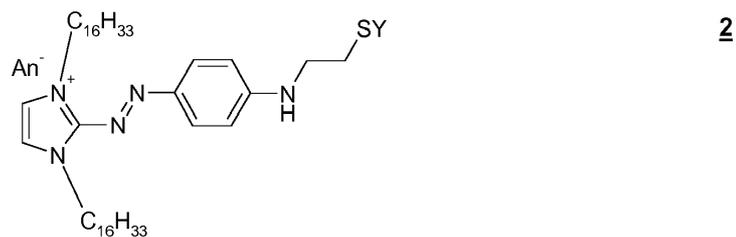
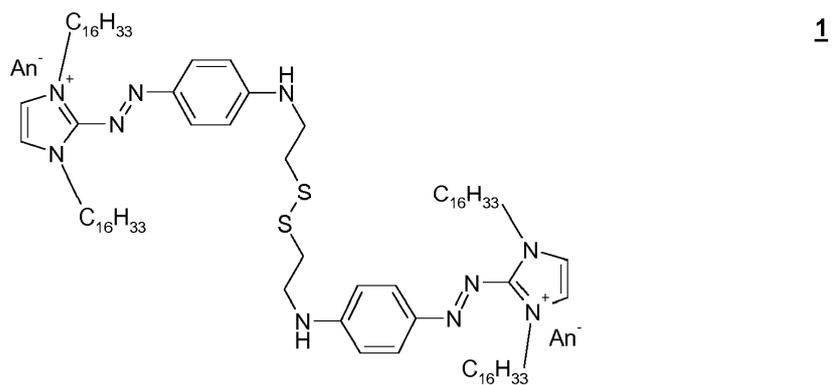
20 ➤ -C(NH₂)=NH;

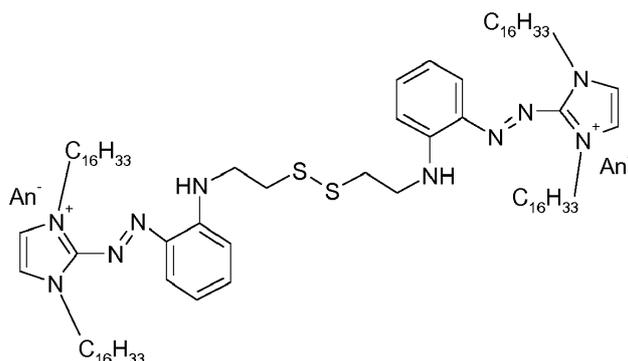
➤ SO₃⁻, M⁺, representando M⁺ un metal alcalino tal como sodio o potasio; preferiblemente, Y representa un átomo de hidrógeno; y

- 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.

25 Según un modo particular de la invención, los colorantes de la invención pertenecen a la fórmula (XIII) o (XIII') que portan un grupo azo que une la parte de (benzo)imidazolilo al fenilo y que está en orto o para con respecto al piridinio, es decir, en la posición 2'-4, 4-2', 2'-4 y 4-2', preferiblemente en la posición para 2'-4 y 4-2'.

Como ejemplos de colorantes directos de disulfuro, tiol y tiol protegido de fórmula (I) de la invención, se puede hacer mención de aquellos que tienen las siguientes estructuras químicas:





representando An^- , M' , que pueden ser idénticos o diferentes, preferentemente idénticos, contraiones aniónicos; más particularmente, el contraión aniónico se escoge de haluros tales como cloruro, alquilsulfato tal como metilsulfato y mesilato; Y es como se define anteriormente, y representa preferiblemente

- 5
- alquil(C₁-C₄)carbonilo, por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;
 - arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- 10
- arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo;
 - heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros, tal como imidazolilo o piridilo;
 - -C(NH₂)=N⁺H₂; An^{'''-}, representando An^{'''-} un contraión aniónico como se define anteriormente; más preferentemente, Y es un átomo de hidrógeno;

R_a representa un grupo n-alquilo (C₁₄-C₂₀), tal como un grupo n-(alquilo de C₁₆).

- 15 1.1.5 La sal de ácido orgánico o mineral y contraión cosméticamente aceptables de los colorantes de la invención:

Una "sal de ácido orgánico o mineral" se escoge más particularmente de una sal derivada de i) ácido clorhídrico HCl, ii) ácido bromhídrico HBr, iii) ácido sulfúrico H₂SO₄, iv) ácidos alquilsulfónicos: Alk-S(O)₂OH, tal como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico; v) ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH, tal como ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) ácido cítrico; vii) ácido succínico; viii) ácido tartárico; ix) ácido láctico; x) ácidos alcoxisulfónicos: Alk-O-S(O)OH, tal como ácido metoxisulfónico y ácido etoxisulfónico; xi) ácidos ariloxisulfónicos, tal como ácido toluenoxisulfónico y ácido fenoxisulfónico; xii) ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) ácido acético CH₃C(O)OH; xiv) ácido tríflico CF₃SO₃H; y xv) ácido tetrafluorobórico HBF₄;

- 25 un "contraión aniónico" es un anión o un grupo aniónico asociado con 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 C₁-C₆: Alk-S(O)₂O⁻, tal como metanosulfonato o mesilato y etanosulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻, tal como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos: Alk-O-S(O)O⁻, tal como metilsulfato y etilsulfato; x) arilsulfatos: Ar-O-S(O)O⁻, tal como bencenosulfato y toluenosulfato; xi) alcoxisulfatos: Alk-O-S(O)₂O⁻, tal como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻; xiii) fosfato; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos tal como un tetrafluoroborato.

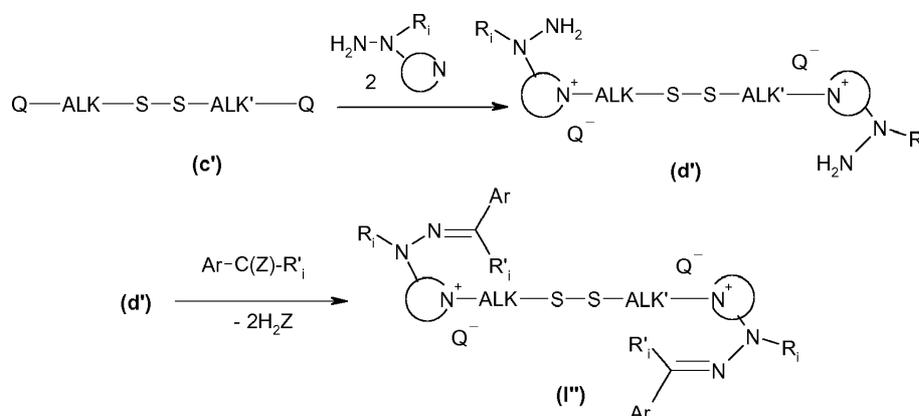
- 30 Además, las sales de adición que se pueden usar en el contexto de la invención se escogen en particular de sales de adición con una base cosméticamente aceptable tal como agentes alcalinizantes como se define más abajo, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, amoníaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

1.2. Preparación de los colorantes directos que portan una función disulfuro o tiol de la invención:

- 35 Los colorantes de disulfuro, tiol y tiol protegido se preparan según métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, en particular usando los métodos descritos en las solicitudes WO 2009/034059, FR 290780, EP 1647580, EP 2004759, WO 2007/110541, WO 2007/110540, WO 2007/110539, WO 2007/110538, WO 2007/110537, WO

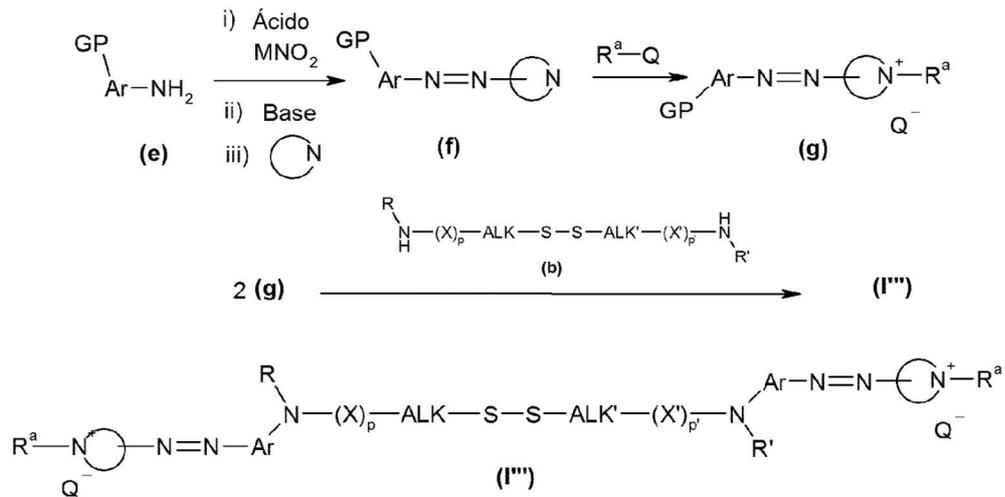
- Q representa un grupo electrógeno tal como halógeno, (poli)halo(C₁-C₆)-S(O)₂O-, alquilsulfonilo Alk (C₁-C₆)-S(O)₂O-, tal como metilsulfonilo y etilsulfonilo; arilsulfonilos: Ar-S(O)₂O-, tal como bencenosulfonilo y toluenosulfonilo; (poli)(hidroxi)alquil(C₁-C₆)carboniloxi, alquilsulfonilo: Alk-O-S(O)O-; arilsulfonilos: Ar-O-S(O)O-, tales como bencenosulfonilo y toluenosulfonilo; alcoxisulfonilos: Alk-O-S(O)₂O-; ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O-, fosfonilo; y boratos tales como tetrahaloborato;
- Q' representa un contraión aniónico que deriva de Q como se define anteriormente;
- ALK, ALK', ALK'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquileo (C₁-C₆) lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, tal como etileno o propileno;
- Hal, X, X', p y p' son como se definen anteriormente;
- Z representa un átomo de oxígeno o de azufre, preferiblemente oxígeno;
- R_i y R'_i son como se definen anteriormente;
-  representa un grupo heteroarilo que comprende al menos un átomo de nitrógeno sustituido con al menos un grupo alquilo (C₁-C₆), preferiblemente metilo;
-  representa un grupo heteroarilo catiónico sustituido con al menos un grupo alquilo (C₁-C₆), preferiblemente metilo, y que comprende al menos un amonio;
- Ar representa un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, preferiblemente fenilo, que comprende al menos un grupo que porta una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada.

Según una variante, el compuesto de disulfuro tiene un enlazador alquilénico que no está interrumpido entre el cromóforo y el grupo disulfuro vía un heteroátomo o un grupo -N(R)-, -N⁺(R)(R)-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, o una combinación de los mismos, con R como se define anteriormente, y se puede preparar según el siguiente esquema de síntesis:



con ALK, ALK', Q, R₁, Z, R'₁, Ar como se definen anteriormente; y  representa un grupo heteroarilo catiónico que comprende al menos un amonio.

- 25 Según otra realización particular, los colorantes de disulfuro de la invención se obtienen mediante un método convergente: la primera etapa consiste en preparar el reactivo cromóforo de tipo azo (f) que comprende un grupo saliente GP, tal como haluro, mesilato o tosilato, una parte (hetero)aromática Ar y un grupo heteroarílico que comprende al menos un átomo de nitrógeno, tal como un (benzo)imidazolilo, a partir de un compuesto (hetero)aromático (e) que comprende al menos un GP y un grupo amino, en presencia i) de ácido, en particular una mezcla de ácido orgánico e inorgánico, preferiblemente en una mezcla con un ácido carboxílico y de ácido clorhídrico, y de MNO₂, representando M un metal alcalino o alcalino-térreo, preferiblemente en agua, y a una temperatura entre 0°C y 5°C; después, ii) de una base tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; después, iii) de un heteroarilo que comprende al menos un átomo de nitrógeno, tal como (benzo)imidazol, preferiblemente imidazol. El compuesto (f) se puede alquilar entonces, en particular, con R^a, una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada, usando un reactivo R_a-Q, representando Q un grupo saliente tal como haluro, para dar el intermedio (g); este último se puede hacer reaccionar entonces con un reactivo de diaminodisulfuro (b) para dar el azocompuesto (I''') según la invención:
- 30
- 35



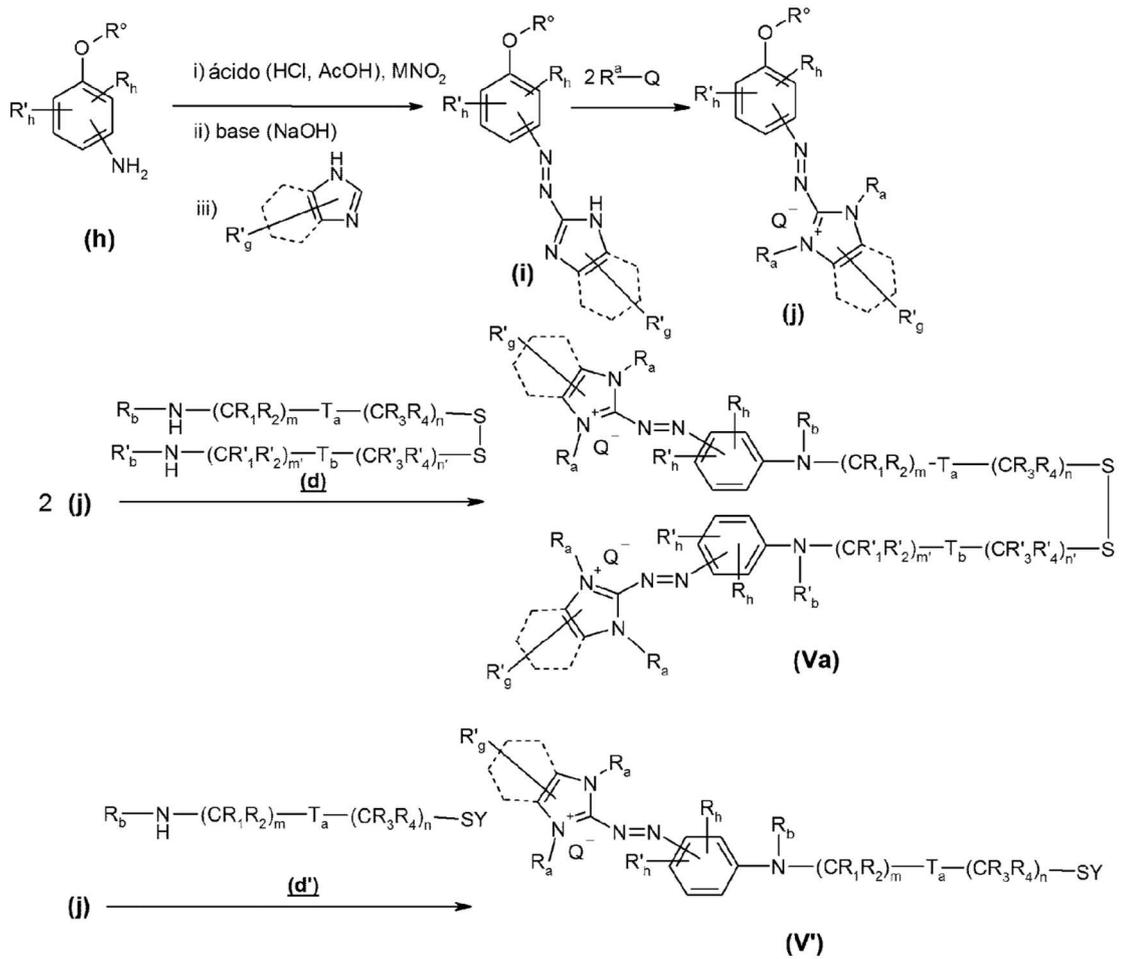
con ALK, ALK', X, X', p, p', Q, Q⁻, Ar, GP y C_N^+ como se definen anteriormente;

R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);

C_N representa un grupo heteroarilo que comprende al menos un átomo de nitrógeno.

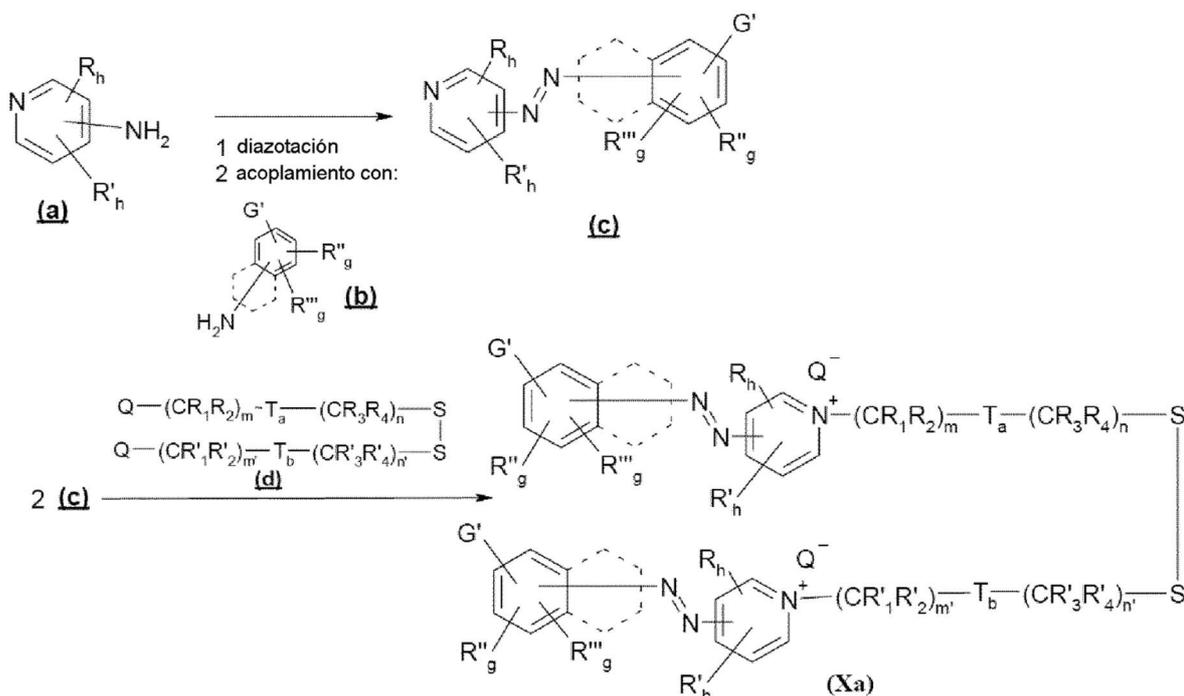
- 5 Según una realización preferida de la invención, el procedimiento para preparar los compuestos de fórmulas (Va) y (V') consiste en hacer reaccionar una anilina sustituida con un grupo alcoxi o benciloxi (h) con i) un ácido, preferiblemente un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, o un ácido carboxílico, tal como ácido acético, en presencia de un compuesto nitrogenado MNO₂, representando M un contraión catiónico tal como Na o K; después, ii)
- 10 con una base orgánica o mineral, preferiblemente una base mineral, tal como hidróxido de sodio; después, iii) un derivado de imidazolilo, opcionalmente condensado con un grupo (hetero)arilo, preferiblemente un grupo benzo, para dar el azocompuesto (i); haciendo reaccionar este último con al menos 2 equivalentes molares de un agente alquilante, tal como R^a-Q, con R_a y Q como se definen anteriormente, para dar el compuesto (j);
- haciendo reaccionar dos equivalentes de (j) con un compuesto de aminodisulfuro (d), para dar el colorante de disulfuro (Va);
 - 15 - o haciendo reaccionar un equivalente molar de (j) con un compuesto de tiol o tiol protegido (d') para dar el colorante de tiol o tiol protegido (V').

Según el siguiente esquema:



siendo R_a, R_b, R'_b, R'_g, R_h, R'_h, R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, Y, m, m', n, n', T_a, T_b, Q y  como se definen anteriormente, y representando R^o un grupo alquilo (C₁-C₆), (hetero)arilo o bencilo.

5 Según una realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos de fórmula (I), más particularmente (Xa), usado en la invención, puede consistir en llevar a cabo las siguientes etapas:



con R_h , R'_h , G' , R''_g , R'''_g , m , n , m' , n' , T_a , T_b , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 y R'_4 como se definen anteriormente, y Q representa un grupo saliente tal como haluro, tosilato o mesilato, y Q^- representa un contraión aniónico como se define anteriormente.

- 5 Según este procedimiento, una primera etapa de diazotación de una aminopiridina o aminoquinolina (a) se lleva a cabo de una manera conocida por los expertos en la técnica. Se pueden obtener de las referencias descritas en Color Chemistry, H Zollinger, 3ª Ed., Wiley VCH, páginas 166-169.

De este modo, dicha amina se pone en contacto, por ejemplo, con ácido fosfórico y nitrito de terc-butilo. Usualmente, esta reacción se lleva a cabo a una temperatura entre -20°C y 30°C ; preferiblemente entre -10°C y 20°C , a un pH de entre 0 y 12.

Convencionalmente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente adecuado, entre los que se puede hacer mención de agua, alcoholes, en particular alcoholes alifáticos que comprenden hasta 4 átomos de carbono, ácidos orgánicos, por ejemplo un ácido carboxílico o ácido sulfónico que comprende hasta 10 átomos de carbono, y/o ácidos minerales del tipo ácido clorhídrico o sulfúrico.

- 15 Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, se lleva a cabo el acoplamiento del producto obtenido con un compuesto del tipo de anilina (b).

Convencionalmente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente que puede ser el de la etapa anterior.

La temperatura está convencionalmente entre -15°C y 30°C ; preferiblemente entre -10°C y 20°C , a un pH preferiblemente entre 0 y 8.

- 20 El producto puede aislarse mediante las técnicas conocidas por los expertos en la técnica (precipitación, evaporación, etc.).

En una etapa final, el producto resultante (c) se dimeriza entonces de una manera conocida por los expertos en la técnica. De este modo, dicho producto resultante (c) se pone en contacto con un agente alquilante doble que tiene una unidad de disulfuro (d) en presencia de un disolvente aprótico polar o no polar tal como acetonitrilo, dimetilformamida, tolueno, 1,3-dimetil-2-oxohexahidropirimidina (DMPU) o N-metilpirrolidona. Usualmente, la temperatura está entre 10 y 180°C , preferiblemente entre 20°C y 140°C .

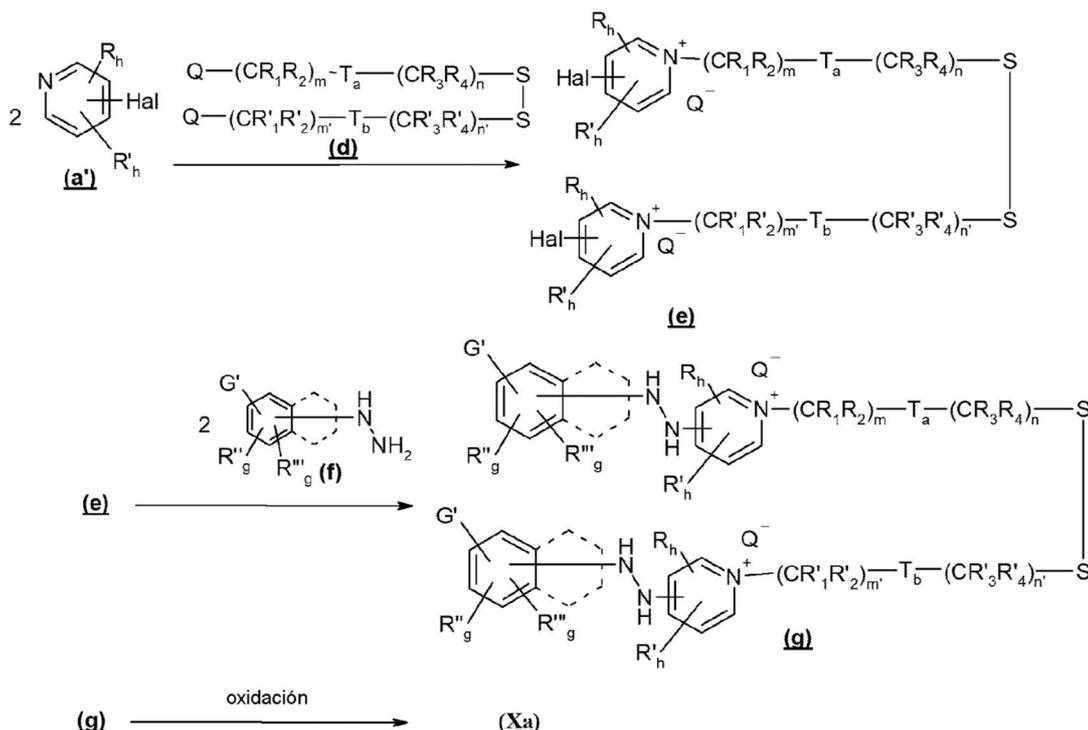
El agente alquilante doble que tiene una unidad de disulfuro (d) se puede preparar según los métodos descritos en la bibliografía y que son conocidos por los expertos en la técnica:

- 30 - Síntesis del disulfuro diol: véanse, por ejemplo, J. Org. Chem. 1985, 50(26), 5716-5719; J. Am. Chem. Soc. 1970, 92(24), 7224-7225; Tetrahedron 2004, 60(51), 11911-11922; J. Org. (Rome) (1990), 55(59), 2580-2586; J. Chinese Chem. Chem. 1985, 50(26), 5716-5719; J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1981, 15, 741-742; Tet. Lett.

2005, 46(36), 6097-6099; J. Org. (Rome) (1990), 55(59), 2580-2586; J. Chinese Chem. Chem. 1985, 50(26), 5716-5719).

- 5 - Síntesis del agente alquilante doble que porta una unidad de disulfuro (d): A título de ejemplo, véanse Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2004, 14(21), 5347-5350; documento WO 04/039771; Chem. Berichte, 1983, 116(1), 323-347, Tetrahedron 1985, 41(15), 3063-3069; J. Am. Chem. Soc. 1987, 109(25), 7648-7653; J. Org. Chem. 1995, 60(8), 2638-2639; Sulfur Lett. 2000, 24(3), 137-145.

Según otra realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos usados en la invención puede consistir en llevar a cabo las siguientes etapas:



- 10 con R_h, R'_h, G', R''_g, R'''_g, m, n, m', n', T_a, T_b, R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, Q, Q⁻ y (Xa) como se definen anteriormente, y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente Cl o Br.

Según este procedimiento, una primera etapa de alquilación de un compuesto de piridina o quinolina (a) se lleva a cabo de una manera conocida por los expertos en la técnica. Las condiciones para llevar a cabo tal etapa se han resumido previamente.

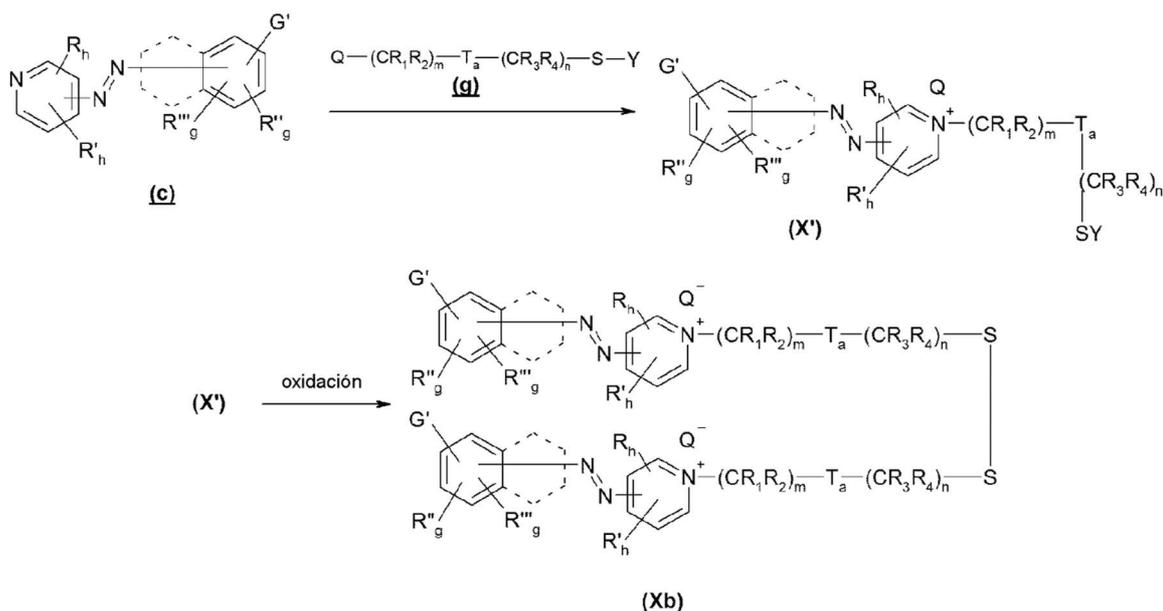
- 15 Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, se lleva a cabo una sustitución nucleófila del producto obtenido (e) con un compuesto de tipo arilhidrazina (f). Convencionalmente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente que puede ser el de la etapa anterior.

La temperatura está convencionalmente entre -15°C y 60°C; preferiblemente entre 0°C y 40°C, a un pH preferiblemente entre 4 y 9.

- 20 El producto puede aislarse mediante las técnicas conocidas por los expertos en la técnica (precipitación, evaporación, etc.).

- 25 Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, el derivado de hidrazina (g) se oxida por adición de un agente oxidante o por simple adición de aire. Convencionalmente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente que puede ser el de la etapa anterior. La temperatura está convencionalmente entre -15°C y 60°C; preferiblemente entre 0°C y 40°C, a un pH preferiblemente entre 4 y 9. El producto (Xa) puede aislarse mediante las técnicas conocidas por los expertos en la técnica (precipitación, evaporación, cromatografía preparativa, etc.).

Según otra realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos usados en la invención puede consistir en llevar a cabo las siguientes etapas:



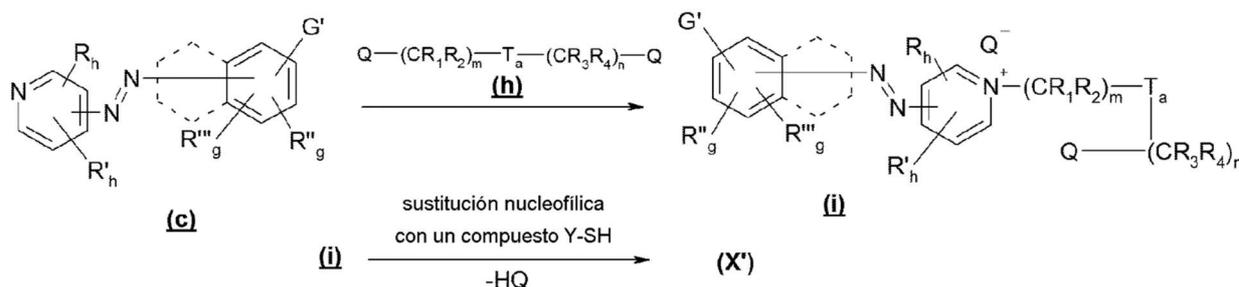
con R_h , R'_h , G' , R''_g , R'''_g , m , n , T_a , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Q , Q^- e Y como se definen anteriormente.

Según este procedimiento, una primera etapa de cuaternización de un compuesto de azopiridina o quinolina no cationico (c) se lleva a cabo de la manera habitual con un compuesto de tiol o tiol protegido (g) en presencia de un disolvente polar o no polar, prótico o aprótico, tal como diclorometano, tolueno, acetato de etilo o agua, a pH espontáneo o alcalino, para dar el compuesto según la invención (X'). Esta etapa de cuaternización es conocida por los expertos en la técnica. Usualmente, la temperatura está entre 10 y 180°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C.

Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, se lleva a cabo la desprotección, si Y es distinto de hidrógeno, del grupo tiol, y después la oxidación del tiol. Las condiciones para llevar a cabo tal etapa se resumen a continuación. Usualmente, la temperatura está entre 10 y 180°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C.

Este procedimiento permite obtener, durante la primera etapa, un colorante según la invención que porta una unidad de tiol protegido (para la cual $x = y = 1$), durante la etapa de desprotección de tiol, un colorante que contiene una unidad de tiol (para el cual $x = y = 1$ e Y representa un átomo de hidrógeno) o una unidad de tiolato (para la cual Y representa un metal, un amonio o un fosfonio), y finalmente un colorante de disulfuro (para el cual $x = 2$ e $y = 0$)

Según otra realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos usados en la invención puede consistir en llevar a cabo las siguientes etapas:



con R_h , R'_h , G' , R''_g , R'''_g , m , n , T_a , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y , Q , Q^- y (X') como se definen anteriormente.

Según este procedimiento, una primera etapa de cuaternización de un compuesto de azopiridina o quinolina no cationico (c) se lleva a cabo de la manera habitual con un compuesto (h) en presencia de un disolvente polar o no polar, prótico o aprótico, tal como diclorometano, tolueno, acetato de etilo o agua, a pH espontáneo o alcalino, para dar el intermedio (i). Q representa un grupo saliente tal como tosilato, mesilato y haluro, en particular cloruro o bromuro.

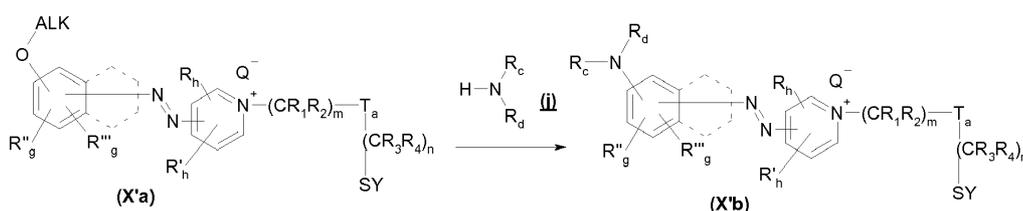
Esta etapa de cuaternización es conocida por los expertos en la técnica. Usualmente, la temperatura está entre 10°C y 180°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C. La cuaternización es seguida de una sustitución nucleófila con un reactivo YSH.

Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, se obtiene una sustitución nucleófila del intermedio (i) con un compuesto de tipo Y-SH (Y es como se define previamente). Usualmente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente polar o no polar, prótico o aprótico, tal como diclorometano, tolueno, acetato de etilo, agua o alcoholes. La temperatura está convencionalmente entre -15°C y 60°C; preferiblemente entre 0°C y 50°C, a un pH preferiblemente entre 7 y 9.

5 El producto puede aislarse mediante las técnicas conocidas por los expertos en la técnica (precipitación, evaporación, etc.).

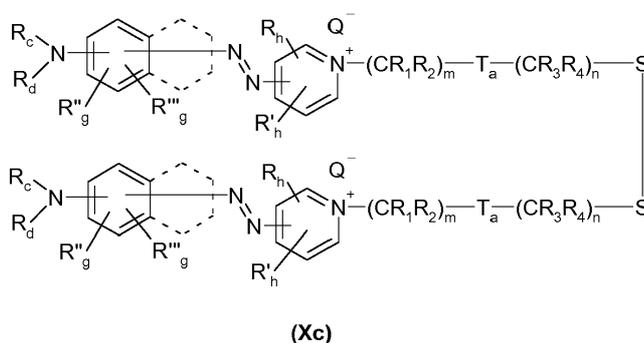
Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, el compuesto (X') puede desprotegerse, y después se puede oxidar para dar (Xb) como se define previamente.

10 Según otra realización, se puede obtener un colorante de disulfuro/tiol según la invención mediante sustitución nucleófila de una amina HNR₂R₃ (j) en un núcleo aromático tal como fenilo de un azocolorante que porta una unidad de piridinio o quinolinio (X'), que porta, en la posición orto o para con respecto a dicho fenilo, un grupo nucleóforo, por ejemplo un haluro o un alcoxi:



15 con R_h, R'_h, R''_g, R'''_g, m, n, T_a, R₁, R₂, R₃, R₄, Y, Q, Q⁻, R_c y R_d como se definen anteriormente, y ALK representa un grupo alquilo (C₁-C₆) lineal o ramificado, tal como metilo.

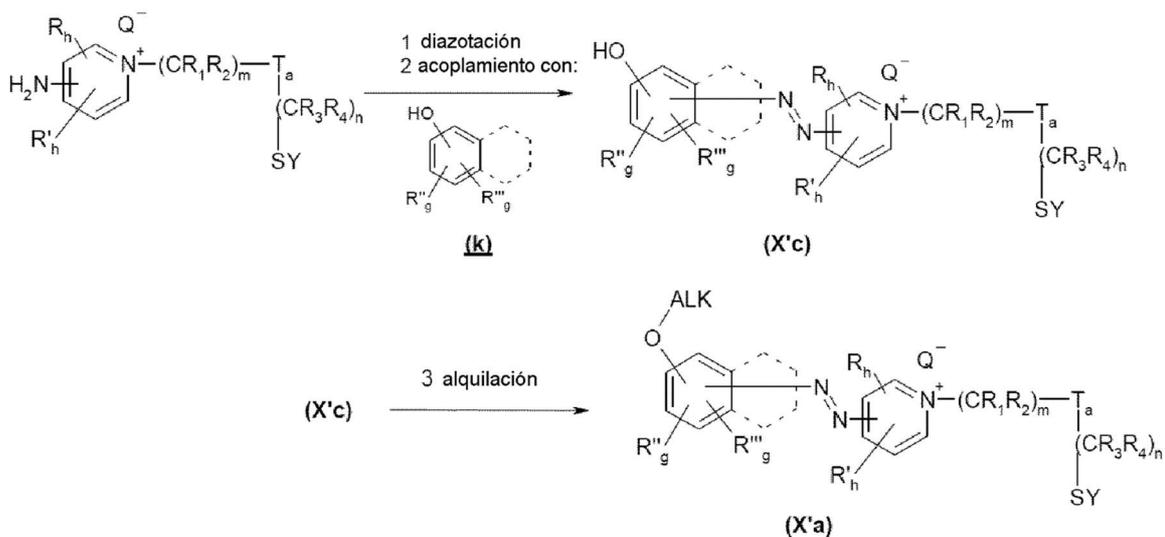
Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, el compuesto (X'b) puede desprotegerse y después se puede oxidar como se define anteriormente para dar (Xc).



20 Esta reacción se lleva a cabo de una manera conocida por los expertos en la técnica, en un disolvente polar, preferiblemente un disolvente polar prótico, tal como alcoholes. El precursor que porta el grupo nucleóforo puede obtenerse fácilmente según las primeras etapas de los procedimientos descritos anteriormente.

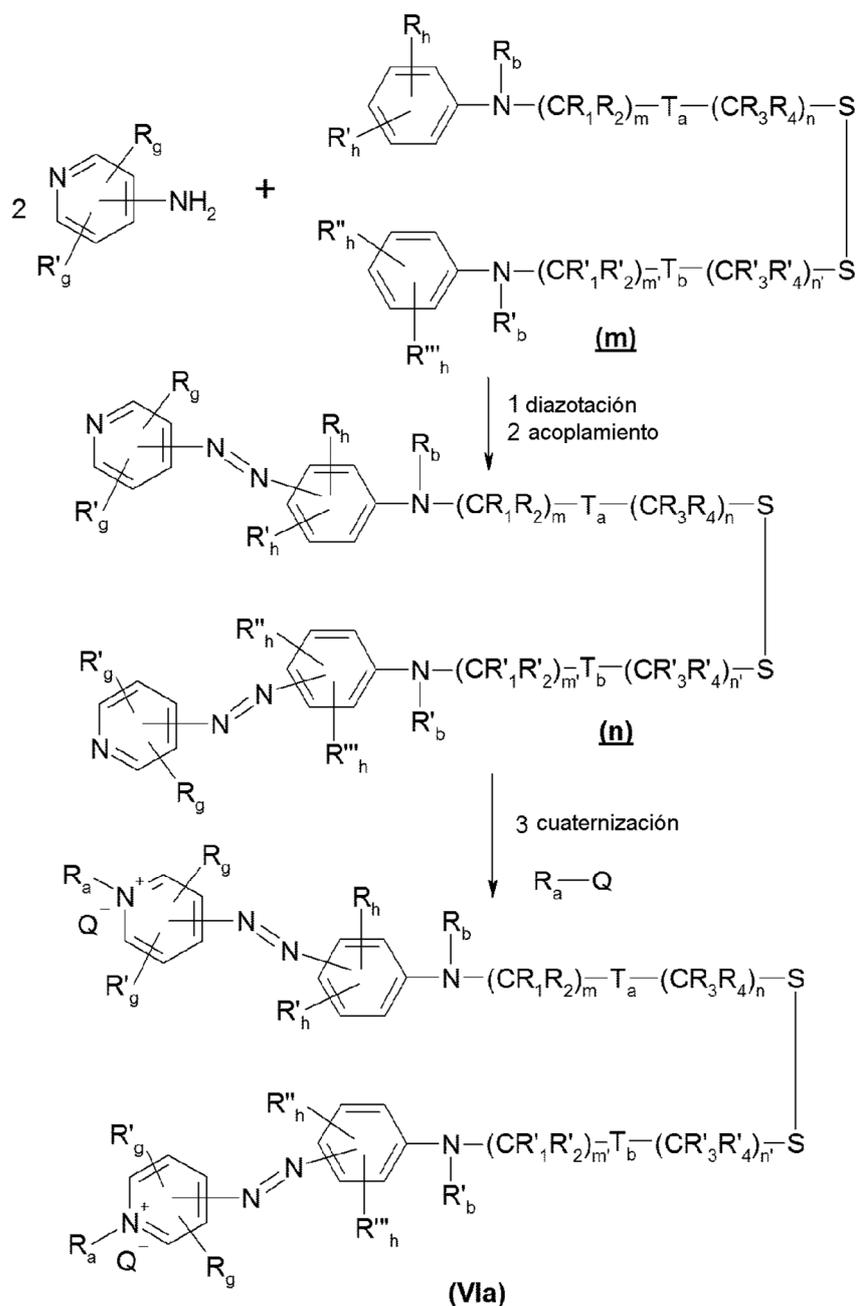
Si el procedimiento recurre a la diazotación de un aminopiridinio o aminoquinolinio, seguido de acoplamiento, el acoplador escogido puede ser un fenol, que posteriormente puede alquilarse según las condiciones conocidas por los expertos en la técnica.

25



con R_h , R'_h , R''_g , R'''_g , m , n , T_a , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Q , Q^- , Y , R_c , R_d y ALK como se definen anteriormente.

Según otra realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos de fórmula (VI) usados en la invención puede consistir en llevar a cabo las siguientes etapas:



con R_h , R'_h , R_g , R'_g , m , n , m' , n' , T_a , T_b , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , Q , y Q^- como se definen anteriormente.

Según este procedimiento, una primera etapa de diazotación de una aminopiridina o aminoquinolina se lleva a cabo de una manera conocida por los expertos en la técnica. Las condiciones para llevar a cabo tal etapa se han resumido previamente.

Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, se lleva a cabo el acoplamiento del producto obtenido con un compuesto del tipo disulfuro (m) para dar el compuesto (n).

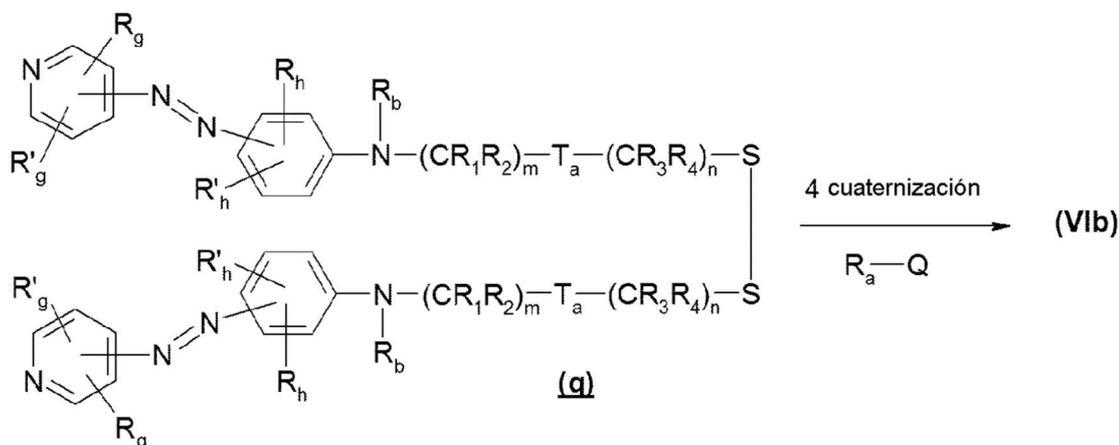
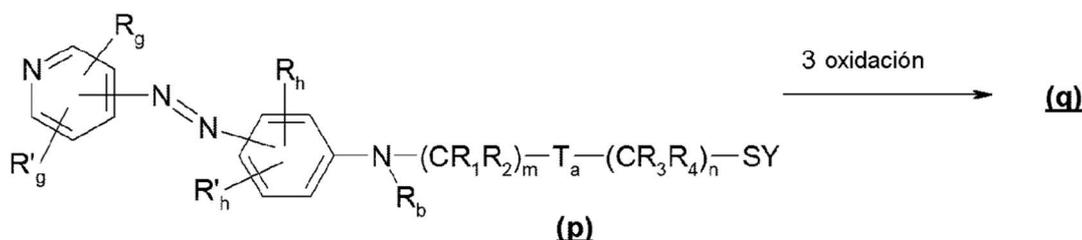
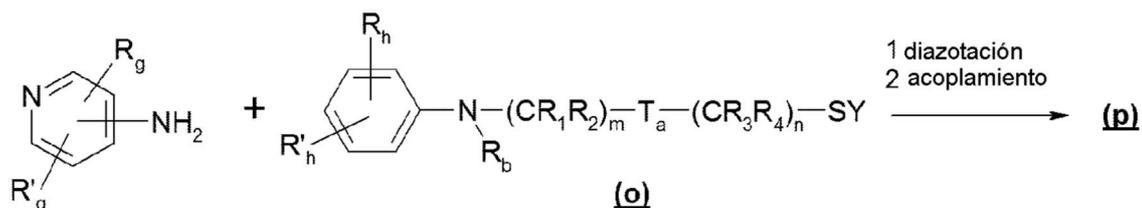
Convencionalmente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente que puede ser el de la etapa anterior.

La temperatura está convencionalmente entre -15°C y 30°C ; preferiblemente entre -10°C y 20°C , a un pH preferiblemente entre 0 y 8.

El producto (n) puede aislarse mediante las técnicas conocidas por los expertos en la técnica (precipitación, evaporación, etc.).

El producto (n) se cuaterniza entonces de la manera habitual (véanse, por ejemplo, Synth. Comm. 2005, 35(23), 3021-3026; doc EP1386916; Synthesis, 1986, 5, 382-383; Liebigs Annalen der Chemie, 1987, 1, 77-79); Bull. Chem. Soc. Jap. 1977, 50(6), 1510-1512; J. Org. Chem. 1979, 44(4), 638-639. Por ejemplo, el producto obtenido puede ponerse en contacto con un sulfato de alquilo tal como sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo o sulfato de dipropilo, o un haluro de alquilo o haluro de alquilarilo, tal como yodometano, yodoetano, 2-bromoetano o bromuro de bencilo, en presencia de un disolvente polar o no polar, prótico o aprótico, tal como diclorometano, tolueno, acetato de etilo o agua, a pH espontáneo o alcalino. El producto obtenido también puede ponerse en contacto con carbonato de dialquilo, tal como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, en presencia de una base. Usualmente, la temperatura está entre 10 y 180°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C.

- 5
- 10 Según otra realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos usados en la invención puede consistir en llevar a cabo las siguientes etapas:



con R_h , R'_h , R_g , R'_g , m , n , T_a , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y , Q , y Q' como se definen anteriormente.

- 15 Según este procedimiento, una primera etapa de diazotación de una aminopiridina o aminoquinolina se lleva a cabo de una manera conocida por los expertos en la técnica, para dar el compuesto (p).

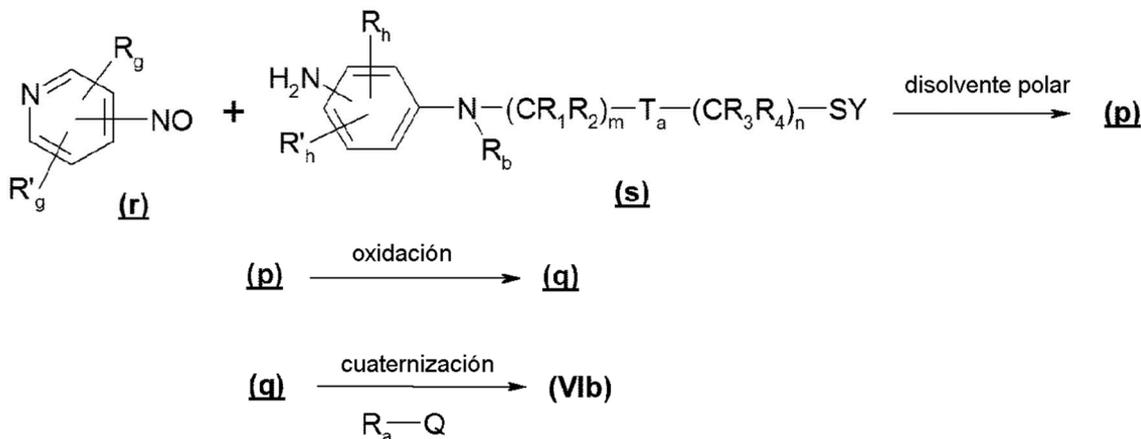
Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, se lleva a cabo el acoplamiento del producto obtenido (p) con un compuesto del tipo tiol o tipo tiol protegido (q) para dar el compuesto (q).

- 20 Una vez que se ha llevado a cabo la reacción, si Y representa un grupo protector, se lleva a cabo la desprotección, seguida de oxidación del tiol, y si Y representa un átomo de hidrógeno, la oxidación se lleva a cabo directamente, para dar el compuesto según la invención (VIb). Usualmente, la temperatura está entre 10 y 180°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C.

El producto resultante se cuaterniza entonces de la manera habitual.

Las condiciones para llevar a cabo todas las etapas de este procedimiento se han resumido anteriormente. En cada etapa de esta síntesis, intermedio, de este modo el producto final, puede aislarse mediante las técnicas conocidas por los expertos en la técnica (precipitación, evaporación, etc.).

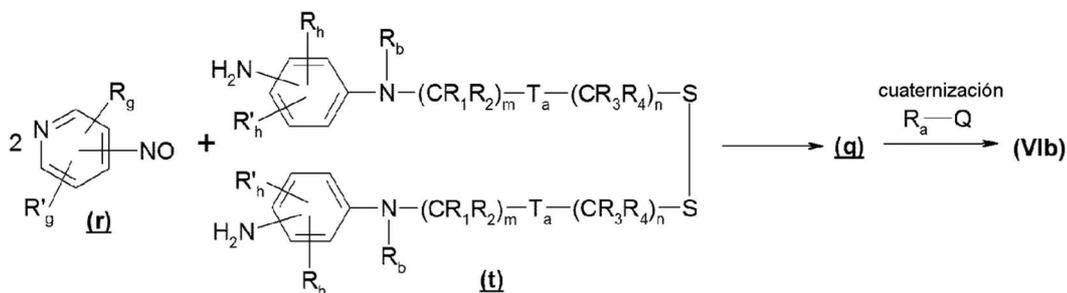
5 Según otra realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos usados en la invención puede consistir en llevar a cabo las siguientes etapas:



con $R_h, R'_h, R_g, R'_g, m, n, T_a, R_1, R_2, R_3, R_4, Y, Q,$ y Q' como se definen anteriormente.

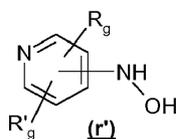
10 Según este procedimiento, el compuesto azoico se prepara por reacción de un compuesto nitroso (r) y de una amina aromática (s) en un disolvente polar tal como AC_2O . Este procedimiento es conocido por los expertos en la técnica, y se describe en J. Hetero. Chem 21(2), 501-3, 1984. Las condiciones para llevar a cabo las otras etapas de la síntesis se han resumido previamente.

Una variante de esta síntesis es el uso de un compuesto de disulfuro (t) con 2 equivalentes de reactivo nitroso (r):



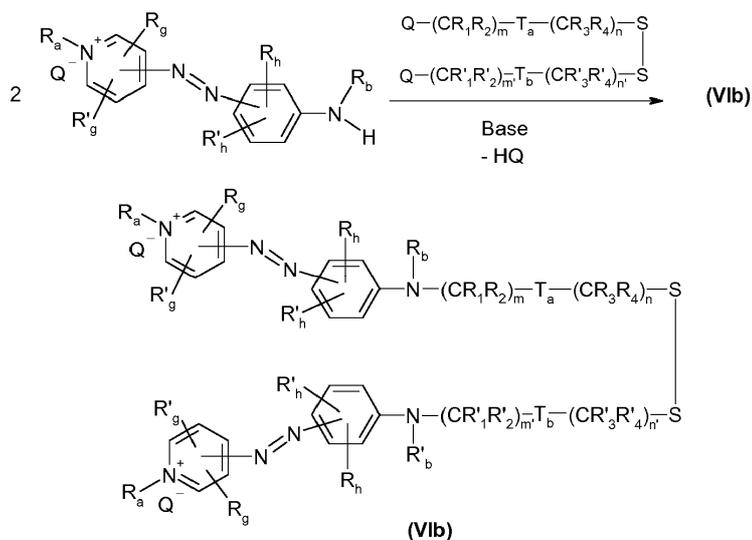
con $R_h, R'_h, R_g, R'_g, m, n, T_a, R_1, R_2, R_3, R_4, Y, Q,$ y Q' como se definen anteriormente.

15 Una variante de esta ruta de síntesis es el uso de un compuesto de hidroxilamina (r'):



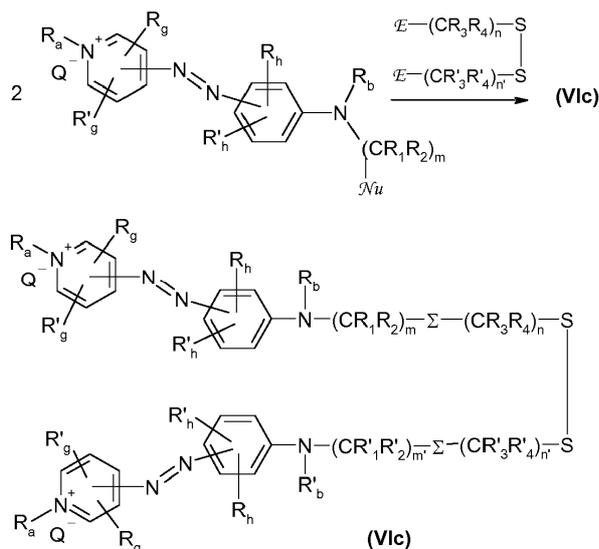
que puede reaccionar con (s) o (t) como se define anteriormente, para dar también los compuestos (q) y (VIb) como se definen anteriormente. Este procedimiento es conocido por los expertos en la técnica, y también se describe en J. Hetero. Chem 21(2), 501-3, 1984.

20 Según otra realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos usados en la invención puede consistir en llevar a cabo las siguientes etapas:



con $R_h, R'_h, R_g, R'_g, m, n, m', n', T_a, T_b, R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, Q,$ y Q^- como se definen anteriormente.

Según otra realización, el procedimiento para sintetizar los compuestos usados en la invención puede consistir en llevar a cabo las siguientes etapas:



5

con $R_h, R'_h, R_g, R'_g, m, n, m', n', T_a, T_b, R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, Q,$ y Q^- como se definen anteriormente.

Nu representa un grupo nucleófilo; E representa un grupo electrófilo; Σ el enlace generado después de un ataque del nucleófilo sobre el electrófilo; la combinación del grupo $-S-$ está contenida por el enlace T_a o T_b como se define anteriormente. A modo de ejemplo, los enlaces covalentes Σ que pueden generarse se enumeran en la tabla a continuación, comenzando con la condensación de electrófilos con nucleófilos:

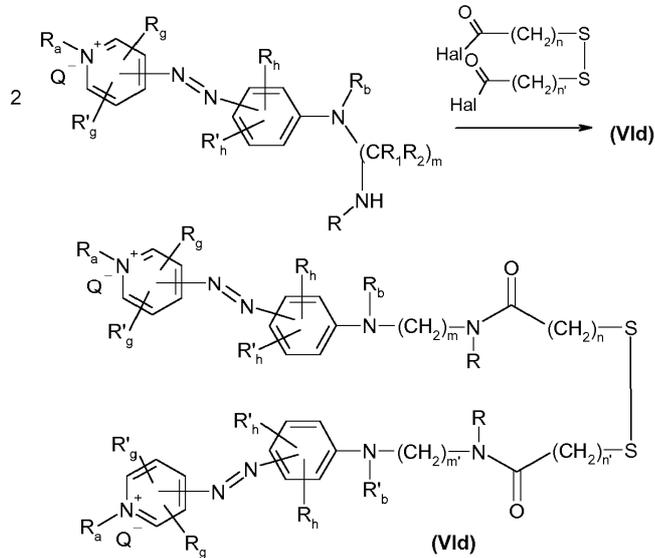
10

| Electrófilos E | Nucleófilos Nu | Enlaces covalentes Σ |
|--------------------|------------------|-----------------------------|
| Ésteres activados* | Aminas | Carboxamidas |
| Azidas de acilo** | Aminas | Carboxamidas |
| Haluros de acilo | Aminas | Carboxamidas |
| Haluros de acilo | Alcoholes | Ésteres |
| Cianuros de acilo | Alcoholes | Ésteres |

ES 2 796 559 T3

| Electrófilos \mathcal{E} | Nucleófilos \mathcal{Nu} | Enlaces covalentes Σ |
|---|----------------------------|-----------------------------|
| Cianuros de acilo | Aminas | Carboxamidas |
| Haluros de alquilo | Aminas | Alquilaminas |
| Haluros de alquilo | Ácidos carboxílicos | Ésteres |
| Haluros de alquilo | Tioles | Tioésteres |
| Haluros de alquilo | Alcoholes | Éteres |
| Ácidos sulfónicos y sales de los mismos | Tioles | Tioéteres |
| Ácidos sulfónicos y sales de los mismos | Ácidos carboxílicos | Ésteres |
| Ácidos sulfónicos y sales de los mismos | Alcoholes | Éteres |
| Anhídridos | Alcoholes | Ésteres |
| Anhídridos | Aminas | Carboxamidas |
| Haluros de arilo | Tioles | Tioéteres |
| Haluros de arilo | Aminas | Arilaminas |
| Aziridinas | Tioles | Tioéteres |
| Ácidos carboxílicos | Aminas | Carboxamidas |
| Ácidos carboxílicos | Alcoholes | Ésteres |
| Carbodiimidas | Ácidos carboxílicos | N-acilureas |
| Diazoalcanos | Ácidos carboxílicos | Ésteres |
| Epóxidos | Tioles | Tioéteres |
| Haloacetamidas | Tioles | Tioéteres |
| Ésteres de imida | Aminas | Amidinas |
| Isocianatos | Aminas | Ureas |
| Isocianatos | Alcoholes | Uretanos |
| Isotiocianatos | Aminas | Tioureas |
| Maleimidas | Tioles | Tioéteres |
| Ésteres sulfónicos | Aminas | Alquilaminas |
| Ésteres sulfónicos | Tioles | Tioéteres |
| Ésteres sulfónicos | Ácidos carboxílicos | Ésteres |
| Ésteres sulfónicos | Alcoholes | Éteres |
| Haluros de sulfonilo | Aminas | Sulfonamidas |
| <p><i>*los ésteres activados o de formula general -CO-GP, representando GP un grupo saliente tal como oxisuccinimidilo, oxibenzotriazolilo o ariloxi, opcionalmente sustituido;</i></p> <p><i>**las azidas de acilo pueden transponerse para dar isocianatos.</i></p> | | |

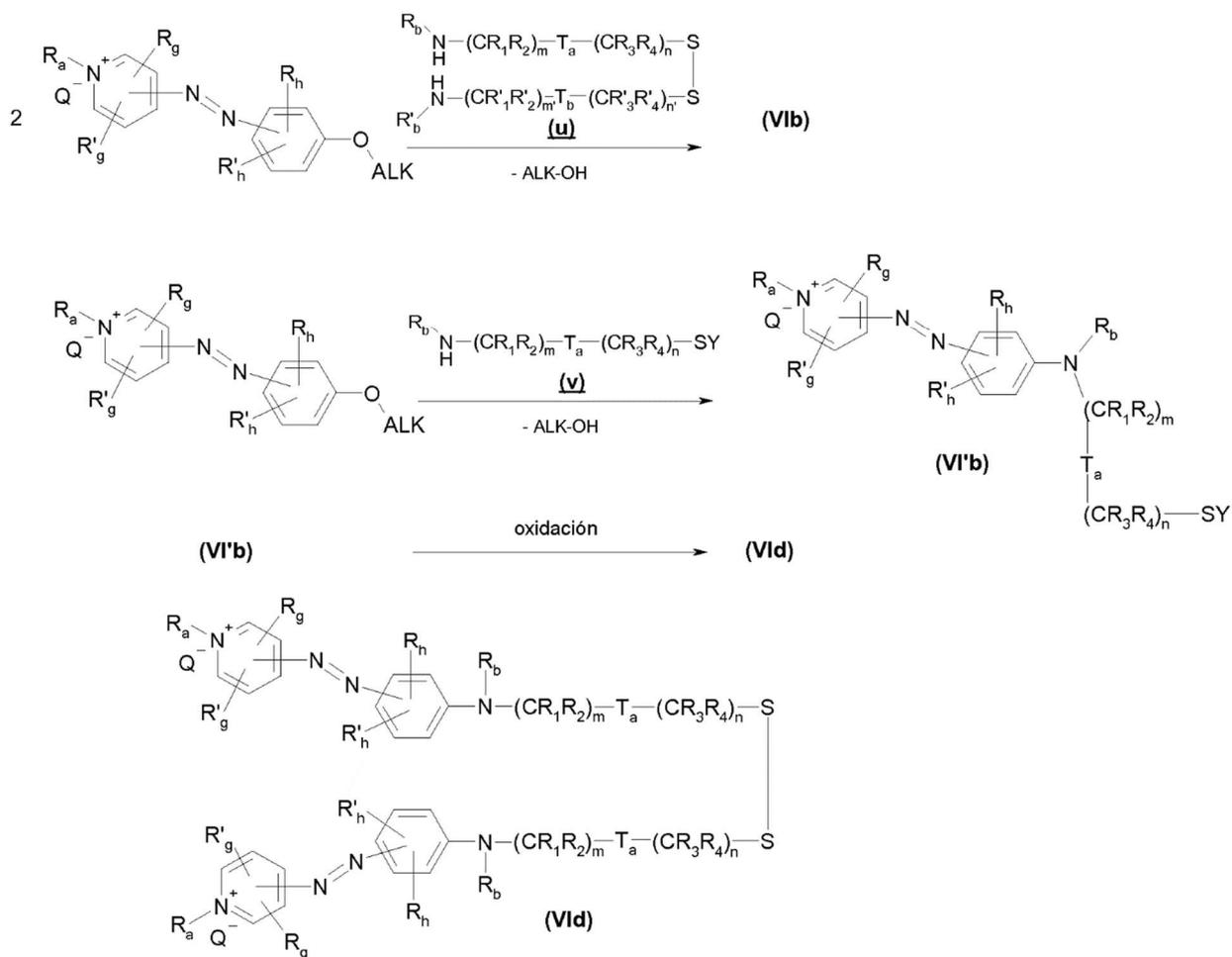
A modo de indicación no limitativa, un colorante con un enlace que contiene grupos carboxamido se sintetiza haciendo reaccionar un azocompuesto que contiene un grupo amino nucleófilo con un compuesto que contiene dos grupos haluro de acilo.



5 con R_h , R'_h , R_g , R'_g , m , n , m' , n' , Q , y Q^- como se definen anteriormente y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente Cl o Br.

Esta reacción se lleva a cabo de una manera conocida por los expertos en la técnica, en un disolvente polar, preferiblemente alcoholes, en presencia de una base tal como trietilamina. El producto final puede aislarse mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica (precipitación, evaporación, etc.), y los precursores pueden obtenerse fácilmente según las primeras etapas de los procedimientos descritos previamente.

Según otra realización, un colorante de disulfuro/tiol según la invención se puede obtener mediante sustitución nucleófila aromática en un azo colorante que porta una unidad de piridinio o quinolinio que porta un grupo nucleófilo, por ejemplo un halógeno o un alquiloxi, con un reactivo de amino tiol o tiol protegido (v) o reactivo de aminodisulfuro (u) (por ejemplo, cisteamina, cisteína):

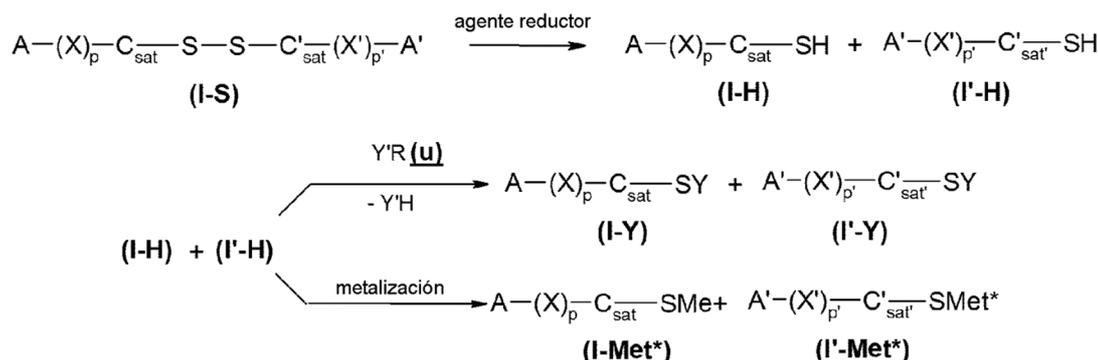


con R_h , R'_h , R_g , R'_g , m , n , m' , n' , T_a , T_b , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , Y , Q , y Q^- como se definen anteriormente.

5 Esta reacción se lleva a cabo de una manera conocida por los expertos en la técnica, en un disolvente polar, preferiblemente un disolvente polar prótico, tal como alcoholes (C_1 - C_6), en particular etanol. El precursor que porta el grupo nucleóforo $ALK-O^-$, con ALK como se define anteriormente, puede obtenerse fácilmente según las primeras etapas de los procedimientos descritos previamente. Si el procedimiento recurre a la diazotación de una aminopiridina o aminoquinolina, seguida de acoplamiento, el acoplador escogido puede ser un fenol, que puede alquilarse posteriormente, en particular metilarse, según las condiciones conocidas por los expertos en la técnica.

10 Los compuestos de colorante de tiol protegido (I) en los que Y es distinto de un átomo de hidrógeno se pueden sintetizar en dos etapas. La primera etapa consiste en preparar el colorante de tiol no protegido (I-H) según los métodos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, "Thiols and organic Sulfides", "Thiocyanates and Isothiocyanates, organic", Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Además, la segunda etapa consiste en proteger la función tiol según los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, para dar los colorantes de tiol protegido de fórmula (I-Y). A modo de ejemplo, para proteger la función tiol $-SH$ del colorante de tiol, es posible usar los métodos en los libros "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, p. 193-217; y "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, capítulo 5.

20 Este método puede ilustrarse mediante el método que consiste en i) generar colorantes de tiol de fórmulas (I-H) y (I'-H) mediante la reducción de un colorante heterocíclico de dos cromóforos que porta una función disulfuro $-S-S-$, tal como (I-S), y ii) proteger, según métodos convencionales, dicha función tiol de (I-H) y (I'-H) con el reactivo (u) Y'R para obtener los colorantes de tiol protegido de las fórmulas (I-Y) y (I'-Y). Los compuestos de tiol (I-H) y (I'-H) también se pueden metalizar con un metal alcalino o un metal alcalino-térreo Met^* para dar el colorante de tiolato de las fórmulas (I-Met*) y (I'-Met*)



5 con A, A', X, X', p, p', C_{sat} y C'_{sat} como se definen anteriormente, representando Y' una función de protección de la función tiol; representando Met* un metal alcalino o alcalino-térreo, particularmente sodio o potasio, entendiéndose que, cuando el metal es un metal alcalino-térreo, 2 cromóforos que portan una función tiolato -S⁻ pueden combinarse con 1 Metal²⁺; R representa un grupo saliente nucleófilo, por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro.

Se puede hacer referencia al libro *Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures"*, J. March, 4^a Ed, John Wiley & Sons, 1992 o T. W. Greene *"Protective Groups in Organic Synthesis"*, para más detalles sobre las condiciones de funcionamiento implementadas para los procedimientos mencionados anteriormente.

10 Los colorantes de tiol formados se pueden convertir en colorantes de tiol protegido -SY' mediante la protección del tiol -SH usando grupos protectores convencionales. Los colorantes de tiol se metalizan de la misma manera usando métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como los descritos en *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structures*, J. March, 4^a Ed, John Wiley & Sons, NY, 1992

15 Los colorantes de tiol protegido se pueden desproteger a través de rutas convencionales, tales como las descritas en los libros *"Protective Groups in Organic Synthesis"*, T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981; *"Protecting Groups"*, P. Kocienski, Thieme, 3^a ed., 2005.

Los reactivos de partida están disponibles comercialmente, o pueden obtenerse a través de métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. A modo de ejemplo, cabe mencionar el documento US 4579949.

1.3. La composición del procedimiento de tinción

20 El o los colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente, pueden aplicarse directamente a las fibras queratínicas en forma de polvo, o pueden estar en una composición líquida.

25 La composición de colorante que es útil contiene entonces, en un medio cosméticamente aceptable, una cantidad de los colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido como se define anteriormente, en particular de la fórmula (I) como se define anteriormente, generalmente entre 0,001% y 30% con respecto al peso total de la composición.

Preferiblemente, la cantidad de colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido como se define anteriormente, en particular de fórmula (I), está entre 0,01% y 5% en peso con respecto al peso total de la composición. A modo de ejemplo, el o los colorantes están en una cantidad entre 0,01% y 2%.

30 Preferiblemente, la composición del procedimiento de tinción de la invención está en forma líquida, y contiene uno o más colorantes directos catiónicos de fórmula (I) que portan una función disulfuro como se define anteriormente.

El medio:

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

35 La expresión "disolvente orgánico" pretende significar una sustancia orgánica capaz de disolver otra sustancia sin modificarla químicamente.

1.2.1 Los disolventes orgánicos:

Se pueden mencionar, como disolventes orgánicos, por ejemplo, alcoholes inferiores de C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol, polioles y éteres de poliol, tales como 2-butoxi-etanol, propilenglicol, propilenglicol monometil éter,

dietilenglicol monoetil éter o dietilenglicol monometil éter, y también alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol, y mezclas de los mismos.

5 Los disolventes están preferiblemente presentes en proporciones de 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.

1.2.2 Los adyuvantes:

10 La composición que comprende el o los colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente 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 de tiol 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 volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes formadores de película, ceramidas, agentes conservantes y opacificadores.

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

20 No es necesario decir que los expertos en la técnica se encargarán de seleccionar este o estos compuestos adicionales opcionales de manera que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente con la composición de colorante según la invención no se vean afectadas adversamente, o no se vean sustancialmente afectadas, por la o las adiciones previstas.

1.2.3 Los colorantes adicionales:

25 La composición que comprende el o los colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente, en el procedimiento de la invención, también puede contener uno o más colorantes directos adicionales además de los colorantes directos de disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) según la invención. Estos colorantes directos se escogen, por ejemplo, de los usados convencionalmente en la tinción directa, entre los que se puede hacer mención de todos los colorantes aromáticos y/o no aromáticos usados comúnmente, tales como colorantes directos de nitrobenzeno neutros, ácidos o catiónicos, colorantes directos de tipo azo neutros, ácidos o catiónicos, colorantes directos naturales, colorantes directos de quinona, y en particular antraquinona, neutros, ácidos o catiónicos, colorantes directos de azina, triarilmetano o indoamina, metinos, estirilos, porfirinas, metaloporfirinas, ftalocianinas, metinocianinas y colorantes fluorescentes.

30 Se pueden mencionar, entre los colorantes directos naturales, de lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina u orceínas. También se pueden usar extractos o decocciones que comprendan estos colorantes naturales y, en particular, cataplasmas o extractos a base de henna.

35 Según la invención, el o los colorantes directos adicionales usados según la invención representan preferiblemente de 0,001% a 10% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición de colorante que comprende el o los colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente, y aún más preferentemente de 0,05% a 5% en peso aproximadamente.

40 La composición que comprende el o los colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente, del procedimiento de la invención, también puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores convencionalmente usados para teñir fibras queratínicas.

Entre las bases de oxidación, se puede hacer mención de para-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y sus sales de adición.

45 En particular, se puede hacer mención, entre estos acopladores, de meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores de naftaleno, acopladores heterocíclicos, y sus sales de adición.

El o los acopladores están generalmente presentes en una cantidad de entre 0,001% y 10% en peso, y preferiblemente entre 0,005% y 6% en peso con respecto al peso total de la composición de colorante.

50 La o las bases de oxidación presentes en la composición de colorante están generalmente presentes en una cantidad de entre 0,001% y 10% en peso, y preferiblemente entre 0,005% y 6% en peso con respecto al peso total de la composición de colorante.

En general, las sales de adición de las bases de oxidación y los acopladores que pueden usarse en el contexto de la invención se escogen en particular de las sales de adición con un ácido, tales como los hidrocloruros, hidrobromuros,

sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos, y las sales de adición con una base, tales como los hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, aminas o alcanolaminas.

5 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" pretende significar agentes oxidantes químicos distintos del oxígeno atmosférico.

10 El agente oxidante químico puede escogerse, por ejemplo, de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos tales como bromato de sodio, persales tales como perboratos y persulfatos, y enzimas tales como peroxidases y oxidorreductasas de dos o cuatro electrones, por ejemplo uricasas, y oxidasas de cuatro electrones tales como lacasas.

Se prefiere particularmente el uso de peróxido de hidrógeno.

15 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.

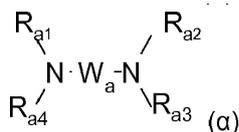
1.2.4 El pH:

20 El pH de la composición que comprende el o los colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente 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 alcalinizantes usados regularmente en la tinción de fibras queratínicas o, como alternativa, usando sistemas de amortiguador convencionales.

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

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

Entre los agentes alcalinizantes, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen amoníaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y también derivados de las mismas, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y los compuestos de fórmula (α) a continuación:



30 en la que W_a es un grupo alquileo (C_1 - C_{10}) lineal o ramificado, preferentemente lineal, divalente, 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.

1.2.5 Formas de la composición:

35 La composición de colorante que comprende el o los colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente, 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 pueden acondicionarse bajo presión en un bote de aerosol en presencia de un propelente y formar una mousse.

40 1.4. Modo de aplicación de los colorantes (I) opcionalmente en presencia de una fuente de calor

Un objeto de la invención es también un procedimiento para teñir materiales queratínicos, en particular fibras queratínicas tales como el cabello, usando uno o más colorantes de fórmula (I) como se define anteriormente.

45 Según una realización particular de la invención, el procedimiento para teñir materiales queratínicos comprende i) la aplicación a dichos materiales, en particular fibras queratínicas tales como el cabello, de uno o más colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) como se define anteriormente, y ii) una fuente de calor tal como vapor y/o una plancha para alisar dichas fibras.

El procedimiento para tratar materiales queratínicos, en particular fibras queratínicas tales como el cabello, comprende las siguientes etapas:

- i) aplicar a las fibras capilares una composición de colorante que comprende, en un medio cosmético, uno o más colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido de la fórmula (I) como se define anteriormente,
- 5 ii) aumentar la temperatura de las fibras capilares a una temperatura de entre 50 y 280°C, posiblemente llevándose a cabo las etapas i) y ii) de forma simultánea o secuencial.

Después de aplicar la composición de colorante, y antes de aumentar la temperatura de las fibras capilares, dicha composición puede dejarse aplicada, generalmente durante 30 segundos a 60 minutos, preferiblemente 5 a 45 minutos. El procedimiento según la invención comprende, preferiblemente después de la etapa de aplicar la composición de colorante, una etapa de aumentar la temperatura de las fibras capilares a una temperatura entre 100 y 250°C. Preferiblemente, la etapa de calentar las fibras queratínicas se lleva a cabo a una temperatura que oscila de 150 a 220°C, preferiblemente que oscila de 160°C a 220°C, preferentemente que oscila de 160°C a 200°C, en particular que oscila de 170°C a 190°C.

Según una realización particular de la invención, la temperatura se incrementa por medio de una plancha.

15 Para los fines de la presente invención, el término "plancha" pretende significar un dispositivo para calentar fibras queratínicas que pone dichas fibras y el dispositivo de calentamiento en contacto.

Las planchas que se pueden usar pueden ser planchas rizadoras, planchas alisadoras, planchas ondulatoras o planchas de vapor.

20 Como ejemplos de planchas que pueden usarse en el procedimiento según la invención, se puede mencionar cualquier tipo de planchas planas o redondas, y en particular, de manera no limitativa, las descritas en las patentes US 4103145, US 4308878, US 5983903, US 5957140, US 5494058 y US 5046516.

El extremo de la plancha que entra en contacto con las fibras queratínicas generalmente tiene dos superficies planas. Estas dos superficies pueden estar hechas de metal o cerámica. En particular, estas dos superficies pueden ser lisas, onduladas o curvadas.

25 La plancha se puede aplicar por golpes sucesivos separados que duran unos segundos, o por movimientos graduales o deslizamiento a lo largo de los mechones de fibras queratínicas, en particular del cabello.

En particular, la plancha se aplica en el procedimiento según la invención mediante un movimiento continuo desde la raíz hasta la punta del cabello, en una o más pasadas, en particular en dos a veinte pasadas. La duración de cada pasada de la plancha puede durar de 2 segundos a 1 minuto.

30 Preferiblemente, la plancha se aplica en el procedimiento según la invención mediante un movimiento continuo desde la raíz hasta la punta del cabello, en una o más pasadas.

35 El procedimiento según la invención también puede comprender una etapa adicional de secado previo total o parcial de las fibras capilares antes de la etapa de aumento de la temperatura, para evitar que se desprendan cantidades significativas de vapor, lo que podría quemar las manos del estilista y cuero cabelludo del sujeto. Esta etapa de pre-secado puede llevarse a cabo, por ejemplo, por medio de una secadora, o una campana a una temperatura inferior a 50°C, o bien secando al aire libre.

El aumento de temperatura puede ser simultáneo con la aplicación de la composición según la invención.

Preferiblemente, el aumento de temperatura sigue a la aplicación de la composición según la invención.

40 Las realizaciones anteriores pueden implementarse usando un dispositivo que comprende una fuente de calor combinada con un depósito de composición cosmética que contiene una composición acuosa tal como agua. A modo de ejemplo, dicho dispositivo de acondicionamiento y aplicación puede comprender:

- un depósito, que se calienta o no se calienta,
- una composición cosmética acuosa, preferiblemente agua,
- un dispositivo de aplicación,
- 45 - un medio de calentamiento colocado a cada lado del dispositivo de aplicación, que hace posible calentar la composición cosmética acuosa a la temperatura deseada, simultáneamente con o después de su aplicación. El medio de calentamiento puede actuar así como un aplicador.

Según una realización de la invención, el tratamiento según la invención se combina con un tratamiento existente de la fibra.

De este modo, en una primera etapa, se puede aplicar ondulación permanente o tinción de oxidación o decoloración o aplicación de champú o un producto de peinado o relajante alcalino, y, en una segunda etapa, se puede aplicar el procedimiento descrito de la invención. La durabilidad del primer tratamiento se ve así reforzada.

5 Según una realización, el procedimiento según la invención se lleva a cabo en fibras queratínicas naturales, en particular cabello natural.

Según una realización, el procedimiento según la invención se lleva a cabo en fibras queratínicas dañadas, en particular cabello dañado. Como se indicó anteriormente, la expresión "cabello dañado" pretende significar cabello seco o grueso o quebradizo o partido o débil.

10 En otras palabras, el procedimiento de tratamiento según la invención se realiza preferiblemente sobre fibras queratínicas, en particular cabello sensibilizado, tales como fibras decoloradas, alisadas u onduladas de forma permanente.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo sobre fibras queratínicas, en particular cabello, que está seco o húmedo. Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo en fibras queratínicas secas, en particular cabello seco.

15 Después de la aplicación a las fibras queratínicas del o de los compuestos (I) o de una composición cosmética que los contenga, y antes de llevar a cabo la etapa de calentamiento de las fibras queratínicas, el o los compuestos (I) o la composición que los contiene se pueden dejar puestos durante un tiempo que oscila de 1 a 60 minutos, preferiblemente que oscila de 2 a 50 minutos, y preferentemente que oscila de 5 a 45 minutos. El período de permanencia puede tener lugar a una temperatura que oscila entre 15°C y 45°C, preferiblemente a temperatura ambiente (25°C).

La composición cosmética descrita anteriormente se aplica ventajosamente a las fibras queratínicas en una cantidad que oscila de 0,1 a 10 gramos, y preferiblemente de 0,2 a 5 gramos de composición por gramo de fibras queratínicas.

Después de la aplicación de la composición cosmética a las fibras queratínicas, estas últimas pueden exprimirse para eliminar el exceso de composición, o se pueden lavar con agua o con un champú.

25 El procedimiento de tratamiento según la invención puede realizarse antes, durante y/o después de un procedimiento adicional de tratamiento cosmético de las fibras queratínicas, tal como un procedimiento para moldear temporalmente, tal como moldear con rulos, un rizador o un alisador, o un procedimiento para moldear permanentemente, ondular o alisar de forma duradera las fibras queratínicas. Preferiblemente, el procedimiento de tinción de la invención implementa una etapa de post-tratamiento que consiste en aplicar una fuente de calor, preferiblemente usando una plancha para alisar las fibras queratínicas, y/o vapor, en particular que proviene de una plancha de vapor, es decir, de un dispositivo que combina vapor y una plancha alisadora.

30 En particular, el procedimiento de tratamiento según la invención puede llevarse a cabo en fibras queratínicas dañadas. El procedimiento de tratamiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente sobre fibras queratínicas sensibilizadas tales como fibras decoloradas, alisadas u onduladas de forma permanente.

35 Según una realización particular de la invención, la etapa de aplicar o tratar fibras queratínicas con vapor se lleva a cabo de manera extemporánea con la de la aplicación o tratamiento de las fibras queratínicas con uno o más colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) como se define anteriormente.

40 Según otra realización particular del procedimiento de la invención, el tratamiento de fibras con uno o más colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) como se define anteriormente y la etapa de tratar las fibras queratínicas se realiza en dos etapas. En una primera etapa, las fibras queratínicas se tratan con uno o más colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) como se define anteriormente, y posteriormente, después de un tiempo de permanencia, la etapa ii) de alisar las fibras queratínicas con una plancha se lleva a cabo sin aclarado intermedio. En particular, el o los colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente, están en una composición de colorante como se define anteriormente en forma líquida (punto 1.2). El tiempo de permanencia después de la aplicación de la composición que contiene los colorantes de fórmula (I) se establece entre 5 minutos y 2 horas. Preferentemente es entre 15 minutos y 1 hora, tal como 30 minutos.

45 La aplicación de uno o más colorantes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente, se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, puede llevarse 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 vapor.

50 Las fibras pueden tratarse con una plancha para alisar las fibras queratínicas asistida con vapor. Estas planchas son las que se pueden obtener comercialmente o las de profesionales.

Otro medio es disponer las fibras queratínicas tratadas de antemano con al menos un colorante que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) según la etapa i) como se define anteriormente, sobre una fuente de vapor tal como un hervidor de agua, un recipiente de agua hirviendo o una plancha de vapor, por ejemplo las planchas disponibles en el mercado tales como Joico K-Pak ReconstRx Vapor Iron y Babyliss Pro230 steam.

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

10 Según otro procedimiento para teñir fibras queratínicas, la composición que comprende al menos un colorante que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente, es una composición acuosa, aplicándose esta composición al cabello seguido de la aplicación de una plancha alisadora que genera vapor *in situ*.

Según una variante del procedimiento para teñir fibras queratínicas, la composición que comprende al menos un colorante que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I) como se define anteriormente, se aplica al cabello húmedo o humedecido, seguido de la aplicación de una plancha alisadora que también genera vapor *in situ*.

- 15 Preferentemente, el procedimiento para teñir fibras queratínicas no usa un agente reductor.

20 Un tratamiento con un agente oxidante químico puede combinarse opcionalmente como un post-tratamiento. Se puede usar cualquier tipo de agente oxidante que sea convencional en el campo como se describió anteriormente. 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 que se puede hacer mención de las peroxidases, las oxidorreductasas de 2 electrones tales como las uricasas, y las oxigenasas de 4 electrones tales como las 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. Está preferiblemente entre 1 y 10 minutos.

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

La aplicación de la composición puede realizarse sobre cabello seco, o puede ir precedida de humectación del cabello.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin ser, sin embargo, de naturaleza limitante.

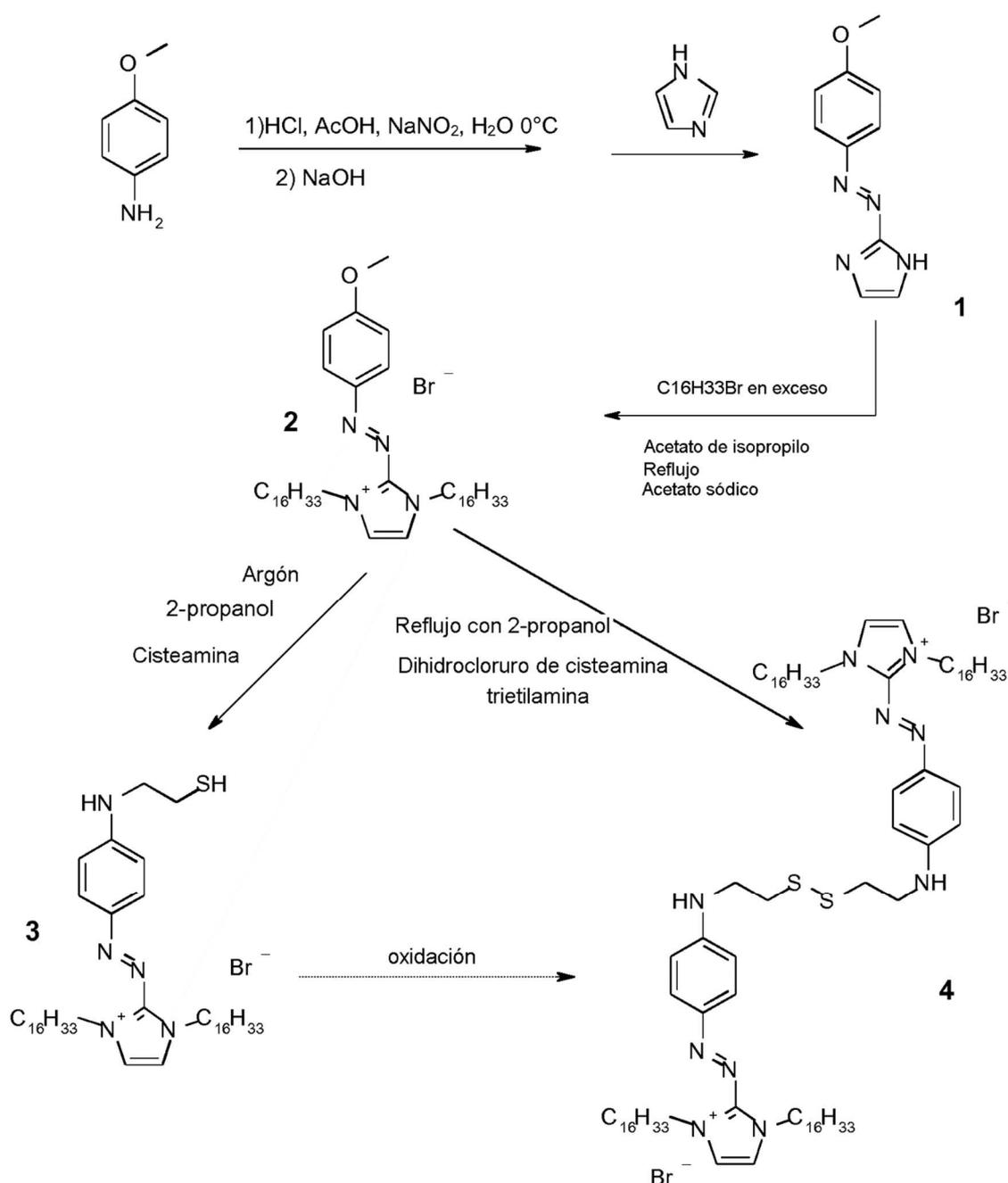
30 Los colorantes directos de tiol, tiol protegido o disulfuro de fórmula (I) que son útiles en la presente invención son compuestos que pueden prepararse según métodos conocidos por los expertos en la técnica, en particular a partir de los métodos descritos en las solicitudes de patente WO 2009/034059, FR 290780, 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 35 2009/040354.

EJEMPLO

Ejemplos de preparación:

Ejemplo de la síntesis de derivado de colorante de tipo cadena grasa de disulfuro (o tiol):

Esquema de síntesis:



Síntesis del compuesto 1:

5 En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un condensador, un termómetro, una alimentación de nitrógeno, un embudo de goteo y un agitador magnético, se colocaron 12,3 gramos de 4-metoxianilina (0,1 mol) en 10 ml de ácido acético y 25 ml de ácido clorhídrico al 37% y 125 ml de agua. El medio de reacción se enfrió entonces hasta 0°C por medio de un baño de hielo, después se añadió gota a gota una disolución de 7,6 gramos (0,11 moles) de nitrito de sodio disuelto en 25 ml de agua, de manera que se mantenga una temperatura de entre 5°C y 0°C . Después de 30 minutos de agitación, se añadieron 3 gramos de urea para eliminar el exceso de nitrito de sodio, después la mezcla se mantuvo en agitación durante 20 minutos a 0°C .

10 Se añadió gota a gota una disolución de 6,8 gramos de imidazol (0,1 moles) disueltos en 125 ml de agua, para mantener la temperatura por debajo de 5°C , y también se añadió gota a gota una disolución de hidróxido de sodio al 40% para mantener el pH del medio de reacción entre 9 y 8,5. La reacción de acoplamiento se obtuvo así después de haber mantenido el medio de reacción a 10°C - 15°C durante 2 horas.

15 El medio de reacción se concentró entonces hasta que se obtuvo un precipitado, que se separó por filtración sobre vidrio sinterizado, se lavó con agua, y después no se secó totalmente.

El producto obtenido se recristalizó entonces en una mezcla de diclorometano/tetraclorometano (5/1) para obtener el producto esperado puro.

Los espectros de RMN y de masas están de acuerdo con la estructura química esperada.

Síntesis del compuesto 2:

5 Se introdujeron 5,6 gramos de compuesto 1 (0,0277 moles) en un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con un condensador, un termómetro, una alimentación de nitrógeno y un agitador magnético, y después se añadieron 4,5 gramos de acetato de sodio (0,0548 moles) y 100 ml de acetato de isopropilo. Después se añadieron 50 gramos de bromohexadecano (0,164 moles), y el medio de reacción se llevó entonces a reflujo durante 12 horas.

10 La progresión de la reacción se monitorizó mediante cromatografía en capa fina para monitorizar la desaparición del producto de partida (compuesto 1) y la formación del compuesto 2 esperado.

Se permitió que la mezcla volviera a la temperatura ambiente, y después se evaporó a presión reducida. El residuo se recogió entonces con acetona, y las sales se eliminaron entonces del medio. Esta operación se realizó 3 veces. La fase de acetona se evaporó nuevamente a presión reducida, y después el residuo se recogió con éter etílico para hacer que precipitara el producto esperado. Se obtuvo así un polvo amarillo después de filtrar y secar.

15 Los espectros de RMN y de masas están de acuerdo con la estructura química esperada.

Síntesis del compuesto 3:

20 Se introdujeron 5 gramos de compuesto 2 (0,00683 moles) en un matraz de tres bocas de 100 ml equipado con un condensador, un termómetro, una alimentación de nitrógeno y un agitador magnético, y después se añadieron 0,8 gramos de cisteamina (0,01037 moles) y 100 ml de 2-propanol. El medio de reacción se mantuvo bajo una corriente de argón, y después se llevó a una T de 60°C. La progresión de la reacción se monitorizó mediante cromatografía en capa fina para monitorizar la desaparición del producto de partida (mancha amarilla) y la formación del producto esperado (mancha roja).

25 Se permitió que la mezcla volviera a la temperatura ambiente, y después se evaporó a presión reducida para sublimar el exceso de cisteamina implicada. El medio siempre se mantuvo bajo argón. Se obtuvo así un polvo rojo después de filtrar y secar.

Los espectros de RMN y de masas están de acuerdo con la estructura química esperada.

Síntesis del compuesto 4:

30 Se introdujeron 0,77 gramos de dihidrocloruro de cisteamina (0,00342 moles) y 50 ml de 2-propanol en un matraz de tres bocas de 100 ml equipado con un condensador, un termómetro, una alimentación de nitrógeno y un agitador magnético. Después se añadieron 0,7 gramos de trietilamina (0,0069 moles), y la mezcla se mantuvo en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después se añadieron 5 gramos de compuesto 2 (0,00683 moles). El medio se llevó entonces a reflujo durante 4 horas. La progresión de la reacción se monitorizó mediante cromatografía en capa fina para monitorizar la desaparición del producto de partida (mancha amarilla) y la formación del producto esperado (mancha roja).

35 Se permitió que la mezcla volviera a la temperatura ambiente, y después se evaporó a presión reducida para obtener una pasta roja. Esta pasta se disolvió posteriormente en 50 ml de acetona, después se enfrió para hacer que precipitaran las sales minerales (hidrocloruro de trietilamina), y después se evaporó nuevamente a presión reducida. Esta operación se repitió 3 veces, para eliminar la cantidad máxima de sales minerales.

40 Posteriormente se llevó a cabo la evaporación a presión reducida para obtener una pasta que se recogió con éter etílico frío para hacer que precipitara el compuesto deseado.

Los espectros de RMN y de masas están de acuerdo con la estructura química esperada.

Evaluación de los compuestos de la invención con respecto al cuidado y reparación de las fibras queratínicas

45 Tinción de la fibra + Cuidado duradero de la fibra capilar. Tinción de la fibra capilar y reparación del estado de la superficie del cabello dañado, protección de la fibra capilar con respecto a las altas temperaturas con efectos cosméticos duraderos.

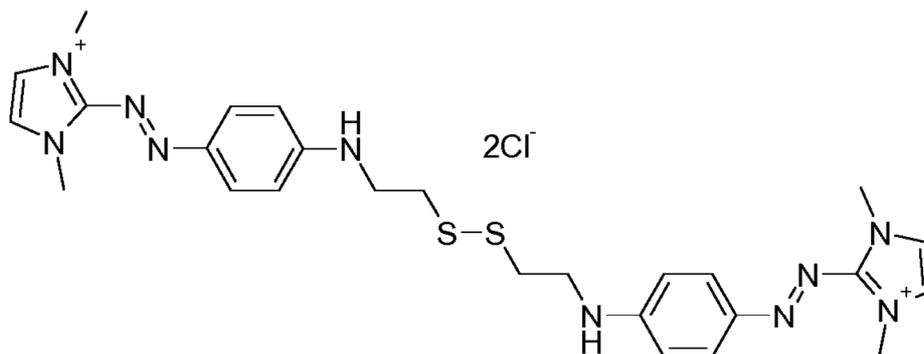
Ejemplos de aplicación:

Los mechones tratados son mechones de 2 gramos de tipo natural caucásico decolorado que tienen una solubilidad reductora de 40; es decir, mechones muy dañados.

Los productos se disuelven en una cantidad de 0,5% a 1% en peso en una mezcla de etanol (15%), alcohol bencílico (5%) y ácido benzoico (0,5%), completándose el resto (79,5%) con agua.

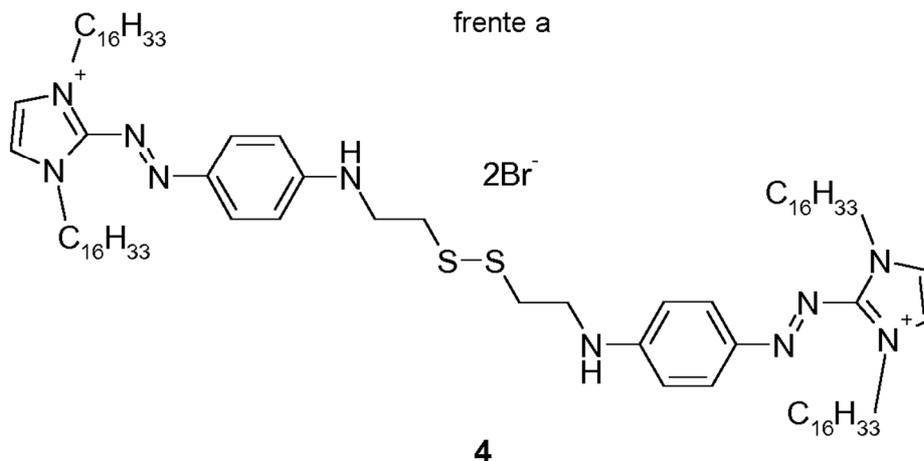
- 5 El mechón de cabello se coloca en un canal inclinado al que se añaden 10 ml de una disolución al 1% del compuesto a estudiar. El mechón se mantiene así a temperatura ambiente durante 20 minutos. Después se enjuaga con agua, después se aplica el secado por soplado, seguido de 10 pasadas con una plancha alisadora a 210°C. Se llevaron a cabo una operación de lavado con champú y 5 operaciones de lavado con champú con una evaluación sensorial después de cada operación de lavado con champú.

Los compuestos estudiados son los siguientes:



Comparativo A

frente a



4

- 10 Evaluación sensorial:

Las mechones tratados con el compuesto según la invención 4 con una plancha alisadora muestran un recubrimiento mayor que los mechones tratados con el comparativo A, y exhiben, cuando están secos, una suavidad mucho más pronunciada después de 1 operación de lavado con champú y aún más después de 5 operaciones de lavado con champú, sin modificar sin embargo la coloración del cabello de una manera visualmente observable.

- 15 El comparativo llevado a cabo con un mechón tratado con A en comparación con un mechón tratado con el compuesto según la invención 4, opcionalmente seguido de un tratamiento con la plancha, muestra la importancia de la presencia de una cadena grasa en el colorante, y la importancia de la plancha alisadora sobre el efecto cosmético observado y sobre la persistencia del efecto. Esto fue confirmado por las medidas espectrocolorimétricas.

Evaluación espectrocolorimétrica:

- 20 El color de los mechones se evaluó en el sistema CIE $L^* a^* b^*$ usando un colorímetro Minolta Spectrophotometer CM3610D. En este sistema $L^* a^* b^*$, los tres parámetros denotan, respectivamente, la intensidad del color (L^*), el eje de color verde/rojo (a^*) y el eje de color azul/amarillo (b^*).

Acumulación del color:

La variación en la coloración entre los mechones de cabello no teñidos y teñidos se define por (ΔE^*) según la siguiente ecuación:

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

5 En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos en mechones de cabello después de la tinción, y L_0^* , a_0^* y b_0^* representan los valores medidos en mechones de cabello antes de la tinción. Cuanto mayor sea el valor de ΔE^* , mayor será la acumulación de color.

Cromaticidad del color:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

La cromaticidad viene dada por la siguiente ecuación: ; cuanto mayor es el valor, más cromático es el color de la fibra.

10

Cromaticidad C^*

| Procedimiento | a^* (D65) | b^* (D65) | C^* (D65) |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| A (comparativo) | 19,64 | 10,98 | 22,50 |
| 4 | 37,70 | 23,14 | 44,23 |

Parece que la composición según la invención que contiene un colorante de disulfuro que porta una cadena alifática de C_{10} - C_{30} hace posible aumentar muy significativamente la cromaticidad del color de las fibras queratínicas.

Acumulación del color: ΔE^* acumulación y potencia

| Procedimiento | L^* (D65) | a^* (D65) | b^* (D65) | ΔE^* acumulación |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|
| 4 | 31,42 | 37,70 | 23,14 | 36,54 |
| 4 + plancha de vapor | 27,97 | 32,84 | 19,52 | 36,85 |

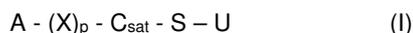
15

Parece que las fibras queratínicas tratadas con un colorante de disulfuro de la invención que contiene una cadena alifática de C_{10} - C_{30} permite obtener coloraciones muy intensas y con una muy buena acumulación del color. Además, la acumulación no varía significativamente incluso después de una plancha de vapor y 5 operaciones de lavado con champú. Específicamente, se obtuvo un ΔE de 36,30 después de 5 operaciones de lavado con champú, mientras que es 36,54 sin plancha de vapor y 36,85 con plancha de vapor.

20

REIVINDICACIONES

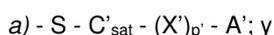
1. Procedimiento para teñir fibras queratínicas, que consiste en aplicar a dichas fibras uno o más colorantes directos catiónicos que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I):



5 sal de los mismos con un ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos o geométricos de los mismos, tautómeros de los mismos, y solvatos de los mismos;

fórmula (I) en la que:

- U representa un radical escogido de:



10 $b) - Y;$

- A y A', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un cromóforo catiónico o no catiónico, preferiblemente un cromóforo catiónico, entendiéndose que al menos uno de los dos cromóforos porta al menos un grupo que porta una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada;

- Y representa i) un átomo de hidrógeno; o ii) un grupo protector de la función tiol;

15 • X y X', que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada de C₁-C₃₀ divalente, lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o en ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos escogidos de:

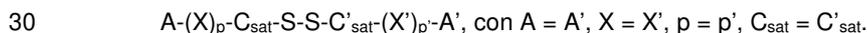
20 ➤ -N(R)-, -N⁺(R)(R)-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, escogiéndose R, que puede ser idéntico o diferente, de un hidrógeno, y un radical alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo de C₁-C₄;

➤ un radical (hetero)cíclico aromático o no aromático, saturado o insaturado, condensado o no condensado, que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, idénticos o diferentes, opcionalmente sustituidos;

- p y p', que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;

25 • C_{sat} y C'_{sat}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena de alquileo de C₁-C₁₈ opcionalmente cíclica, opcionalmente sustituida, lineal o ramificada.

2. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el o los colorantes de fórmula (I) son colorantes de disulfuro, representando U un radical a) -S-C'_{sat}-(X')_{p'}-A'; en particular, los colorantes de fórmula (I) según la invención son disulfuros y simétricos, es decir, la fórmula (I) tiene la siguiente fórmula:



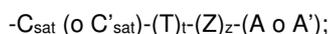
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el o los colorantes de fórmula (I) son colorantes que portan una función tiol o tiol protegido, es decir, representando U el radical b) Y como se define en la reivindicación anterior, en particular Y representa un átomo de hidrógeno.

35 4. Procedimiento de tinción según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los colorantes de fórmula (I) son colorantes con C_{sat} y C'_{sat}, que pueden ser idénticos o diferentes, representando una cadena -(CH₂)_k-, siendo k un número entero entre 1 y 8 inclusive.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los colorantes de fórmula (I) son colorantes que, cuando p y p' es igual a 1, X y X', que pueden ser idénticos o diferentes, representan la siguiente secuencia:



estando dicha secuencia unida simétricamente en la fórmula (I) como sigue:



en la que:

- T y T', que pueden ser idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o combinaciones de los mismos, escogidos de: -O-; -S-; -N(R)-; -N⁺(R)(R^o)-; -S(O)-; -S(O)₂-; -C(O)-; representando R, R^o, que pueden ser

idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, un radical hidroxialquilo de C₁-C₄ o un radical arilalquilo (C₁-C₄); y un radical heterocicloalquilo o heteroarilo preferentemente monocíclico, catiónico o no catiónico, que contiene preferentemente dos heteroátomos (más preferentemente dos átomos de nitrógeno) y que tiene preferentemente 5 a 7 miembros, más preferentemente imidazolio;

5 los índices t y t', que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;

• Z representa:

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

➤ -(CH₂CH₂O)_q- o -(OCH₂CH₂)_q-, en el que q es un número entero entre 1 y 5 inclusive;

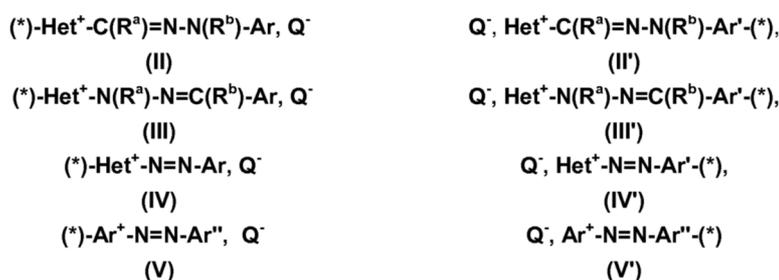
10 ➤ un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo, en el que el radical alquilo tiene C₁-C₄, y el radical arilo tiene preferiblemente C₆, estando opcionalmente sustituido con al menos un grupo SO₃M, representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo de C₁-C₁₈ lineales o ramificados, idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos un hidroxilo;

• z es 0 o 1.

15 6. Procedimiento para teñir fibras queratínicas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los colorantes de fórmula (I) comprenden un cromóforo A y/o A', que puede ser idéntico o diferente, derivado de los siguientes colorantes de acridina:

20 acridonas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azos, hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinos; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazolonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bis-isoindolinas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas tales como azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, tetraazacarbocianinas o (poli)metinos; diazinas; dicetopirrolopirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiазinas; flavonoides tales como flavantronas y flavonas; fluorindinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudo-indigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolinas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; naftoquinonas; nitro, en particular nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perinonas; perilenos; fenazinas; fenoxazina; fenotiazinas; ftalocianina; 25 polienos/carotenoides; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazolonas; pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolinas; quinoftalonas; esquaranos; tetrazolios; tiazinas, tioíndigo; tiopironinas; triarilmetanos, o xantenos; preferentemente, los cromóforos se escogen de cromóforos de tipo poli(azo), hidrazono y azometino, más preferentemente de cromóforos de tipo azo.

30 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los colorantes de fórmula (I) comprenden un cromóforo A y/o A', que puede ser idéntico o diferente, escogido de los siguientes cromóforos catiónicos:



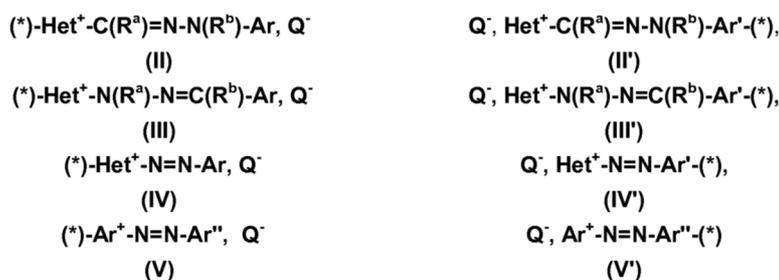
fórmulas (II) a (V')

35 - representando Het⁺ un radical heteroarilo catiónico, que porta preferentemente una carga catiónica endocíclica, tal como imidazolio, indolio o piridinio, opcionalmente sustituido, preferentemente con al menos un grupo alquilo (C₁-C₈), tal como metilo;

- representando Ar⁺ un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que porta una carga catiónica exocíclica, preferentemente amonio, particularmente trialquil(C₁-C₈)amonio, tal como trimetilamonio;

40 - Ar representa un grupo arilo, en particular fenilo, que está opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos dadores de electrones tales como i) alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, iii) (di)(alquil)(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido en el o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) arilalquil(C₁-C₈)amino, v) N-alquil(C₁-C₈)-N-arilalquil(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido, o, como alternativa, Ar representa un grupo julolidina;

- Ar' es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido, tal como fenileno, particularmente para-fenileno, o naftaleno, que están opcionalmente sustituidos, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo o alcoxi (C₁-C₈);
- 5 - Ar'' es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo o pirazolilo, que están opcionalmente sustituidos, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo, (di)(alquil)(C₁-C₈)amino, alcoxi (C₁-C₈) o fenilo;
- R^a y R^b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈), que está opcionalmente sustituido, preferentemente con un grupo hidroxilo;
- 10 o también, el sustituyente R^a con un sustituyente de Het⁺, y/o R^b con un sustituyente de Ar, forman, junto con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo;
- particularmente, R^a y R^b representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), que está opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;
- Q⁻ representa un contraión aniónico orgánico o mineral, tal como un haluro o un alquilsulfato;
- (*) representa la parte del cromóforo unida al resto de la molécula de fórmula (I);
- 15 - entendiéndose que al menos uno de los grupos Het⁺, Ar⁺, Ar y Ar' porta al menos una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada; preferiblemente, un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alqueno (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado;



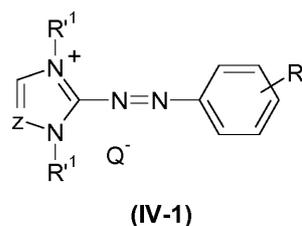
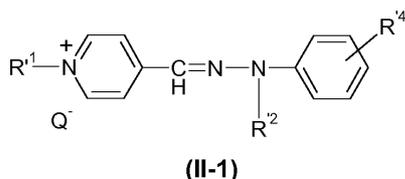
fórmulas (II) a (V'):

- 20 - representando Het⁺ un radical heteroarilo catiónico, que porta preferentemente una carga catiónica endocíclica, tal como imidazolio, indolio o piridinio, opcionalmente sustituido, preferentemente con al menos un grupo alquilo (C₁-C₈), tal como metilo;
- representando Ar⁺ un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que porta una carga catiónica exocíclica, preferentemente amonio, particularmente trialquil(C₁-C₈)amonio, tal como trimetilamonio;
- 25 - Ar representa un grupo arilo, en particular fenilo, que está opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos dadores de electrones tales como i) alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, iii) (di)(alquil)(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido en el o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) arilalquil(C₁-C₈)amino, v) N-alquil(C₁-C₈)-N-arilalquil(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido, o, como alternativa, Ar representa un grupo julolidina;
- 30 - Ar' es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido, tal como fenileno, particularmente para-fenileno, o naftaleno, que están opcionalmente sustituidos, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo o alcoxi (C₁-C₈);
- Ar'' es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo o pirazolilo, que están opcionalmente sustituidos, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo, (di)(alquil)(C₁-C₈)amino, alcoxi (C₁-C₈) o fenilo;
- 35 - R^a y R^b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈), que está opcionalmente sustituido, preferentemente con un grupo hidroxilo;
- o también, el sustituyente R^a con un sustituyente de Het⁺, y/o R^b con un sustituyente de Ar, forman, junto con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo;
- 40 particularmente, R^a y R^b representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), que está opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;

- Q⁻ representa un contraión aniónico orgánico o mineral, tal como un haluro o un alquilsulfato;
- (*) representa la parte del cromóforo unida al resto de la molécula de fórmula (I);
- entendiéndose que al menos uno de los grupos Het⁺, Ar⁺, Ar y Ar' porta al menos una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada; preferiblemente, un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alquenilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado;

5

en particular, los cromóforos catiónicos (A) y (A') portan cargas catiónicas endocíclicas de tipo azo o hidrazono de fórmula (II) a (IV') como se definen anteriormente, más particularmente, los cromóforos catiónicos (A) y (A') tienen las siguientes fórmulas:



10 fórmulas (II-1) y (IV-1) en las que:

- R¹ y R², que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C₁-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alquenilo (C₂-C₃₀) lineal o ramificado;
- R_a representa un grupo amino NR'₂R'₃, representando R'₂ y R'₃, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₃₀) lineal o ramificado o alquenilo (C₂-C₃₀) lineal o ramificado; y
- R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo dador de electrones, tal como alquilo (C₁-C₃₀) opcionalmente sustituido, alcoxi (C₁-C₃₀) opcionalmente sustituido, o (di)alquil(C₁-C₃₀)amino opcionalmente sustituido en el o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo;
- Z representa un grupo CH o un átomo de nitrógeno, preferentemente CH,
- Q⁻ es como se define anteriormente, particularmente un haluro, tal como cloruro, o un alquilsulfato, tal como metilsulfato o mesitilo;

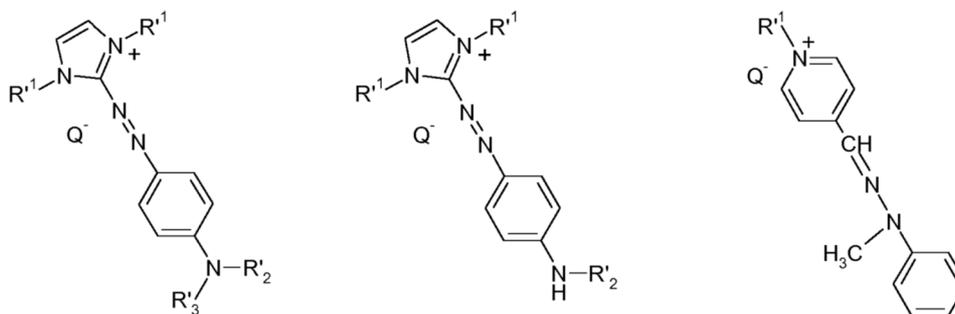
20

entendiéndose que:

- el cromóforo (II-1) o (IV-1) está unido al resto de la molécula de fórmula (I) mediante R², R¹, R⁴ o R_a, en cuyo caso uno de los átomos de hidrógeno de R², R¹ o R⁴ está sustituido por X o X' si p = 1 o p' = 1, o también por C_{sat} o C_{sat}' si p = 0 o p' = 0, y
- al menos uno de los grupos R¹, R², R³, R⁴ y R_a porta al menos una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada; preferiblemente, R¹ representa un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alquenilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado;

25

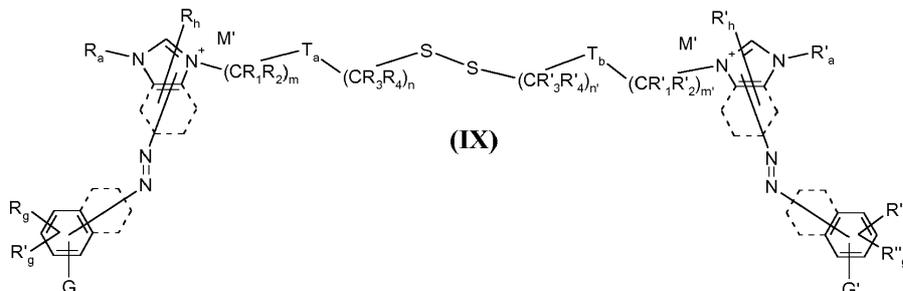
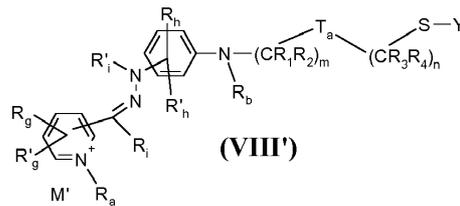
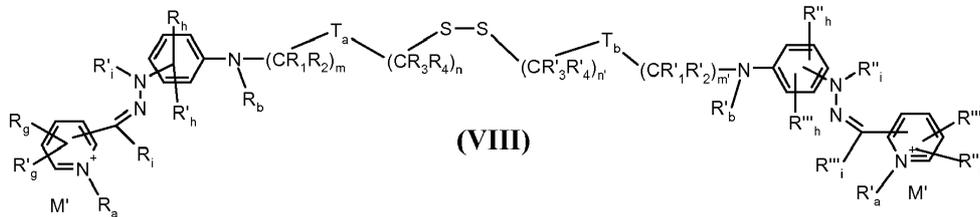
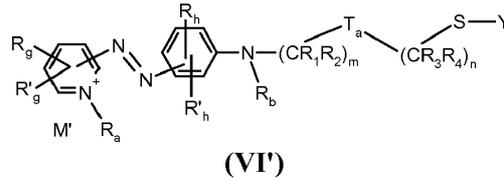
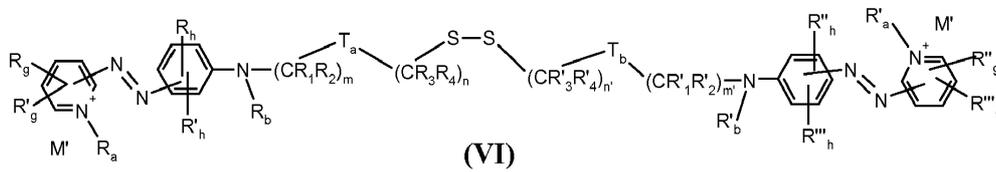
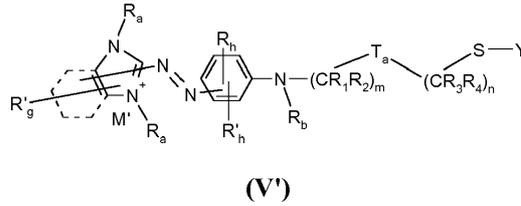
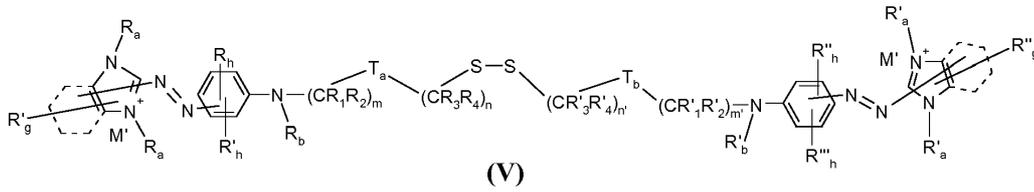
más particularmente, los cromóforos (A) y (A') derivan de lo siguientes colorantes:

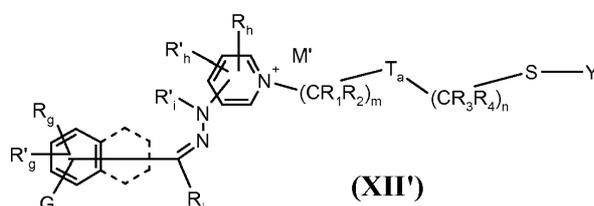
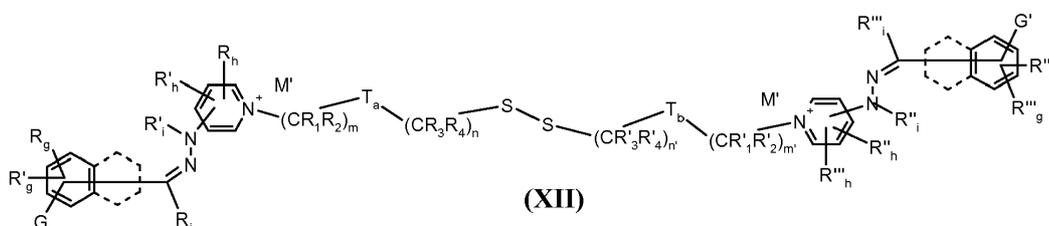
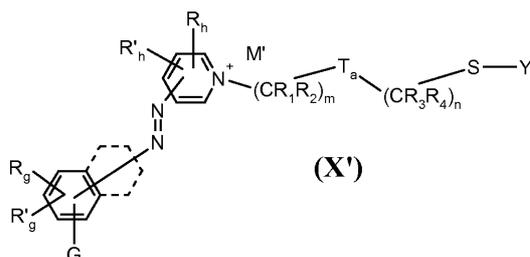
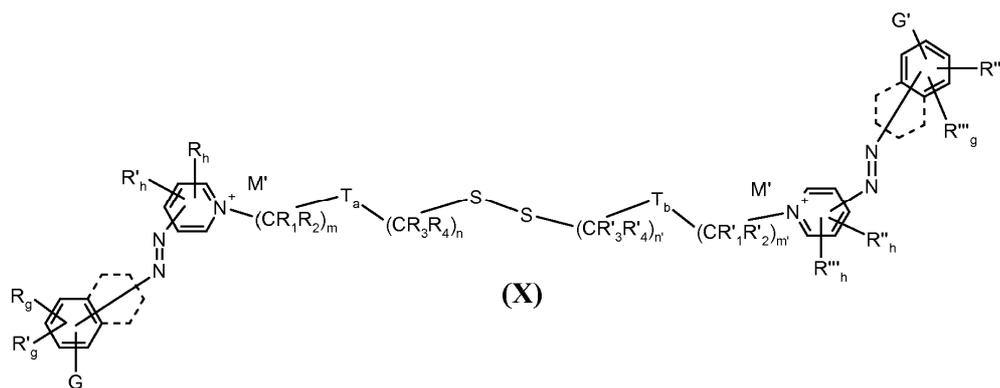
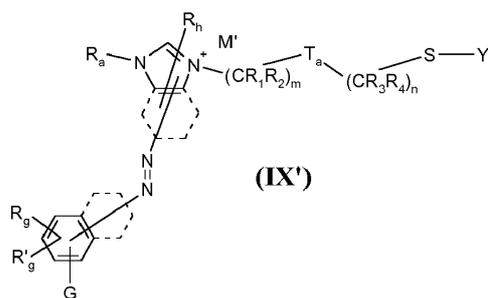


30

- siendo Q⁻ un contraión aniónico como se define anteriormente, particularmente un haluro, tal como cloruro, o un alquilsulfato tal como metilsulfato o mesitilo,
- representando R¹ un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alquenilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, preferiblemente un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los colorantes de fórmula (I) son colorantes disulfuro escogidos de aquellos que tienen las siguientes fórmulas:





5

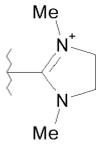
fórmulas (V) a (XII) y (V') a (XII') en las que:

- G y G', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o i) un grupo -NR_cR_d o -NR'_cR'_d; ii) alcoxi de C₁-C₆ opcionalmente sustituido, preferentemente no sustituido; o iii) un grupo alcoxi (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado o un grupo alqueniloxi (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado;
- 10 • Ra y R'a, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo arilalquilo (C₁-C₄) o un grupo alquilo de C₁-C₆ opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o amino, un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, o un grupo alquenilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado; preferentemente, Ra y R'a representan un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado;

- R_b y R'_b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C_1-C_4), o un grupo alquilo de C_1-C_6 opcionalmente sustituido;
 - R_c , R'_c , R_d y R'_d , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C_1-C_4), un grupo alquilo de C_1-C_6 opcionalmente sustituido o un grupo alquilo ($C_{10}-C_{30}$) lineal o ramificado, o un grupo alquenilo ($C_{10}-C_{30}$) lineal o ramificado; R_c , R'_c , R_d y R'_d representan preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 opcionalmente sustituido o un grupo alquilo ($C_{10}-C_{30}$) lineal o ramificado;
- 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 C_1-C_4 , dialquilamino de C_1-C_4 , ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi (C_2-C_4), alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C_1-C_{16} opcionalmente sustituido con un grupo escogido de alcoxi de C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C_1-C_4 y dialquilamino de C_1-C_4 , 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 idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno; preferentemente, R_g , R'_g , R''_g , R'''_g , R_h , R'_h , R''_h , y R'''_h representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, o un grupo alquilo de C_1-C_3 ;
 - 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 C_1-C_4 , dialquilamino de C_1-C_4 , nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi (C_2-C_4), alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C_1-C_{16} opcionalmente sustituido con: un grupo escogido de alcoxi de C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C_1-C_4 , dialquilamino de C_1-C_4 , o como alternativa, 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 idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno; preferentemente, R_g y R'_g ; R''_g y R'''_g forman juntos un grupo benzo;
 - 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''_c ; R_d y R'_d ; R'_d y R''_d forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C_1-C_6), preferentemente un heterociclo de 5 a 7 miembros que contiene uno o dos heteroátomos escogidos de nitrógeno y oxígeno; más preferentemente, el heterociclo se escoge de grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidinilo 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 C_1-C_4 ;
 - R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , 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_4 , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino de C_1-C_4 o dialquilamino C_1-C_4 , formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno que los porta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; preferentemente, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 , y R'_4 son átomos de hidrógeno o un grupo amino; más preferentemente, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 , y R'_4 representan un átomo de hidrógeno;
 - T_a , 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 $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^\circ)-$, $-C(O)-$, representando R, R° , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , un radical hidroxialquilo de C_1-C_4 ; o un arilalquilo (C_1-C_4); 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 $-N^+(R)(R^\circ)-$, Q, representando R, R° , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_4 ; un grupo alquilo de C_1-C_6 opcionalmente sustituido o un grupo alquilo ($C_{10}-C_{30}$) lineal o ramificado, y representando Q un contraión aniónico; más preferentemente, T_a y T_b representan un enlace σ o $-C(O)-N(R)-$ o $-N(R)-C(O)-$; iii) o un radical heterocicloalquílico o heteroarílico catiónico o no catiónico, preferentemente monocíclico, preferentemente idéntico, que contiene preferentemente dos heteroátomos (más preferentemente dos átomos de nitrógeno), y que comprende preferentemente de 5 a 7 miembros anulares, tal como imidazolilo;



-  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; en particular, cuando el anillo está presente, el anillo es un benzo; preferentemente, está ausente del anillo de imidazolio o de fenilo;
- 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 es como se define en la reivindicación 1; en particular, Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo protector, tal como:
 - alquil(C₁-C₄)carbonilo, por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;
 - arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - (di)alquil(C₁-C₄)aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
 - (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
 - arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo;
 - heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros, tal como imidazolilo o piridilo;
 - heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros, tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolio; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;
 - heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros, tal como bencimidazolio o benzoxazolio; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;
 - heterociclo catiónico de fórmula a continuación:

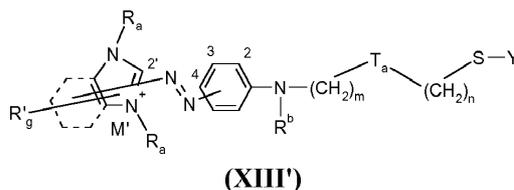
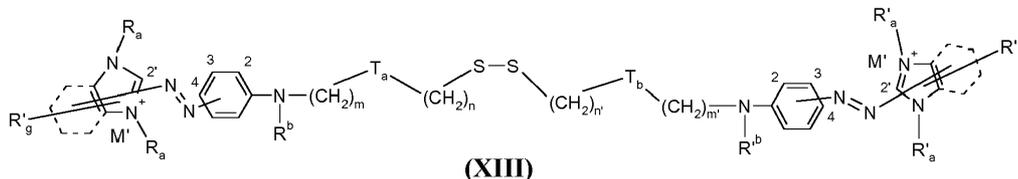


An^{'''}

 - -C(NH₂)=N⁺H₂; An^{'''}; siendo An^{'''} un contraión aniónico como se define anteriormente;
 - -C(NH₂)=NH;
 - SO₃⁻, M⁺, representando M⁺ un metal alcalino tal como sodio o potasio; preferentemente, Y representa un átomo de hidrógeno; y
 - 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;
 - entendiéndose que al menos uno de los grupos G, G', R_a, R'_a, R_c, R'_c, R_d y R'_d porta al menos un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, o un grupo alqueno (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, preferiblemente al menos un grupo alquilo (C₁₀-C₃₀) lineal o ramificado, más preferentemente lineal;

en particular, los colorantes de fórmula (I) se escogen de colorantes cromóforos de disulfuro, tiol o tiol protegido, de tipo azo, escogidos preferiblemente de las fórmulas (V) y (V'), como se define anteriormente, representando preferiblemente R_a y R'_a , que son idénticos, un grupo alquilo (C_{10} - C_{30}) lineal o ramificado, más preferentemente lineal.

9. Procedimiento de tinción según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los colorantes de fórmula (I) son colorantes escogidos de aquellos de las fórmulas (XIII) a (XIII') a continuación:



sales de los mismos con ácidos orgánicos o minerales, isómeros ópticos e isómeros geométricos de los mismos, y solvatos tales como hidratos;

10 fórmulas (XIII) a (XIII') en las que:

- R_a y R'_a , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C_{10} - C_{30}) lineal o ramificado, o un grupo alqueno (C_{10} - C_{30}) lineal o ramificado; preferiblemente, R_a y R'_a son idénticos, y representan un grupo alquilo (C_{10} - C_{30}) lineal o ramificado, en particular lineal;
- R_b y R'_b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 - C_6 ;
- 15 • R'_g y R''_g , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo halógeno, un grupo amino, alquilamino de C_1 - C_4 , dialquilamino de C_1 - C_4 , ciano, carboxi o hidroxilo, un radical acilamino, alcoxi de C_1 - C_4 , alquilcarbonilo, alcocarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo de C_1 - C_6 ; en particular, R'_g y R''_g representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4), preferiblemente hidrógeno;
- 20 • 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 $-O-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$, Q^- y $-C(O)-$, representando R , R^o , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1 - C_4 ; preferentemente, T_a es idéntico a T_b , y representan un enlace covalente σ o un grupo escogido de $-N(R)-$, $-C(O)-N(R)-$ y $-N(R)-C(O)-$, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 - C_4 ; más preferentemente, T_a y T_b representan un enlace σ ;

-  es como se define en la reivindicación anterior; preferentemente, está ausente del anillo de imidazolium o fenilo;

- 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 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo protector escogido de:

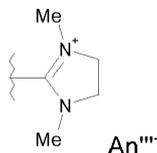
- alquil(C_1 - C_4)carbonilo, por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
- 35 ➤ alcoxi(C_1 - C_4)carbonilo;
- ariloxycarbonilo;

- arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
- arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo;

- 5
- heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros, tal como imidazolilo o piridilo;
 - heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros, tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolilo; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;

- 10
- heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros, tal como bencimidazolilo o benzoxazolilo; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, tal como metilo;

- heterociclo catiónico de fórmula a continuación:

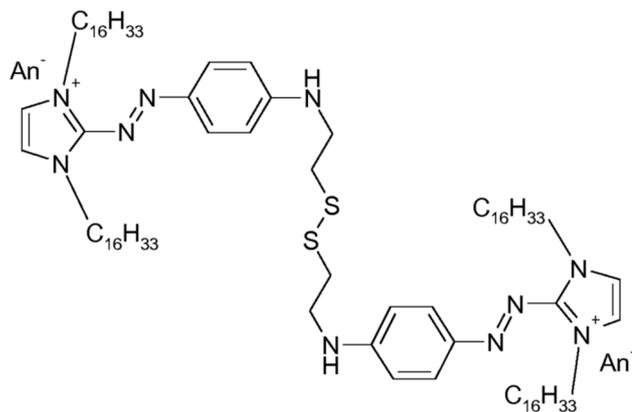


- 15
- -C(NH₂)=N⁺H₂; An'''; siendo An''' un contraión aniónico como se define anteriormente;
 - -C(NH₂)=NH;
 - SO₃⁻, M⁺, representando M⁺ un metal alcalino tal como sodio o potasio; preferiblemente, Y representa un átomo de hidrógeno; y

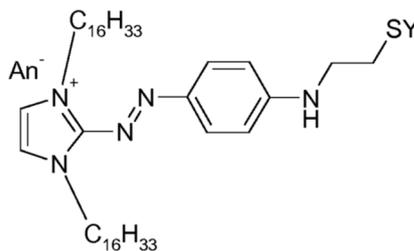
- representando M' un contraión aniónico, derivado de una sal de un ácido orgánico o mineral, o de una base orgánica o mineral que asegure la neutralidad eléctrica de la molécula.

- 20
- en particular, el grupo azo que une la parte de (benzo)imidazolilo al fenilo está en la posición orto o para con respecto al piridinio, es decir, en la posición 2'-4, 4-2', 2'-4 y 4-2', preferiblemente en la posición para 2'-4 y 4-2'.

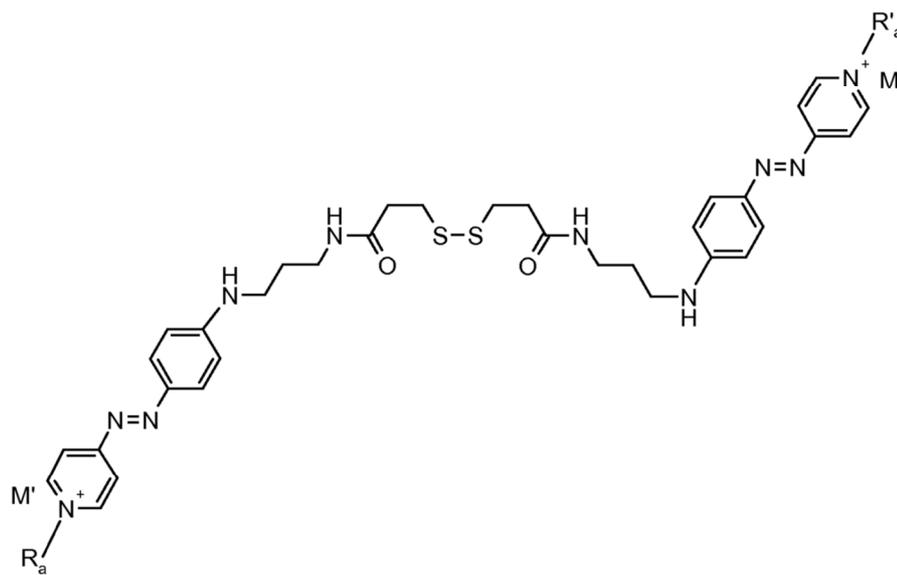
10. Procedimiento de tinción según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los colorantes de fórmula (I) son colorantes escogidos de aquellos que portan las siguientes fórmulas:



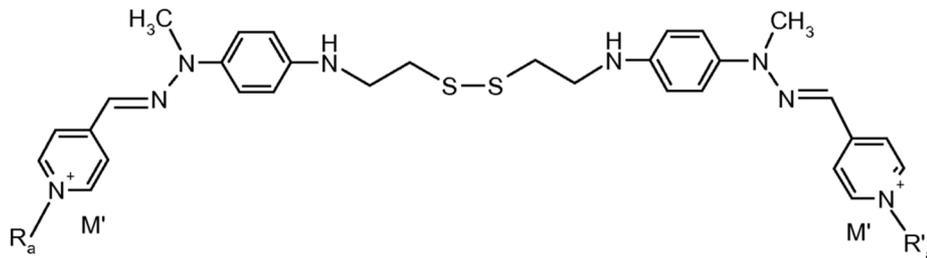
1



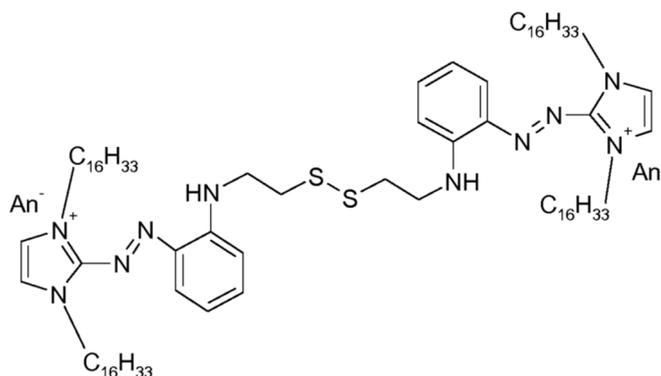
2



3



4

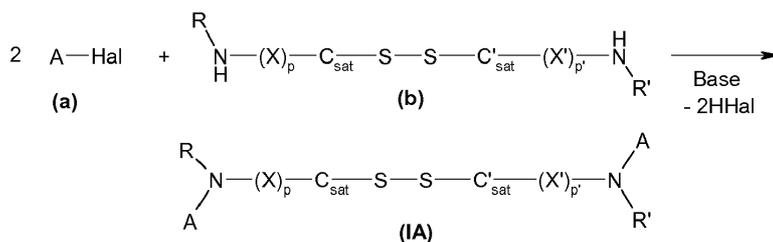


representando An⁻, M⁺, que pueden ser idénticos o diferentes, preferentemente idénticos, contraiones aniónicos; más particularmente, el contraión aniónico se escoge de haluros tales como cloruro, alquilsulfato tal como metilsulfato y mesilato; Y es como se define en una de las reivindicaciones 1, 8 y 9, y representa preferiblemente

- 5
- alquil(C₁-C₄)carbonilo, por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;
 - arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- 10
- arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo;
 - heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros, tal como imidazolilo o piridilo;
 - -C(NH₂)=N⁺H₂; An^{'''-}, representando An^{'''-} un contraión aniónico como se define anteriormente; más preferentemente, R es un átomo de hidrógeno; y

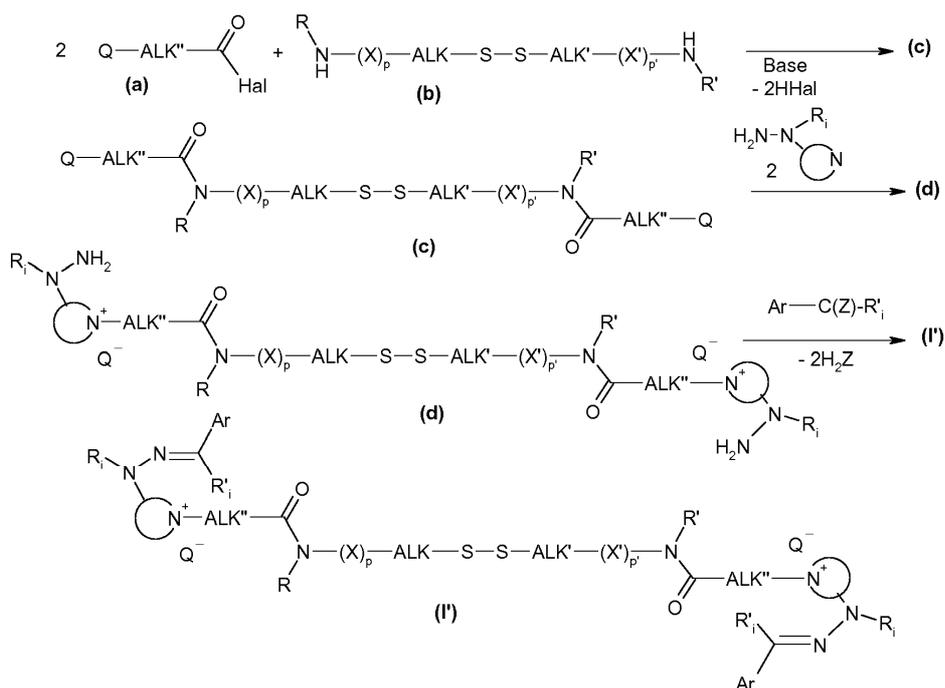
R'_a representa un grupo n-alquilo (C₁₄-C₂₀), tal como un grupo n-(alquilo de C₁₆).

- 15
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que no usa un agente reductor.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que no usa un agente oxidante químico.
13. Uso de al menos un colorante directo que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, para proteger dichas fibras contra tratamientos térmicos a una temperatura mayor o igual a 80°C, proporcionados en particular por una plancha de vapor y/o una plancha alisadora,
- 20
- en particular procedente de una plancha de vapor.
14. Colorante directo que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
15. Composición que comprende uno o más colorantes directos que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 25
16. Procedimiento para preparar colorantes de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que consiste en:
- usar dos equivalentes de reactivos que comprenden un cromóforo y al menos un grupo nucleófilo tal como halógeno (a) y un equivalente de compuesto de amino disulfuro (b):



representando Hal un grupo nucleófilo tal como halógeno, (poli)halogenoalcoxi (C₁-C₄), (poli)halogenosulfoxi (C₁-C₄), siendo X, X', p, p', C_{sat} y C'_{sat} como se definen para el compuesto (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, representando R y R' un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido; representando A un cromóforo como se define anteriormente para (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, R y R' o también A representa un cromóforo que comprende un grupo nucleófilo como se define, que reacciona con uno o dos equivalentes de aminoalquilo, seguido de una reacción de alquilación usando, por ejemplo, haluro de alquilo (C₁₀-C₃₀), preferiblemente A representa un cromóforo catiónico de tipo hidrazono de fórmulas (II) y (III'), o un cromóforo catiónico de tipo azo (IV), (IV'), (V) y (V') como se define en la reivindicación 7; llevándose a cabo esta reacción preferiblemente en un disolvente prótico polar, en particular en el reflujo del disolvente, preferiblemente, el disolvente es un alcohol tal como etanol;

- o la primera etapa consiste en preparar el reactivo de disulfuro (c) sobre el que se injertará un heteroarilo sustituido con al menos un grupo alquilo (C₁-C₆), tal como una piridina sustituida con un grupo hidrazino (d), que, a su vez, reacciona con un reactivo de aril(tio)aldehído o aril(tio)cetona que comprende al menos un grupo que porta una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada; con eliminación de H₂O o H₂S, para dar un colorante de disulfuro que porta un cromóforo de tipo hidrazono (I'), y también isómeros ópticos y geométricos del mismo, que pertenece a la fórmula (I) según la invención:



en los compuestos (a), (b), (c), (d) y (I'):

- 20 • Q representa un grupo electrófilo tal como halógeno, (poli)halo(C₁-C₆)-S(O)₂-O-, alquilsulfonilo Alk (C₁-C₆)-S(O)₂O-, tal como metilsulfonilo y etilsulfonilo; arilsulfonilos: Ar-S(O)₂O-, tal como bencenosulfonilo y toluenosulfonilo; (poli)(hidroxi)alquil(C₁-C₆)carbonilo, alquilsulfonilo: Alk-O-S(O)O-; arilsulfonilos: Ar-O-S(O)O-, tales como bencenosulfonilo y toluenosulfonilo; alcoxisulfonilos: Alk-O-S(O)₂O-; ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O-, fosfonilo; y boratos tales como tetrahaloborato;
- 25 • Q' representa un contraión aniónico que deriva de Q como se define en la reivindicación 7;
- ALK, ALK', ALK'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C₁-C₆) lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, tal como etileno o propileno;

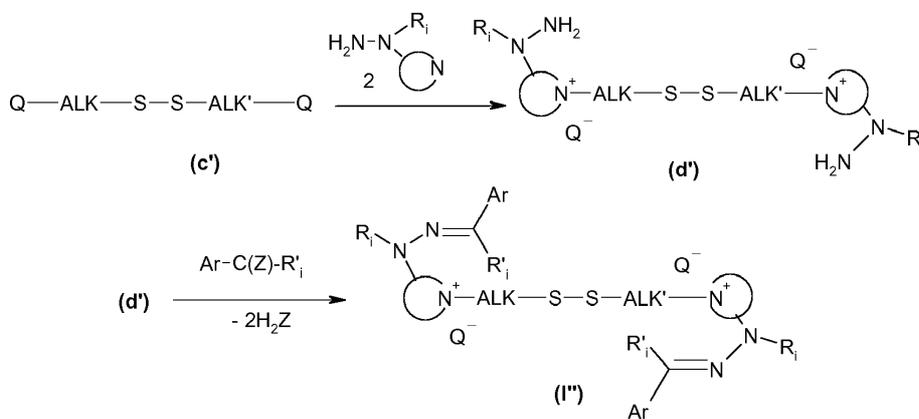
- Hal, X, X', p y p' son como se definen anteriormente;
- Z representa un átomo de oxígeno o de azufre, preferiblemente oxígeno;
- R_i y R'_i son como se definen anteriormente;

5  representa un grupo heteroarilo que comprende al menos un átomo de nitrógeno sustituido con al menos un grupo alquilo (C₁-C₆), preferiblemente metilo;

•  representa un grupo heteroarilo catiónico sustituido con al menos un grupo alquilo (C₁-C₆), preferiblemente metilo, y que comprende al menos un amonio;

• Ar representa un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, preferiblemente fenilo, que comprende al menos un grupo que porta una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada;

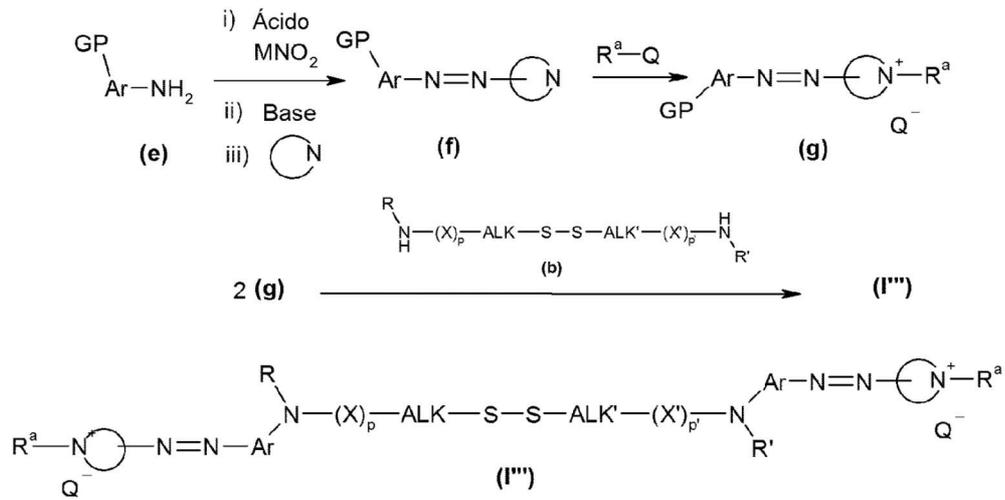
10 - o cuando el compuesto de disulfuro tiene un enlazador alquilénico que no está interrumpido entre el cromóforo y el grupo disulfuro vía un heteroátomo o un grupo -N(R)-, -N⁺(R)(R)-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, o una combinación de los mismos, con R como se define anteriormente, y se puede preparar según el siguiente esquema de síntesis:



15 con ALK, ALK', Q, Q', R₁, Z, R₁, R'₁, Ar como se definen anteriormente; y  representa un grupo heteroarilo catiónico que comprende al menos un amonio;

20 - o usando el reactivo cromóforo de tipo azo (f) que comprende un grupo saliente GP, tal como haluro, mesilato o tosilato, una parte (hetero)aromática Ar y un grupo heteroarílico que comprende al menos un átomo de nitrógeno, tal como un (benzo)imidazolilo, que se prepara a partir de un compuesto (hetero)aromático (e) que comprende al menos un GP y un grupo amino, en presencia i) de ácido, en particular una mezcla de ácido orgánico e inorgánico, preferiblemente en una mezcla con un ácido carboxílico y de ácido clorhídrico, y de MNO₂, representando M un metal alcalino o alcalino-térreo, preferiblemente en agua, y a una temperatura entre 0°C y 5°C; después, ii) de una base tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; después, iii) de un heteroarilo que comprende al menos un átomo de nitrógeno, tal como (benzo)imidazol, preferiblemente imidazol; el compuesto (f) se puede alquilar entonces, en particular, con R^a, una cadena alifática de C₁₀-C₃₀ lineal o ramificada, saturada o insaturada, usando un reactivo R_a-Q, representando Q un grupo saliente tal como haluro, para dar el intermedio (g); este último se puede hacer reaccionar entonces con el reactivo de diaminosulfuro (b) para dar el azocompuesto (I''') según la invención:

25



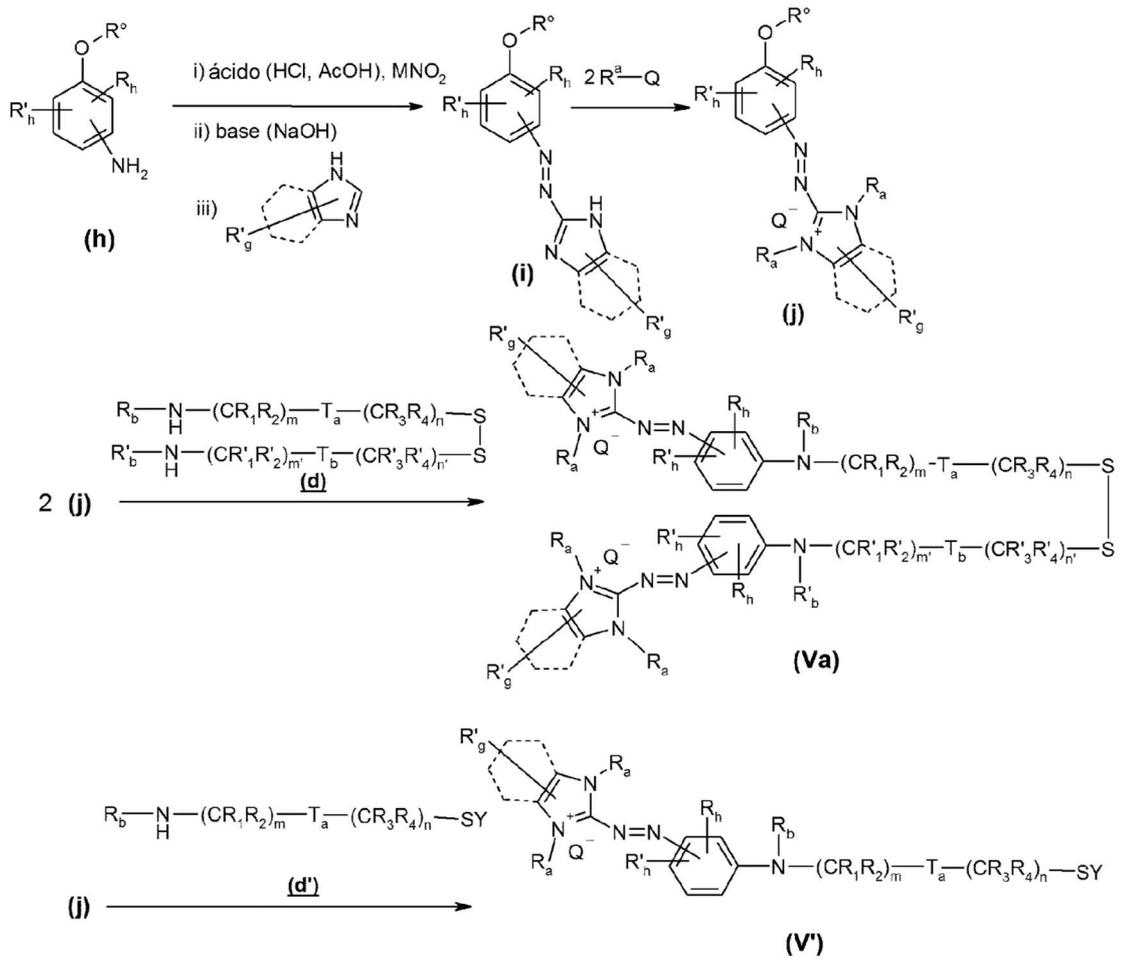
con ALK, ALK', X, X', p, p', Q, Q⁻, Ar, GP y C_N^+ como se definen anteriormente;

R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);

C_N representa un grupo heteroarilo que comprende al menos un átomo de nitrógeno.

- 5 17. Procedimiento para preparar, según la reivindicación anterior, los colorantes de fórmulas (Va) y (V'), que consiste en hacer reaccionar una anilina sustituida con un grupo alcoxi o benciloxi (h) con i) un ácido, preferiblemente ácidos minerales tales como ácido clorhídrico o un ácido carboxílico tal como ácido acético, en presencia de un compuesto nitrogenado MnO_2 , representando M un contraión catiónico tal como Na o K, después ii) con una base orgánica o mineral, preferiblemente una base mineral, tal como hidróxido de sodio, entonces iii) un derivado de imidazolilo, opcionalmente condensado con un grupo (hetero)arilo, preferiblemente un grupo benzo, para dar el azocompuesto (i);
- 10 este último reacciona con al menos 2 equivalentes molares de un agente alquilante tal como R^a-Q , con R_a y Q como se definen anteriormente, para dar el compuesto (j);
- haciendo reaccionar dos equivalentes de (j) con un compuesto de aminodisulfuro (d), para dar el colorante de disulfuro (Va);
- 15 - o haciendo reaccionar un equivalente molar de (j) con un compuesto de tiol o tiol protegido (d') para dar el colorante de tiol o tiol protegido (V') como se define en la reivindicación 8;

según el siguiente esquema:



siendo R_a , R_b , R'_b , R'_g , R_h , R'_h , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , Y , m , m' , n , n' , T_a , T_b , y como se definen en la reivindicación 8 o 9, siendo Q como se define en la reivindicación anterior, y representando R^o un grupo alquilo (C_1 - C_6), (hetero)arilo o bencilo.