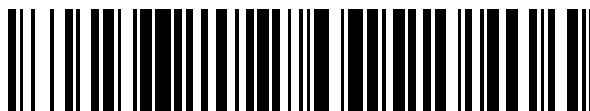


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 920**

51 Int. Cl.:

| | |
|------------------|-----------|
| A61K 8/41 | (2006.01) |
| A61K 8/44 | (2006.01) |
| A61K 8/46 | (2006.01) |
| A61K 8/49 | (2006.01) |
| A61K 8/60 | (2006.01) |
| A61Q 5/06 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2012 PCT/EP2012/052748**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12113722**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2012 E 12705281 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2677995**

54 Título: **Composición para teñir fibras de queratina que comprende un tinte directo que lleva una función disulfuro/tiol, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero, un agente alcalino y un agente reductor**

30 Prioridad:

25.02.2011 FR 1151555
03.03.2011 US 201161448769 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2017

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

GUERIN, FRÉDÉRIC y
POURILLE, CHRYSTEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 627 920 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para teñir fibras de queratina que comprende un tinte directo que lleva una función disulfuro/tiol, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero, un agente alcalino y un agente reductor

La invención se refiere a un proceso para teñir y/o aclarar fibras de queratina usando tintes directos.

- 5 Es práctica conocida teñir fibras de queratina por teñido directo o teñido semi-permanente. El teñido directo o teñido semi-permanente consiste en introducir color mediante una molécula coloreada que llega a adsorberse sobre la superficie del pelo o que penetra en el pelo. Así, el proceso convencionalmente usado en el teñido directo consiste en aplicar a las fibras de queratina tintes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen afinidad por las fibras, dejar las fibras en contacto con las moléculas colorantes y entonces aclarar opcionalmente las fibras. Generalmente, esta técnica conduce a coloraciones cromáticas.

Se ha realizado investigación científica durante varios años para modificar el color de los materiales de queratina, especialmente las fibras de queratina, y en particular para ocultar fibras blancas, para modificar el color de las fibras permanentemente o temporalmente, y para satisfacer los nuevos deseos y necesidades en términos de colores y durabilidad.

- 15 Las solicitudes de patente EP 1 647 580, WO 2005/097 051, EP 2 004 759, EP 2 075 289, WO 2007/110 541, WO 2007/110 540, WO 2007/110 539, WO 2007/110 538, WO 2007/110 537, WO 2007/110 536, WO 2007/110 535, WO 2007/110 534, WO 2007/110 533, WO 2007/110 532, WO 2007/110 531, EP 2 070 988, WO 2009/040 354 y WO 2009/034 059 desvelan tintes directos que llevan una función disulfuro, tiol o tiol protegida para teñir el pelo. Los colores obtenidos no son suficientemente satisfactorios, especialmente en términos de intensidad de la coloración, selectividad de color entre la raíz y la punta, y cromaticidad del color.

- El objetivo de la presente invención es proporcionar novedosos sistemas para teñir el pelo, que hagan posible, incluso sin el uso de un agente de oxidación químico, obtener coloraciones mejoradas, especialmente en términos de solidez con respecto a agentes externos, homogeneidad de la coloración (poca selectividad entre la raíz y la punta de las fibras de queratina), e intensidad, y/o que no alteren las propiedades cosméticas de las fibras de queratina.

El objetivo se logra con la presente invención, siendo un primer objeto una composición cosmética que comprende:

j) al menos un tinte directo que lleva una función disulfuro, una función tiol o una función tiol protegido, especialmente de fórmula (I):



- 30 sales del mismo con un ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos o geométricos del mismo, tautómeros del mismo, y solvatos del mismo tales como los hidratos,

en cuya fórmula (I):

- U representa un radical elegido de:
 - a) - S - C_{sat}' - (X')p' - A'; y
 - 35 b) - Y;
- A y A', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical que contiene al menos un cromóforo catiónico cuaternizado o al menos un cromóforo que lleva un grupo cuaternizado o cuaternizable;
- Y representa i) un átomo de hidrógeno; o ii) un grupo protector de función tiol;
- 40 • X y X', que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena basada en hidrocarburo C₁-C₃₀ divalente lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos elegidos de:
 - 45 ➤ -N(R)-, -N+(R)(R)-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂- con R, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de un hidrógeno y un radical alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo o aminoalquilo;
 - un radical (hetero)cíclico aromático o no aromático, saturado o insaturado, condensado o no condensado, que opcionalmente comprende uno o más heteroátomos idénticos o diferentes, opcionalmente sustituidos;
- p y p', que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;

- C_{sat} y C'_{sat} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena de alquileo C_1-C_{18} lineal o ramificada, o cíclica, opcionalmente sustituida;

ii) al menos un tensioactivo no iónico;

iii) al menos un tensioactivo anfótero;

5 *iv)* al menos un agente alcalino; y

v) al menos un agente reductor.

Otro objeto de la invención es un proceso para teñir y/o aclarar fibras de queratina, especialmente fibras de queratina oscuras, aplicando a dichas fibras los componentes i) a iv) como se define previamente, siendo dichos componentes aplicados juntos o por separado.

10 Otro objeto de la invención es el uso de la composición que comprende *i), ii), iii), iv)* y *v)* como se define previamente, para teñir y/o aclarar fibras de queratina.

Otro objeto de la invención es un kit multi-compartimento que comprende *i), ii), iii), iv)* y *v)* como se define previamente.

15 Las coloraciones obtenidas son atractivas, estéticas, intensas, fuertes, cromáticas y muy sólidas o persistentes con respecto a los factores de ataque comunes o las agresiones diarias tales como el sol, grasa y especialmente con respecto a la sudoración, y otros tratamientos capilares tales como sucesivos lavados con champú, mientras que al mismo tiempo se respetan las fibras de queratina. La intensidad obtenida es particularmente considerable. Lo mismo es cierto para la homogeneidad del color o selectividad del color.

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

20 • un "tinte directo que lleva una función disulfuro" es un tinte directo que comprende uno o más cromóforos catiónicos que absorben luz en el espectro visible, y que comprende un enlace disulfuro: -S-S- entre dos átomos de carbono y está preferentemente indirectamente unido al (a los) cromóforo(s) del tinte, es decir, entre los cromóforos y la función -S-S- hay al menos un grupo metileno;

25 • un "tinte directo que lleva una función tiol protegido" es un tinte directo que comprende un cromóforo, que comprende una función tiol protegido -SY en la que Y es un grupo protector conocido para aquellos expertos en la materia, por ejemplo aquellos descritos en las publicaciones Protective Groups in Organic Synthesis, T.W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pp. 193-217; Protecting Groups, P. Kocienski, Thieme, 3rd ed., 2005, Cap. 5; y Ullmann's Encyclopedia, Peptide Synthesis, pp. 4-5, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a19 157; siendo entendido que dicha función tiol protegido está preferentemente indirectamente unida al cromóforo del tinte, es decir, entre el cromóforo y la función -SY hay al menos un grupo metileno;

30 • un "tinte directo que lleva una función tiol" es un tinte 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 alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: $N^+R^{\alpha}R^{\beta}R^{\gamma}R^{\delta}$ o un grupo fosfonio: $P^+R^{\alpha}R^{\beta}R^{\gamma}R^{\delta}$ con R^{α} , R^{β} , R^{γ} y R^{δ} , que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4), de manera preferente que comprende una función tiol -SH, siendo entendido que dicha función tiol está preferentemente indirectamente unida al cromóforo del tinte, es decir, entre el cromóforo y la función -SY' hay al menos un grupo metileno;

35 • un "cromóforo" es un radical derivado de un tinte, es decir, un radical derivado de una molécula que absorbe luz en el intervalo de radiación visible que es visualmente perceptible por el hombre, es decir, una longitud de onda de absorción λ_{abs} inclusivamente entre 400 y 800 nm; el cromóforo puede ser fluorescente, es decir, es capaz de absorber en el intervalo de radiación UV y visible a una longitud de onda λ_{abs} entre 250 y 800 nm y capaz de re-emitir en el intervalo visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} entre 400 y 800 nm;

40 • se dice que un "cromóforo" es "catiónico cuaternizado" o "que lleva un grupo catiónico cuaternizado" si comprende en su estructura al menos una carga catiónica permanente formada de al menos un átomo de nitrógeno cuaternizado (amonio) o átomo de fósforo cuaternizado (fosfonio), preferentemente nitrógeno;

45 • se dice que un grupo "lleva un grupo catiónico cuaternizable" cuando comprende en su estructura al menos una amina terciaria o una fosfina terciaria al final de una cadena basada en hidrocarburo, preferentemente alquilo C_1-C_{10} , y en particular tal como $-(CR'R'')_p-N(R_a)-R_b$, con R' y R'' , que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_6); R_a y R_b , que pueden ser idénticos o diferentes, representando un grupo alquilo (C_1-C_6), un grupo monohidroxialquilo (C_1-C_6), un grupo (poli)(hidroxi)alquilo (C_1-C_6) o R_a y R_b forman, junto con el átomo de nitrógeno que los lleva, un grupo heterocicloalquilo tal como morfolino, que, una vez cuaternizado, se convertirá en morfolinio, piperidino, que, una vez cuaternizado, se convertirá en piperidinio, imidazolilo, que, una vez cuaternizado, se convertirá en

imidazolio o piperazino, que, una vez cuaternizado, se convertirá en piperazinio; y p representando un número entero entre 1 y 10 ambos incluidos; preferentemente, R' y R" representan un átomo de hidrógeno, R_a y R_b representan un grupo alquilo (C₁-C₄) y p es entre 2 y 5;

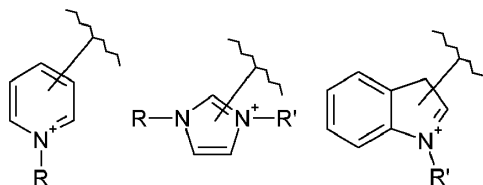
- 5 ▪ los tintes según la invención contienen uno o más cromóforos, y estos tintes son capaces de absorber luz a una longitud de onda λ_{abs} particularmente de entre 400 y 700 nm, ambos incluidos;
- 10 ▪ los tintes "*fluorescentes*" según la invención son tintes que contienen al menos un cromóforo fluorescente, y estos tintes son capaces de absorber en el intervalo visible a una longitud de onda λ_{abs} particularmente entre 400 y 800 nm y de re-emitir en el intervalo visible a una longitud de onda más larga λ_{em} que la absorbida, de entre 400 y 800 nm. La diferencia entre las longitudes de onda de absorción y emisión, también conocida como el desplazamiento de Stoke, es entre 1 nm y 100 nm. Más de manera preferente, los tintes fluorescentes son tintes que son capaces de absorber a una longitud de onda λ_{abs} de entre 420 nm y 550 nm y de re-emitir en el intervalo visible a una longitud de onda λ_{em} entre 470 y 600 nm;
- 15 ▪ se dice que los cromóforos son "*diferentes*" cuando se diferencian en su estructura química y pueden ser cromóforos derivados de diferentes familias o de la misma familia con la condición de que tengan diferentes estructuras químicas: por ejemplo, los cromóforos pueden elegirse de la familia de los tintes azoicos, pero se diferencian en la estructura química de los radicales que los constituyen o en la posición respectiva de estos radicales;
- 20 ▪ una "*cadena de alquileo*" representa una cadena basada en hidrocarburo C₁-C₂₀ acíclico divalente; particularmente C₁-C₆ y más particularmente C₁-C₂ cuando la cadena es lineal; opcionalmente sustituida con uno o más grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de i) hidroxilo, ii) alcoxi (C₁-C₂), iii) (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄)(di)(alquil) (C₁-C₂)amino, iv) R^a-Z^a-C(Z^b)-Z^c-, y v) R^a-Z^a-S(O)_t-Z^c-, con Z^a y Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo NR^a, Z^c representando un enlace, un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR^a; R^a representando un metal alcalino, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o alternativamente está ausente si otra parte de la molécula catiónica y R^a representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y t es igual a 1 o 2; más particularmente, los grupos iv) se eligen de carboxilato -C(O)O⁻ o -C(O)OMetal (metal = metal alcalino), carboxilo -C(O)-OH, guanidino H₂H-C(NH₂)-NH-, amidino H₂H-C(NH₂)-, (tio)ureo H₂N-C(O)-NH- y H₂N-C(S)-NH-, aminocarbonilo -C(O)-NRA'₂ o aminotiocarbonilo -C(S)-NRA'₂; carbamoilo Ra'-C(O)-NRA'- o tiocarbamoilo Ra'-C(S)-NRA'- con Ra', que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);
- 25 ▪ una "*cadena basada en hidrocarburo C₁-C₃₀ divalente opcionalmente sustituida, saturada o insaturada*" representa una cadena basada en hidrocarburo, particularmente de C₁-C₈, que opcionalmente comprende uno o más dobles enlaces π conjugados o no conjugados, y en particular la cadena basada en hidrocarburo está saturada; dicha cadena está opcionalmente sustituida con uno o más grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de i) hidroxilo, ii) alcoxi (C₁-C₂), iii) (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄)(di)(alquil) (C₁-C₂)amino, iv) R^a-Z^a-C(Z^b)-Z^c-, y v) R^a-Z^a-S(O)_t-Z^c-, con Z^a y Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo NR^a, Z^c representando un enlace, un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo NR^a; R^a representando un metal alcalino, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o alternativamente está ausente si otra parte de la molécula catiónica y R^a representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y t es igual a 1 o 2; más particularmente, los grupos iv) se eligen de carboxilato -C(O)O⁻ o -C(O)OMetal (metal = metal alcalino), carboxilo -C(O)-OH, guanidino H₂H-C(NH₂)-NH-, amidino H₂H-C(NH₂)-, (tio)ureo H₂N-C(O)-NH- y H₂N-C(S)-NH-, aminocarbonilo -C(O)-NRA'₂ o aminotiocarbonilo -C(S)-NRA'₂; carbamoilo Ra'-C(O)-NRA'- o tiocarbamoilo Ra'-C(S)-NRA'-, con Ra', que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁₋₄);
- 30 ▪ los radicales "*arilo*" o "*heteroarilo*", o la parte de arilo o heteroarilo de un radical, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente llevado por un átomo de carbono, elegido de:
 - 35 - un radical alquilo C₁-C₁₆ y preferentemente C₁-C₈ opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos de hidroxilo, alcoxi C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, opcionalmente que llevan 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 preferentemente 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
 - 40 - un átomo de halógeno;
 - 45 - un grupo hidroxilo;
 - 50 - un radical alcoxi C₁-C₂;
 - 55 - un radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - un radical amino;

- un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
- un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, de manera preferente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), de manera preferente metilo;
- 5 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes, opcionalmente que llevan al menos:
 - i) un grupo hidroxilo,
 - 10 ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, formando dichos radicales alquilo posiblemente con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo 5 a 7 miembros saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno,
 - 15 iii) un grupo 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 C₁-C₄; y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del haluro correspondiente; o
 - iv) un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, de manera preferente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), de manera preferente metilo;
- un radical acilamino (-NR-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo 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 o un radical alquilo C₁-C₄ que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
- 20 - un radical alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo 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 C₁-C₄ que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
- 25 - un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o sin sustituir);
- un grupo ciano;
- 30 - un grupo nitro o nitroso;
- un grupo polihaloalquilo, de manera preferente trifluorometilo;

la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituida con al menos un sustituyente elegido de los siguientes grupos:

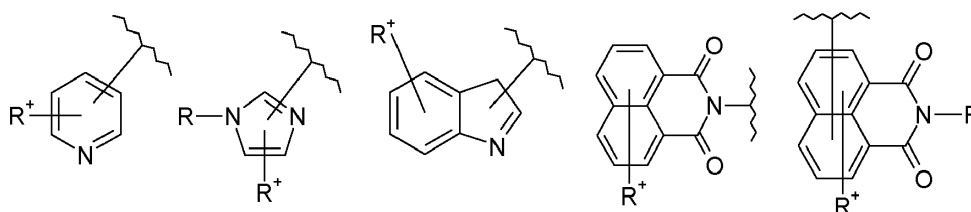
- hidroxilo;
- 35 - alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄,
- alquilo (C₁-C₄);
- alquilcarbonilamino (R-C(O)-NR'-) en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo C₁-C₂ o un amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, llevando ellos mismos 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 sustituido, que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- 40 - alquilcarboniloxi (R-C(O)-O-) en el que el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes, llevando ellos mismos 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 sustituido, que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- 45

- 5
- alcóxicarbonilo (R-G-C(O)-) en el que el radical R es un radical alcoxi C₁-C₄, G es un átomo de oxígeno o un grupo amino opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₄ que lleva él mismo opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando dicho radical alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- un radical cíclico o heterocíclico, o una porción no aromática de un radical arilo o heteroarilo, también puede estar sustituido con uno o más grupos oxo;
 - una cadena basada en hidrocarburo está insaturada cuando comprende uno o más dobles enlaces y/o uno o más triples enlaces;
- 10
- un radical "arilo" representa un grupo basado en carbono condensado o no condensado, monocíclico o policíclico, que contiene de 6 a 22 átomos de carbono, y en el que al menos un anillo es aromático; de manera preferente, el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- un "radical heteroarilo" representa un grupo monocíclico o policíclico de 5 a 22 miembros, condensado o no condensado, opcionalmente catiónico, que comprende de 1 a 6 heteroátomos elegidos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, y al menos un anillo del cual es aromático; de manera preferente, un radical heteroarilo se elige de acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftoxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenoxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantilo y la sal de amonio de los mismos;
- 15
- un "radical heterocíclico" es un radical monocíclico o policíclico de 5 a 22 miembros, condensado o no condensado, que comprende de 1 a 6 heteroátomos elegidos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, que puede contener una o dos insaturaciones, pero es no aromático;
- 20
- un "radical heterocicloalquilo" es un radical heterocíclico que comprende al menos un anillo saturado;
 - un "radical de heteroarilo catiónico" es un grupo heteroarilo como se define previamente, que comprende un grupo catiónico endocíclico o exocíclico cuaternizado,
 - cuando la carga catiónica es endocíclica, se incluye en la deslocalización electrónica mediante el efecto mesomérico, por ejemplo es un grupo piridinio, imidazolio o indolinio;
- 25



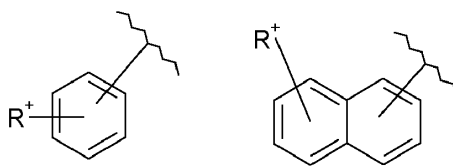
siendo R y R' un sustituyente heteroarilo como se define previamente y particularmente un grupo (hidroxi)alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;

- 35
- cuando la carga catiónica es exocíclica, por ejemplo, es un sustituyente amonio o fosfonio R⁺ tal como trimetilamonio, que está fuera del heteroarilo tal como piridilo, indolilo, imidazolilo o naftalimidilo en cuestión;



siendo R un sustituyente heteroarilo como se define previamente y R⁺ 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;

- 40
- el término "arilo catiónico que lleva una carga exocíclica" significa un anillo de arilo cuyo grupo catiónico cuaternizado está fuera de dicho anillo: es especialmente un sustituyente amonio o fosfonio R⁺ tal como trimetilamonio, que está fuera del arilo tal como fenilo o naftilo:



- 5
 - 10
 - 15
 - 20
 - 25
 - 30
 - 35
 - 40
 - 45
 - 50
- un "radical alquilo" es un radical basado en hidrocarburo C₁-C₂₀ y preferentemente C₁-C₈ lineal o ramificada;
 - un "radical alquenileno" es un radical divalente basado en hidrocarburo insaturado como se define previamente, que puede contener de 1 a 4 dobles enlaces -C=C- conjugados o no conjugados; el grupo alquenileno contiene particularmente 1 o 2 insaturaciones;
 - el término "opcionalmente sustituido" atribuido al radical alquilo significa que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguiente radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes, formando dichos radicales alquilo posiblemente con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; v) o un grupo 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 C₁-C₄, o incluso -N⁺R'R''R''' forma un heteroarilo tal como imidazolio opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₄, y M- representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del haluro correspondiente;
 - un "radical alcoxi" es un radical alquil-oxi para el que el radical alquilo es un radical basado en hidrocarburo C₁-C₁₆ y de manera preferente C₁-C₈ lineal o ramificado;
 - cuando el grupo alcoxi está opcionalmente sustituido, esto implica que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido como se define anteriormente en este documento;
 - la "profundidad del tono" es la unidad conocida para profesionales del peinado, publicada en el libro *Sciences des traitements capillaires* [Ciencias del tratamiento capilar] por Charles Zviak, 1988, publicado por Masson, pp. 215 y 278; las profundidades del tono oscilan de 1 (negro) a 10 (rubio muy claro), una unidad correspondiente a un tono; cuanto más alta sea la cifra, más claro es el tono;
 - una fibra de queratina "oscura" es una fibra de queratina cuya luminosidad L* medida en el sistema CIE L*a*b* es inferior o igual a 45 y preferentemente inferior o igual a 40, dado que L*=0 es equivalente a negro y L*=100 es equivalente a blanco;
 - "pelo naturalmente o artificialmente oscuro" significa pelo cuya profundidad del tono es inferior o igual a 6 (rubio oscuro) y preferentemente inferior o igual a 4 (marrón castaño). El pelo artificialmente teñido es pelo cuyo color se ha modificado por un tratamiento de coloración, por ejemplo una coloración con tintes directos o tintes de oxidación;
 - un "ácido orgánico o sal mineral" se elige más particularmente de sales elegidas de una sal derivada de i) ácido clorhídrico HCl, ii) ácido bromhídrico HBr, iii) ácido sulfúrico H₂SO₄, iv) ácidos alquilsulfónicos: Alq-S(O)₂OH tales como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico; v) ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH tales como ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) ácido cítrico; vii) ácido succínico; viii) ácido tartárico; ix) ácido láctico; x) ácidos alcoxisulfónicos: Alq-O-S(O)OH tales como ácido metoxisulfínico y ácido etoxisulfínico; xi) ácidos ariloxisulfónicos tales como ácido tolueno-oxisulfínico y ácido fenoxisulfínico; xii) ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) ácido acético CH₃C(O)OH; xiv) ácido triflico CF₃SO₃H; y xv) ácido tetrafluorobórico HBF₄;
 - un "contraión aniónico" significa un anión o un grupo aniónico derivado de un ácido orgánico o mineral que contrarresta la carga catiónica del tinte; más particularmente, el contraión aniónico se elige de i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, que incluyen alquil C₁-C₆-sulfonatos: Alq-S(O)₂O⁻ tales como metanosulfonato o mesilato y etanosulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻ tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) sulfatos de alquilo: Alq-O-S(O)O⁻ tales como sulfato de metilo y sulfato de etilo; x) arilsulfatos: Ar-O-S(O)O⁻ tales como bencenosulfato y toluenosulfato; xi) alcoxisulfatos: Alq-O-S(O)₂O⁻ tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻, xiii) fosfatos O=P(OH)₂O⁻, O=P(O)₂-OH O=P(O)₃, HO-[P(O)(O⁻)]_w-P(O)(O⁻)₂ siendo w un número entero; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos tales como tetrafluoroborato, xvii) disulfato (O=)₂S(O)₂ o SO₄²⁻ y monosulfato HSO₄⁻;

el contraión aniónico, derivado del ácido orgánico o sal mineral, garantiza la neutralidad eléctrica de la molécula; así, se entiende que cuando el anión comprende varias cargas aniónicas, entonces el mismo anión puede servir para la neutralidad eléctrica de varios grupos catiónicos en la misma molécula o incluso puede servir para la neutralidad eléctrica de varias moléculas; por ejemplo, un tinte de disulfuro de fórmula (I) que contiene dos

cromóforos catiónicos puede contener cualquiera de dos contraiones aniónicos "*individualmente cargados*" o un contraión aniónico "*doblemente cargado*" tal como $(O=)S(O^-)_2$ o $O=P(O^-)_2-OH$;

- 5 ▪ Además, las sales de adición que pueden usarse en el contexto de la invención se eligen especialmente de sales de adición con una base cosméticamente aceptable tal como agentes basificantes como se define más adelante, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniaco acuoso, aminas o alcanolaminas.
- el término "*al menos uno*" es equivalente al término "*uno o más*"; y
- el término "*ambos incluidos*" para un intervalo de concentraciones significa que los límites de ese intervalo están incluidos en el intervalo definido.

10 1). La composición de la invención

La composición según la invención es cosmética, es decir, está en un medio cosmético y comprende:

- 15 *i)* al menos un tinte directo catiónico que lleva una función disulfuro, una función tiol o una función tiol protegido;
- ii)* al menos un tensioactivo no iónico;
- iii)* al menos un tensioactivo anfótero;
- iv)* al menos un agente alcalino; y
- v)* al menos un agente reductor.

El medio cosmético:

20 El término "*medio cosmético*" significa un medio que es adecuado para teñir fibras de queratina, también conocido como un soporte de tinte, que es un medio cosmético generalmente formado de agua o una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos. Preferentemente, la composición comprende agua en un contenido especialmente inclusivamente entre el 5 % y el 95 % con respecto al peso total de la composición.

25 El término "*disolvente orgánico*" significa una sustancia orgánica que es capaz de disolver otra sustancia sin modificarla químicamente.

Disolventes orgánicos:

30 Ejemplos de disolventes orgánicos que pueden mencionarse incluyen alcoholes inferiores C_1-C_4 , tales como etanol e isopropanol; polioles y polioléteres, por ejemplo 2-butoxietanol, propilenglicol, monometil éter de propilenglicol, monoetil éter y monometil éter de dietilenglicol, y también alcoholes aromáticos, por ejemplo alcohol bencílico o fenoxietanol, y mezclas de los mismos.

Los disolventes orgánicos están preferentemente presentes en proporciones preferentemente inclusivamente entre el 0,1 % y el 40 % en peso con respecto al peso total de la composición de tinte, más de manera preferente entre el 1 % y el 30 % en peso aproximadamente e incluso más de manera preferente inclusivamente entre el 5 % y el 25 % en peso con respecto al peso total de la composición.

35 *i) Tintes directos que llevan una función disulfuro o tiol de la invención:*

El (Los) tinte(s) directo(s) que lleva(n) una función disulfuro, tiol o tiol protegido usados en la invención son de la fórmula (I) como se define previamente.

40 Según un modo particular de la invención, los tintes (I) son tintes de disulfuro, es decir, para los que **U** representa el siguiente radical a) $-S-C'_{sat}(X')p-A'$, y más particularmente los tintes de fórmula (I) son simétricos, es decir, son tales que $A = A'$, $C_{sat} = C'_{sat}$, $X = X'$ y $p = p'$.

Según otro modo particular de la invención, los tintes de fórmula (I) que llevan una función tiol son como se definen previamente, es decir, representando **U** el radical b) **Y**.

Otra realización particular de la invención se refiere a tintes fluorescentes que llevan una función disulfuro, tiol o tiol protegido.

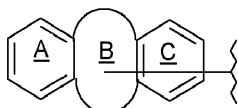
45 *i). 1) Y:*

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

Según otra particular realización de la invención, en la fórmula (I) anteriormente mencionada, Y es un grupo protector conocido para aquellos expertos en la materia, por ejemplo aquellos descritos en las publicaciones "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, publicado por John Wiley & Sons, NY, 1981, pp. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª edición, 2005, capítulo 5, y Ullmann's Encyclopedia, "Peptide Synthesis", pp. 4-5, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10,1002/14356007.a19 157;

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

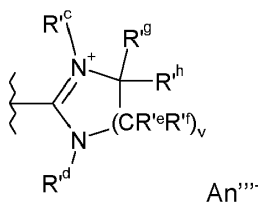
- alquil (C₁-C₄)carbonilo;
- alquil (C₁-C₄)tiocarbonilo;
- alcoxi (C₁-C₄)carbonilo;
- 10 ▪ alcoxi (C₁-C₄)tiocarbonilo;
- alquiltio (C₁-C₄)tiocarbonilo;
- (di)(alquil) (C₁-C₄)aminocarbonilo;
- (di)(alquil) (C₁-C₄)aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;
- 15 ▪ ariloxicarbonilo;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

- heterocicloalquilo opcionalmente catiónico, opcionalmente sustituido, el grupo heterocicloalquilo especialmente representa un grupo monocíclico de 5, 6 o 7 miembros saturado o parcialmente saturado que comprende de 1 a 4 heteroátomos elegidos de oxígeno, azufre y nitrógeno, tal como di/tetrahidrofurilo, di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropiranilo, di/tetra/hexahidrotiopiranilo, dihidropiridilo,

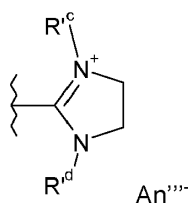
piperazinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroazepinilo, di/tetrahidropirimidinilo, estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo (C₁₋₄), oxo o tioxo; o el heterociclo representa el siguiente grupo:



- 5 en el 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 (C₁₋₄), o alternativamente dos grupos R^g con R^h, y/o R^e con R^f, forman un grupo oxo o tioxo, o alternativamente R^g con R^e forman juntos un cicloalquilo; y v representa un número entero entre 1 y 3 ambos incluidos; de manera preferente, R^c a R^h representan un átomo de hidrógeno; y An''' representa un contraión;
- 10 > -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f; An''' con R^c, R^d, R^e y R^f, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁₋₄); de manera preferente, 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 previamente;
- 15 > (di)arilalquilo (C₁₋₄) opcionalmente sustituido tal como 9-antracencilmetilo, fenilmetilo o difenilmetilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos especialmente elegidos de alquilo (C₁₋₄), alcoxi (C₁₋₄) tales como metoxi, hidroxilo, alquilcarbonilo o (di)(alquil) (C₁₋₄)amino tal como dimetilamino;
- > (di)heteroarilalquilo (C₁₋₄) opcionalmente sustituido, siendo el grupo heteroarilo especialmente un radical monocíclico de 5 o 6 miembros catiónico o no catiónico, que comprende de 1 a 4 heteroátomos elegidos de nitrógeno, oxígeno y azufre, tales como pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, N-óxido de piridilo tal como los grupos 4-piridilo o 2-piridil-N-óxido, pirilio, piridinio o triazinilo, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo, particularmente metilo; ventajosamente, el (di)heteroarilalquilo (C₁₋₄) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;
- 20 > CR¹R²R³, con R¹, R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de halógeno o un grupo elegido de:
- 25 - alquilo (C₁₋₄);
- alcoxi (C₁₋₄);
- arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos, por ejemplo alquilo (C₁₋₄), alcoxi (C₁₋₄) o hidroxilo;
- 30 - heteroarilo opcionalmente sustituido tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo o piridilo, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo (C₁₋₄);
- P(Z¹)R¹R²R³ con R¹ y R², que pueden ser idénticos o diferentes, representando un grupo hidroxilo, alcoxi (C₁₋₄) o alquilo, R³ representando un grupo hidroxilo o alcoxi (C₁₋₄) y Z¹ representando un átomo de oxígeno o de azufre;
- un anillo estéricamente impedido; y
- 35 ▪ alcoxialquilo opcionalmente sustituido, tal como metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) e isobutoximetilo.

Según una realización particular, los tintes de tiol protegido de fórmula (I) comprenden un grupo Y elegido de i) heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros catiónico aromático que comprende de 1 a 4 heteroátomos elegidos de oxígeno, azufre y nitrógeno, tales como oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinio, triazinilo, tetrazinio, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo; ii) heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros catiónico tal como indolinilo, bencimidazolilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, estando estos grupos heteroarilo monocíclicos o bicíclicos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilos, por ejemplo metilo, o polihaloalquilo (C₁₋₄) tal como trifluorometilo; iii) o el siguiente heterocíclico:

40

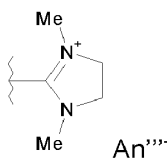


en la que R^c y R^d , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); de manera preferente R^c a R^d representan un grupo alquilo (C_1-C_4) tal como metilo; y An''' representa un contraión.

- 5 En particular, Y representa un grupo elegido 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 e imidazolio, bencimidazolio, benzoxazolio, benzotiazolio, estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C_1-C_4), especialmente metilo.

En particular, Y representa un grupo protector tal como:

- 10
- alquil (C_1-C_4)carbonilo, por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;
 - arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;
 - alcoxi (C_1-C_4)carbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - arilalcoxi (C_1-C_4)carbonilo;
- 15
- (di)alquil (C_1-C_4)aminocarbonilo, por ejemplo dimetilaminocarbonilo;
 - (alquil) (C_1-C_4)arilaminocarbonilo;
 - arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo;
 - heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros tal como imidazolilo o piridilo;
- 20
- 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 (C_1-C_4) idénticos o diferentes tales 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 (C_1-C_4) idénticos o diferentes tales como metilo;
- 25
- heterociclo catiónico que tiene la siguiente fórmula:



- $-C(NH_2)=N^+H_2$; An''' ; siendo An''' un contraión aniónico como se define previamente;
- $-C(NH_2)=NH$;
- SO_3^- , M^+ siendo M^+ un metal alcalino tal como sodio o potasio.

30 ***j). 2) C_{sat} y C'_{sat}.***

Como se indica previamente, en la fórmula (I), C_{sat} y C'_{sat} , independientemente entre sí, representan una cadena de alquileo C_1-C_{18} lineal o ramificada o cíclica, opcionalmente sustituida.

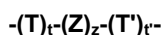
- Sustituyentes que pueden mencionarse incluyen los siguientes grupos: i) amino, ii) alquil (C_1-C_4)amino, iii) dialquil (C_1-C_4)amino, o el grupo iv) $R^a-Z^a-C(Z^b)-Z^c-$, en el que Z^a , Z^b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo $NR^{a'}$, representando Z^c un enlace, 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 C_1-C_4 y $R^{a'}$ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ; más particularmente, los grupos iv) se eligen de carboxilato $-C(O)O^-$ o -
- 35

5 C(O)OMetal (Metal = metal alcalino), carboxilo -C(O)-OH, guanidino H₂H-C(NH₂)-NH-, amidino H₂H-C(NH₂)-, (tio)ureo H₂N-C(O)-NH- y H₂N-C(S)-NH-, aminocarbonilo -C(O)-NRA'₂ o aminotiocarbonilo -C(S)-NRA'₂; carbamoilo Ra'-C(O)-NRA'- o tiocarbamoilo Ra'-C(S)-NRA'-, con Ra', que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁₋₄); dicho(s) sustituyente(s) están preferentemente presentes en el carbono en la posición beta o gamma con respecto a los átomos de azufre del grupo disulfuro, tiol o tiol protegido.

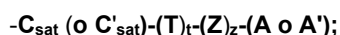
Preferentemente, en el caso de la fórmula (I), C_{sat} y C'_{sat} representan una cadena -(CH₂)_k- siendo k un número entero entre 1 y 8, ambos incluidos.

i).3) X y X':

10 Según una realización particular de la invención, en la fórmula (II) anteriormente mencionada, cuando p y p' es igual a 1, los radicales X y X', que pueden ser idénticos o diferentes, representan la siguiente secuencia:



estando dicha secuencia asociada en la fórmula (I) simétricamente del siguiente modo:



en la que:

15 • T y T', que pueden ser idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o combinaciones de los mismos elegidas de: -O-; -S-; -N(R)-; -N+(R)(R°)-; -S(O)-; -S(O)₂-; -C(O)-; con R, R°, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁₋₄, radical hidroxialquilo C₁₋₄ o un radical arilalquilo (C₁₋₄); y un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico, de manera preferente monocíclico, que de manera preferente contiene dos heteroátomos (más de manera preferente dos átomos de nitrógeno) y siendo de manera preferente de 5 a 7 miembros, más de manera preferente imidazolio;

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

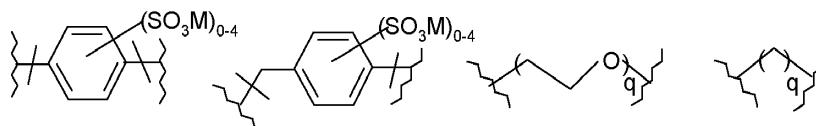
• Z representa:

- 25 ➤ radical -(CH₂)_m- siendo m un número entero entre 1 y 8;
- -(CH₂CH₂O)_q o -(OCH₂CH₂)_q- en los que q es un número entero entre 1 y 5, ambos incluidos;
- un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo en el que el radical alquilo es C₁₋₄ y el radical arilo es preferentemente C₆, estando opcionalmente sustituido con al menos un grupo SO₃M con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo C₁₋₁₈ idénticos o diferentes, lineales o ramificados, que llevan opcionalmente al menos un hidroxilo;

30

• z es 0 o 1.

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



35 en la 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 C₁₋₁₀ idénticos o diferentes, lineales o ramificados, que llevan opcionalmente al menos un hidroxilo; 0-4 representa un número entero entre 0 y 4, ambos incluidos, y q representa un número entero entre 1 y 6.

i).4) A y A':

40 Los radicales A y/o A' de fórmula (II) contienen al menos un cromóforo catiónico cuaternizado o al menos un cromóforo que lleva un grupo catiónico cuaternizado o cuaternizable.

Según una realización preferida de la invención, los tintes (II) según la invención son disulfuros y comprenden cromóforos catiónicos A y A' idénticos, preferentemente cuaternizados.

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



Como cromóforos que son útiles en la presente invención, puede hacerse mención de aquellos derivados de los siguientes tintes: acridinas; acridonas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azos, hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinas; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazolonas; bencindoles; 5 benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bis-isoindolinas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas tales como azacarbocianinas, diazacarbocianinos, diazahemicianinos, hemicianinos, o tetraazacarbocianinos; diazinas; dicetopirrololpirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiazinas; flavonoides tales como flavantrones y flavonas; fluorindinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y 10 pseudo-indigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolinas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinas tales como dimetinas de tipo estilbeno o estirilo; naftalimidias; naftanilidas; naftolactamas; naftoquinonas; nitro, especialmente nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perinonas; perilenos; fenazinas; fenoxazina; fenotiazinas; ftalocianina; polienos/carotenoides; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazonas; 15 pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolininas; quinoftalonas; escuaranos; tetrazolios; tiazinas, tioindigo; tiopironinas; triarilmetanos, o xantenos.

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

Entre los cromóforos azo catiónicos A y/o A' que pueden usarse según la invención, puede hacerse mención de los radicales derivados de los tintes azo catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO-95/01772 y EP-714954.

Según una realización preferida de la invención, el cromóforo coloreado A y/o A' se elige de cromóforos catiónicos, de manera preferente aquellos derivados de tintes conocidos como "tintes básicos".

Entre los cromóforos azo, puede hacerse mención de aquellos descritos en el Colour Index International 3ª edición, y especialmente los siguientes compuestos:

- 25 - Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- Basic Brown 17

30 Entre los cromóforos de quinona catiónicos A y/o A', aquellos mencionados en Colour Index International anteriormente mencionados son adecuados para su uso, y entre aquellos, puede hacerse mención, entre otros, de los radicales derivados de los siguientes tintes:

- Basic Blue 22
- Basic Blue 99

35 Entre los cromóforos de azina catiónicos A y/o A', aquellos enumerados en Colour Index International son adecuados para su uso, y entre aquellos, por ejemplo los radicales derivados de los siguientes tintes:

- Basic Blue 17
- Basic Red 2.

40 Entre el cromóforos de triarilmetano catiónicos A y/o A' que pueden usarse según la invención, puede hacerse mención, además de aquellos enumerados en Colour Index, de los radicales derivados de los siguientes tintes:

- Basic Green 1
- Basic Violet 3
- Basic Violet 14
- Basic Blue 7

- 45 - Basic Blue 26.

También puede hacerse mención de los cromóforos catiónicos derivados de los tintes descritos en los documentos US 5 888 252, EP 1 133 975, WO 03/029 359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714 954. También

puede hacerse mención de aquellos enumerados en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dye" por K. Venkataraman, 1952, Academic Press vol. 1 a 7, en Kirk Othmer's encyclopaedia "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.

5 Preferentemente, los cromóforos **A** y/o **A'** se eligen de aquellos derivados de tintes 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 azo catiónico derivado de un tinte descrito en los documentos EP 850 636, FR 2 788 433, EP 920 856, WO 99/48465, FR 2 757 385, EP 85/0637, EP 91/8053, WO 97/44004, FR 2 570 946, FR 2 285 851, DE 2 538 363, FR 2 189 006, FR 1 560 664, FR 1 540 423, FR 1 567 219, FR 1 516 943, FR 1 221 122, DE 4 220 388, DE 4 137 005, WO 01/66646, US 5 708 151, WO 95/01772, WO 51/5144, GB 1 195 386, US 3 524 842, US 5 879 413, EP 1 062 940, EP 1 133 976, GB 738 585, DE 2 527 638, FR 2 275 462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52; Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202; Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14; Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei) (1998), 45(1), 209-211; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7; Chim. Ind. (Milan) (1974), 56(9), 600-3; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79; Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.

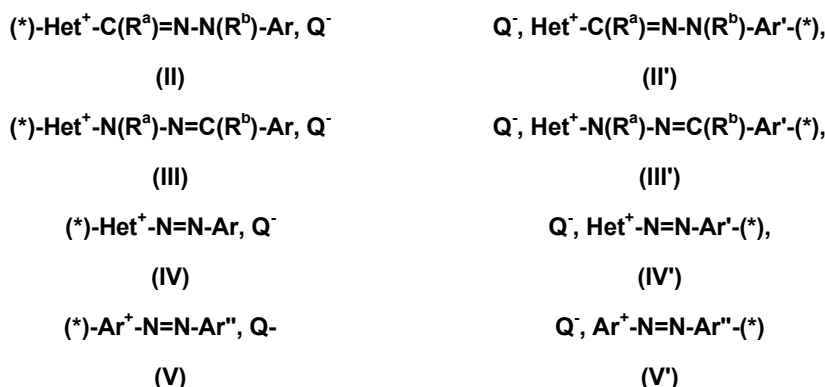
Según una variante, **A** y/o **A'** de la fórmula (I) contienen al menos un radical catiónico llevado por, o incluido en, al menos uno de los cromóforos.

20 Preferentemente, el radical catiónico es un amonio cuaternario; más de manera preferente, la carga catiónica es endocíclica.

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

- que lleva una carga de (di/tri) alquil (C_1-C_8) amonio exocíclico, o
- que lleva una carga endocíclica, tal como los siguientes grupos heteroarilo catiónicos: acridinio, bencimidazolio, benzobistriazolío, benzopirazolio, benzopiridazolinio, benzoquinolio, benzotiazolio, benzotriazolío, benzoxazolío, biperidinio, bis-tetrazolio, dihidrotiazolio, imidazopiridinio, imidazolío, indolío, isoquinolío, naftoimidazolío, naftoxazolío, naftopirazolio, oxadiazolio, oxazolío, oxazolopiridinio, oxonio, fenazolinio, fenoxazolío, pirazinio, pirazolío, pirazolotriazolío, piridinio, piridinoimidazolío, pirrolío, pirilío, quinolío, tetrazolio, tiadiazolio, tiazolio, tiazolopiridinio, tiazolimidazolío, tiopirilío, triazolío o xantilio.

30 Puede hacerse mención de los cromóforos catiónicos de hidrazono de fórmulas (II) y (III'), y los cromóforos catiónicos azo (IV), (IV'), (V) y (V') a continuación:

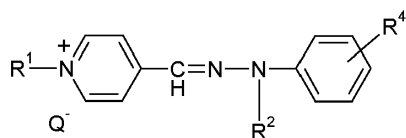


las fórmulas (II) a (V') con:

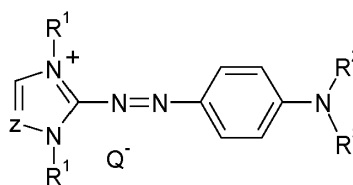
- **Het**⁺ representando un radical heteroarilo catiónico, de manera preferente que lleva una carga catiónica endocíclica, tal como imidazolío, indolío o piridinio, opcionalmente sustituido, de manera preferente con uno o más grupos alquilo (C_1-C_8) tales como metilo;
- 35 - **Ar**⁺ representa un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que lleva una carga catiónica exocíclica, de manera preferente amonio, particularmente trialquil (C_1-C_8) amonio tal como trimetilamonio;
- **Ar** representa un grupo arilo, especialmente fenilo, opcionalmente sustituido, de manera preferente con uno o más grupos donantes de electrones tales como i) alquilo (C_1-C_8) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C_1-C_8) opcionalmente sustituido, iii) (di)alquil (C_1-C_8) amino opcionalmente sustituido en el (los) grupo(s) alquilo con un grupo hidroxilo, iv) arilalquil (C_1-C_8) amino, v) opcionalmente sustituido *N*-alquil (C_1-C_8)-*N*-arilalquil (C_1-C_8) amino o alternativamente **Ar** representa un grupo julolidina;
- 40

- **Ar'** es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido tal como fenileno, particularmente para-fenileno, o naftaleno, que están opcionalmente sustituidos, de manera preferente 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, de manera preferente 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, de manera preferente con un grupo hidroxilo;
- 10 o alternativamente 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 llevan, 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 sulfato de alquilo;
- (*) representa la parte del cromóforo unido al resto de la molécula de fórmula (I).

15 En particular, puede hacerse mención de los cromóforos azo e hidrazono que llevan una carga catiónica endocíclica de fórmulas (II) a (IV') como se define previamente. Más particularmente, aquellos de fórmulas (II) a (IV') derivados de los tintes descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714954. De manera preferente, los siguiente cromóforos:



(II-1)



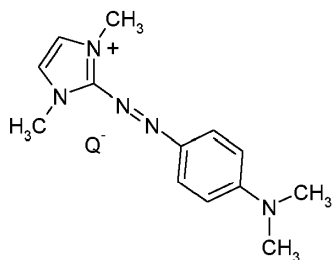
(IV-1)

las fórmulas (III-1) y (IV-1) con:

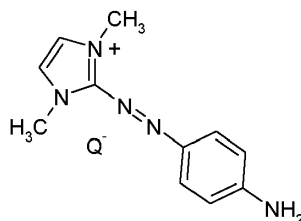
- 20 - **R¹** representando un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo;
- **R²** y **R³**, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo; y
- **R⁴** representando un átomo de hidrógeno o un grupo donante de electrones tal como alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido o (di)(alquil) (C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido en el (los) grupo(s) alquilo con un grupo hidroxilo; particularmente, **R⁴** es un átomo de hidrógeno,
- 25 - **Z** representa un grupo CH o un átomo de nitrógeno, de manera preferente CH,
- **Q⁻** es como se define previamente;

30 siendo entendido que el cromóforo (II-1) o (IV-1) está unido al resto de la molécula de fórmula (I) por **R²**, **R¹** o **R⁴** en cuyo caso uno de los átomos de hidrógeno de **R²**, **R¹** o **R⁴** está sustituido con **X** o **X'** si p = 1 o p' = 1 o alternativamente con **C_{sat}** o **C_{sat}'** si p = 0 o p'=0.

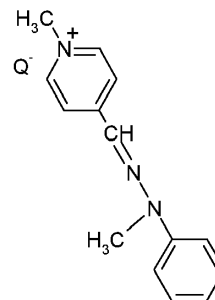
Particularmente, los cromóforos (II-1) y (IV-1) se derivan de Basic Red 51, Basic Yellow 87 y Basic Orange 31 o derivados de los mismos:



Basic Red 51



Basic Orange 31



Basic Yellow 87

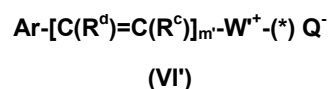
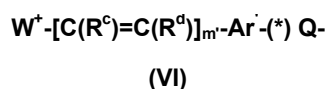
siendo **Q'** un contraión aniónico como se define previamente, particularmente un haluro tal como cloruro o un sulfato de alquilo tal como sulfato de metilo o mesitilo.

Según una realización particular de la invención, los tintes de fórmula (I) son fluorescentes, es decir, contienen al menos un cromóforo fluorescente como se define previamente.

- 5 Como cromóforos fluorescentes **A** y/o **A'** que son útiles en la presente invención, puede hacerse mención de radicales derivados de los siguientes tintes: acridinas, acridonas, benzantronas, bencimidazoles, bencimidazonas, bencindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, cumarinas, difluoro{2-[(2H-pirrol-2-ilideno-kN)metil]-1H-pirrolato-kN}boros (BODIPY®), dicetopirrololpirroles, fluorindinas, (poli)metinas (especialmente cianinas y estirilos/hemicianinas), naftalimidias, naftanilidas, naftilamina (tal como dansilos), oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perinonas, perilenos, polienos/carotenoides, escuaranos, estilbenos y xantenos.

- 10 También puede hacerse mención de los tintes fluorescentes **A** y/o **A'** descritos en los documentos EP 1 133 975, WO 03/029 359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714 954 y aquellos enumerados en la enciclopedia The chemistry of synthetic dyes por K. Venkataraman, 1952, Academic Press, vol. 1 a 7, en Kirk Othmer's encyclopaedia 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, y en The Handbook - A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10ª Ed Molecular Probes/Invitrogen - Oregon 2005 distribuido en internet o en las ediciones impresas precedentes.

- 15 Según una variante preferida de la invención, el cromóforo fluorescente **A** y/o **A'** es catiónico y comprende al menos un radical de amonio cuaternario tal como aquellos derivados de los tintes de polimetino de fórmulas (VI) y (VI') a continuación:

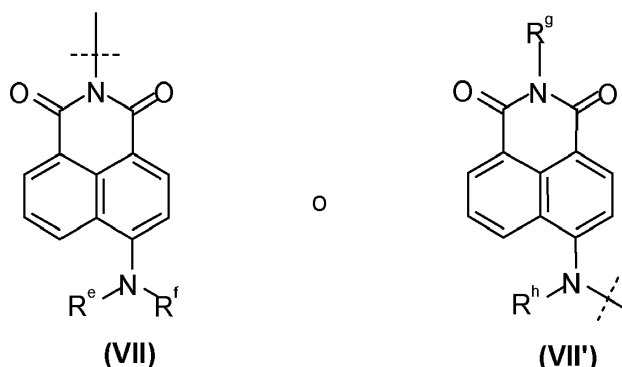


las fórmulas (VI) o (VI') con:

- **W**⁺ representando un grupo heterocíclico o heteroarilo catiónico, que comprende particularmente un amonio cuaternario opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituidos especialmente con uno o más grupos hidroxilo;
- 25 - **W**⁺ representando un radical heterocíclico o heteroarilo divalente como se define para **W**⁺;
- **Ar** representando un grupo arilo tal como fenilo o naftilo, opcionalmente sustituido de manera preferente con i) uno o más átomos de halógeno tales como cloro o flúor; ii) uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), preferentemente de C₁-C₄ tal como metilo; iii) uno o más grupos hidroxilo; iv) uno o más grupos alcoxi (C₁-C₈) tales como metoxi;
- 30 - **Ar** representando uno o más grupos hidroxialquilo (C₁-C₈) tales como hidroxietilo, vi) uno o más grupos amino o (di)alquil (C₁-C₈)amino, preferentemente con la parte de alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituida con uno o más grupos hidroxilo, tales como (di)hidroxietilamino, vii) con uno o más grupos acilamino; viii) uno o más grupos heterocicloalquilo tales como piperazinilo, piperidilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros tales como pirrolidinilo, piridilo e imidazolinilo;
- **Ar'** es un radical arilo divalente como se define para **Ar**;
- 35 - **m** representa un número entero entre 1 y 4 ambos incluidos, y en particular m es 1 o 2; más de manera preferente 1;
- **R**^c y **R**^d, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, de manera preferente de C₁-C₄, o alternativamente **R**^c contiguo a **W**⁺ o **W**⁺ y/o **R**^d contiguo a **Ar** o **Ar'** forman, con los átomos que los llevan, un (hetero)cicloalquilo, particularmente **R**^c es contiguo a **W**⁺ o **W**⁺ y forma un (hetero)cicloalquilo tal como ciclohexilo;
- 40 - **Q**⁻ es un contraión aniónico orgánico o mineral como se define previamente;
- (*) representa la parte del cromóforo unida al resto de la molécula de fórmula (I).


- Según otra variante, el tinte de disulfuro, tiol o de tiol protegido es un tinte fluorescente cuaternizado o cuaternizable de forma que, en la fórmula (I) con **p** y **p'** iguales a 1 y **A** y/o **A'** representando un radical naftalimidilo que lleva opcionalmente una carga catiónica exocíclica de fórmula (VII) o (VII'):

45



en cuyas fórmulas **(VII)** y **(VII')**:

- 5
- representando **R^e**, **R^f**, **R^g** y **R^h**, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆) que está opcionalmente sustituido, de manera preferente con un grupo dialquil (C₁-C₆)amino o trialquil (C₁-C₆)amonio tal como trimetilamonio;

- representando  el enlace que une el radical naftalimidilo con el resto de la molécula mediante X o X', si p = 1 o p' = 1 o alternativamente mediante C_{sat} o C_{sat'} si p = 0 o p' = 0.

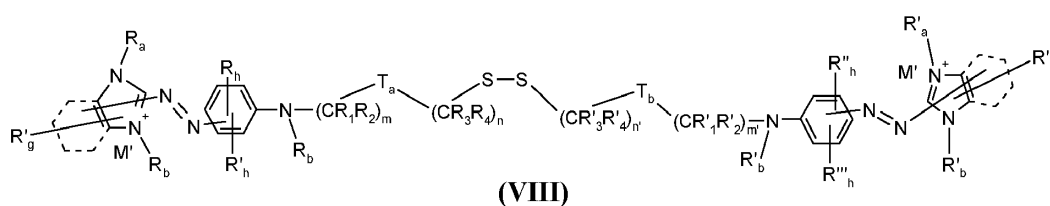
Según una realización de la invención, p=1, z=t'=0, t=1 y **T** representa -N(R)-, preferentemente en la posición para en **Ar** con respecto a la función de olefina -C(R^c)=C(R^d)-

- 10
- Particularmente, en una variante, p=1, z=t'=0, t=1 y **T** representa -N(R)-, preferentemente en la posición para en **Ar** con respecto a la función estirilo -C(R_c)=C(R_d)- y **T'** representa un grupo -N(R)- o -N⁺(R)(R^o)- o un imidazolio.

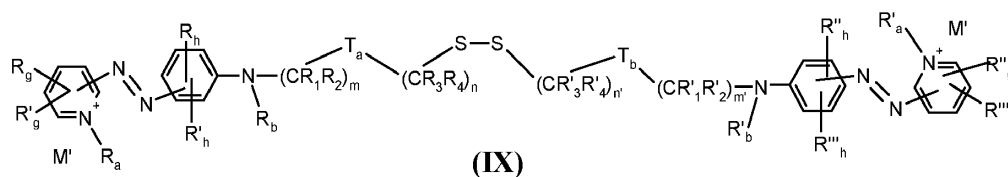
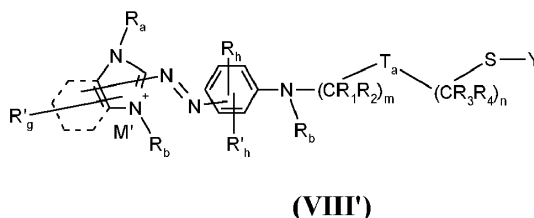
Preferentemente, **W⁺** o **W⁺** es un imidazolio, piridinio, bencimidazolio, pirazolio, benzotiazolio o quinolinio opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes.

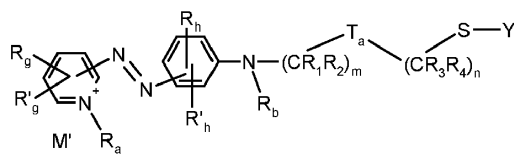
- 15
- Según una realización particularmente preferida de la invención, **A** y/o **A'** representan el cromóforo **(VI')** como se define previamente con m' = 1, representando **Ar** un grupo fenilo sustituido en para con respecto al grupo estirilo -C(R^d)=C(R^c)- con un grupo (di)(hidroxi)(alquil) (C₁-C₆)amino tal como dihidroxialquil (C₁-C₄)amino, y representando **W⁺** un grupo imidazolio o piridinio, de manera preferente orto- o para-piridinio.

Como ejemplos de tintes de la invención, puede hacerse mención de los tintes de disulfuro elegidos de las fórmulas **(VIII)** a **(XIV)** y los tintes de tiol o de tiol protegido elegido de las fórmulas **(VIII')** a **(XIV')** a continuación:

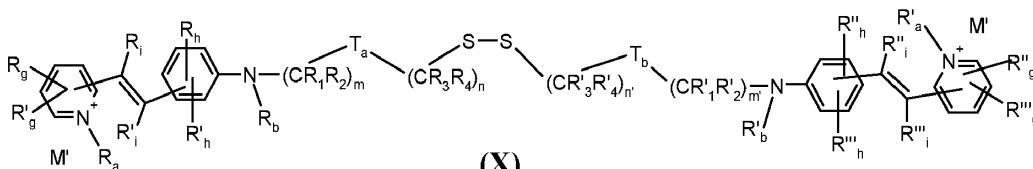


20

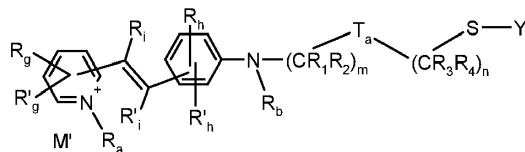




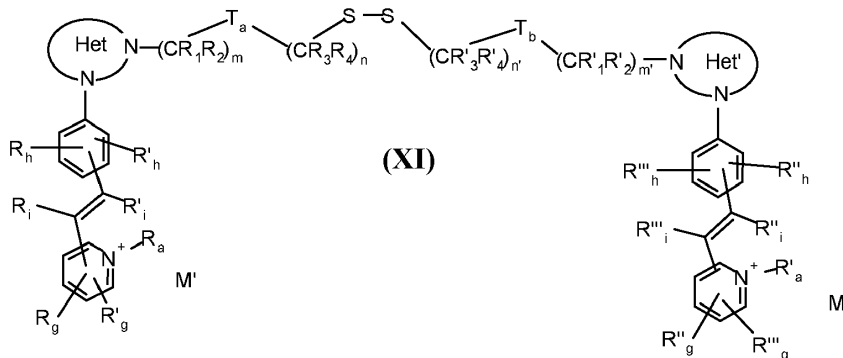
(IX')



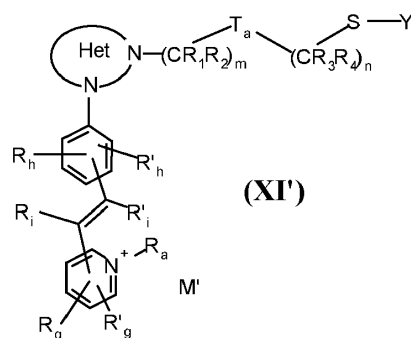
(X)



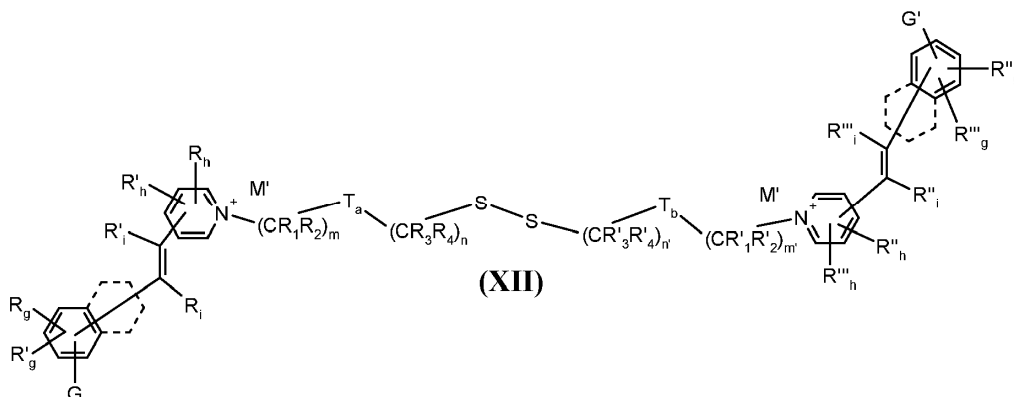
(X')



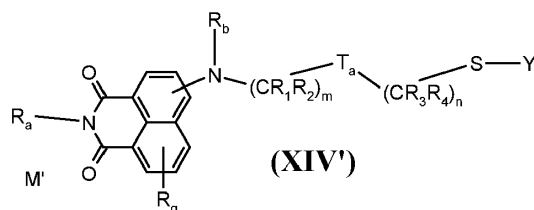
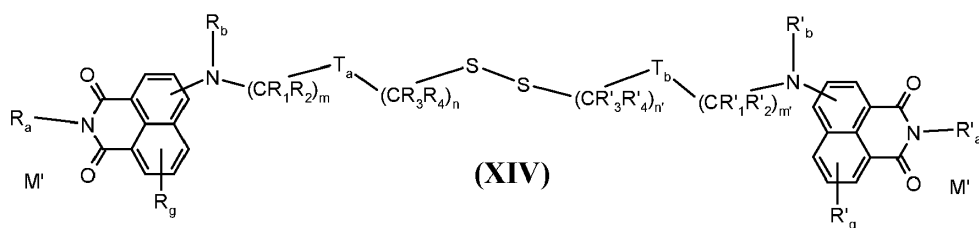
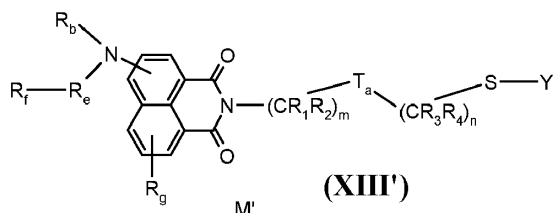
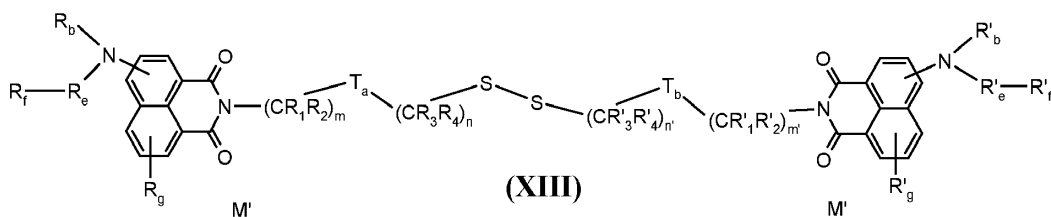
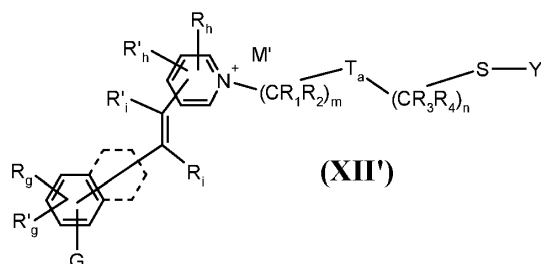
(XI)



(XI')



(XII)



5

en cuyas fórmulas **(VIII)** a **(XIV)** y **(VIII')** a **(XIV')**:

- G y G', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo -NR_cR_d, -NR'_cR'_d o alcoxi C₁-C₆ que está opcionalmente sustituido, de manera preferente sin sustituir; de manera preferente, G y G' representan un grupo -NR_cR_d o -NR'_cR'_d, respectivamente;
- R¹, R², R³ y R⁴, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆; de manera preferente un átomo de hidrógeno;
- R_a y R'_a, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo arilalquilo (C₁-C₄) o un grupo alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o amino, alquil C₁-C₄-amino o dialquil C₁-C₄-amino, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo de 5 a 7 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; de manera preferente, R_a y R'_a representan un grupo alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo, o un grupo bencilo;
- 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 C₁-C₆ que está opcionalmente sustituido; de manera preferente, R_b y R'_b representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₃ o bencilo;
- R_c, R'_c, R_d y R'_d, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C₁-C₄) o alcoxi C₁-C₆ o un grupo alquilo C₁-C₆ que está opcionalmente sustituido; R_c, R'_c, R_d y R'_d

20

representan de manera preferente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi C₁-C₃, amino o (di)alquil C₁-C₃-amino, o un grupo alquilo C₁-C₃ que está opcionalmente sustituido con i) un grupo hidroxilo, ii) amino, iii) (di)alquil C₁-C₃-amino, o iv) amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N⁺);

o alternativamente dos radicales adyacentes R_c y R_d, R'_c y R'_d llevados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo; de manera preferente, el heterociclo o heteroarilo es monocíclico y 5 a 7 miembros; más de manera preferente, los grupos se eligen de imidazolilo y pirrolidinilo;

• R_e y R'_e, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena basada en hidrocarburo de alqueno C₁-C₆ o alqueno C₂-C₆ opcionalmente insaturada, lineal o ramificada;

• R_f y R'_f, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo dialquil (C₁-C₄)amino, un grupo amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N⁺ en el que R'', R''' y R''''), que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ o alternativamente (R'')(R''')(R''''N⁺ representa un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido, de manera preferente un grupo imidazolinio opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₃;

• 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, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilosulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con un grupo elegido de alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino y dialquil C₁-C₄-amino, o alternativamente dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; de manera preferente, 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 C₁-C₃;

• o alternativamente dos grupos R_g y R'_g; R''_g y R'''_g; R_h y R'_h; R''_h y R'''_h llevados por dos átomos de carbono adyacentes forman juntos un anillo de benzo o indeno, un grupo heterocicloalquilo condensado o heteroarilo condensado; estando el anillo de benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilosulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con: un grupo elegido de alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, o alternativamente dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; de manera preferente, R_g y R'_g; R''_g y R'''_g forman juntos un grupo benzo;

• o alternativamente dos grupos R_i y R_g; R''_i y R'''_i; R'_i y R'_h; y/o R''_i y R''_h forman juntos un (hetero)cicloalquilo condensado, de manera preferente cicloalquilo tal como ciclohexilo;

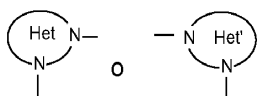
• o alternativamente cuando G representa -NR_cR'_d y G' representa -NR'_cR'_d, dos grupos R_c y R'_g; R'_c y R''_g; R_d y R_g; R'_d y R''_g forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₆), de manera preferente un heterociclo de 5 y 7 miembros que contiene uno o dos heteroátomos elegidos de nitrógeno y oxígeno; más de manera preferente el heterociclo se elige de grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidilo y pirrolidinilo;

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

• R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ y R'₄, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino o dialquil C₁-C₄-amino, formando dichos radicales alquilo posiblemente con el nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; de manera preferente, R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ y R'₄ son átomos de hidrógeno o un grupo amino; más de manera preferente, R₁, R₂, R₃, R₄, 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) tanto un enlace covalente, ii) como uno o más radicales o combinaciones de los mismos elegidos de -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^o)-, -CO-, con R, R^o, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄; o un arilalquilo (C₁-C₄), de manera preferente, T_a es idéntico a T_b y representan un enlace covalente o un grupo elegido de -N(R)-, -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- y -N⁺(R)(R^o)-, con R, R^o, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; más de manera preferente, T_a y T_b representan un enlace; iii) o un radical heterocicloalquilo o

heteroarilo catiónico o no catiónico, de manera preferente monocíclico, de manera preferente idéntico, conteniendo de manera preferente dos heteroátomos (más de manera preferente dos átomos de nitrógeno) y siendo de manera preferente 5 a 7 miembros, tal como imidazolio;



- 5
- que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo opcionalmente; de manera preferente, los heterociclos son idénticos, monocíclicos, saturados y 5 a 8 miembros y comprenden en total dos átomos de nitrógeno;



- representa un grupo arilo o heteroarilo condensado con el anillo de imidazolio o fenilo; o alternativamente está ausente del anillo de imidazolio o fenilo; de manera preferente, cuando el anillo está presente, el anillo es un benzo;

- 10
- m , m' , n y n' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 6, ambos incluidos, con $m+n$ y $m'+n'$, que pueden ser idénticos o diferentes, representa un número entero entre 1 y 10, ambos incluidos; de manera preferente, $m+n = m'+n' =$ un número entero entre 2 y 4, ambos incluidos; más de manera preferente, $m+n = m'+n' =$ un número entero igual a 2;

- 15
- Y** es como se define previamente; en particular, **Y** representa un átomo de hidrógeno o un grupo protector tal como:

➤ alquil (C_1 - C_4)carbonilo, por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;

➤ arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;

➤ alcoxi (C_1 - C_4)carbonilo;

➤ ariloxicarbonilo;

20

➤ arilalcoxi (C_1 - C_4)carbonilo;

➤ (di)alquil (C_1 - C_4)aminocarbonilo, por ejemplo dimetilaminocarbonilo;

➤ (alquil) (C_1 - C_4)arilaminocarbonilo;

➤ arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo;

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

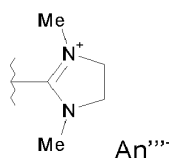
25

➤ 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 (C_1 - C_4) idénticos o diferentes tales como metilo;

30

➤ heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros catiónico tal como bencimidazolio o benzoxazolio; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C_1 - C_4) idénticos o diferentes tales como metilo;

➤ heterociclo catiónico que tiene la siguiente fórmula:



➤ $-C(NH_2)=N^+H_2$; An''' ; siendo An''' un contraión aniónico como se define previamente;

➤ $-C(NH_2)=NH$;

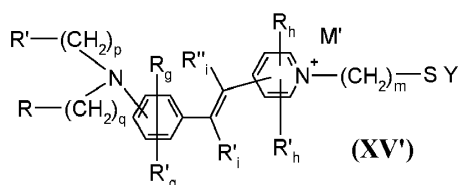
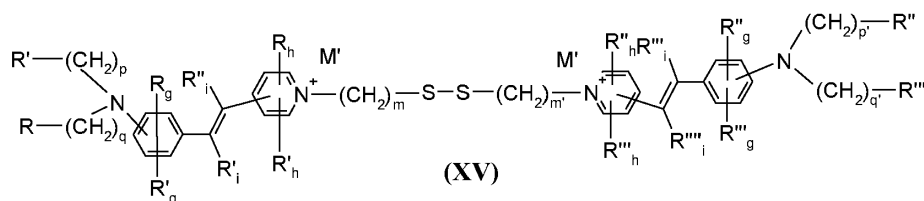
35

➤ SO_3^- , M^+ con M^+ representando un metal alcalino tal como sodio o potasio; y

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

En particular, los tintes de fórmula (I) se eligen de tintes con un cromóforo de disulfuro de naftalimidilo, tiol o de tiol protegido, elegidos de las fórmulas (XIII), (XIII'), (XIV) y (XIV') como se define previamente.

Según un modo preferido de la invención, los tintes de fórmula (I) se eligen de tintes de disulfuro, tiol o de tiol protegido elegidos de las fórmulas (XV) a (XV') a continuación:

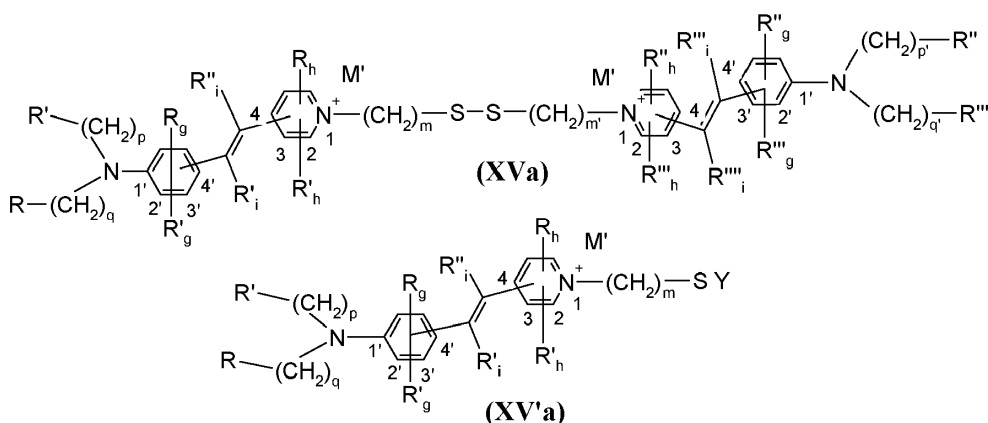


las sales de ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos, isómeros geométricos, y solvatos tales como hidratos de los mismos; en los que las fórmulas (XV) y (XV'):

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

siendo entendido que cuando el compuesto de fórmula (XV) o (XV') contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que dan la neutralidad eléctrica de la fórmula (XV) o (XV').

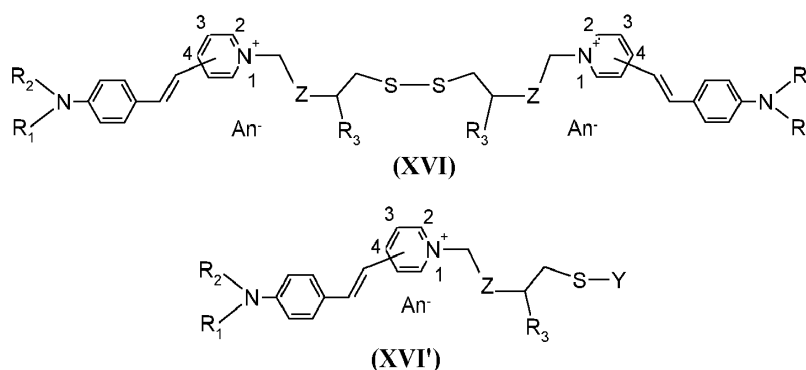
40 Según un modo particular de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula (XVa) o (XV'a) que llevan un grupo etileno que conecta la parte de piridinio con el fenilo en orto o para con el piridinio, es decir, 2-4', 4-2', 4-4':



5 con R, R', R'', R''', R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, R'''_h, R_i, R'_i, R''_i, R'''_i, m, m', p, p', q, q', Y y M' como se define previamente en las fórmulas **(XV)** y **(XV')**. En particular, R_h y R''_h están en orto con respecto al grupo piridinio y R'_h y R'''_h representan un átomo de hidrógeno. Otro aspecto de la invención se refiere a los tintes de fórmula **(XVa)** o **(XV'a)** que llevan grupos R_g, R'_g en la posición 3' y R'_g/R''_g que representan un átomo de hidrógeno.

Ventajosamente, los tintes de las fórmulas **(XVa)** y **(XV'a)** llevan su grupo etileno en para con el fenilo que lleva el grupo amino: R'(CH₂)_p-N-(CH₂)_q-R y/o R''(CH₂)_p-N-(CH₂)_q-R''', es decir, en la posición 4', de manera preferente llevan un grupo etileno o estirilo que une la parte de piridinio con el fenilo en orto con el piridinio, es decir, 2-4'.

Según otro modo particular de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula **(XVI)** o **(XVI')**:



en cuya fórmula **(XVI)** o **(XVI')**:

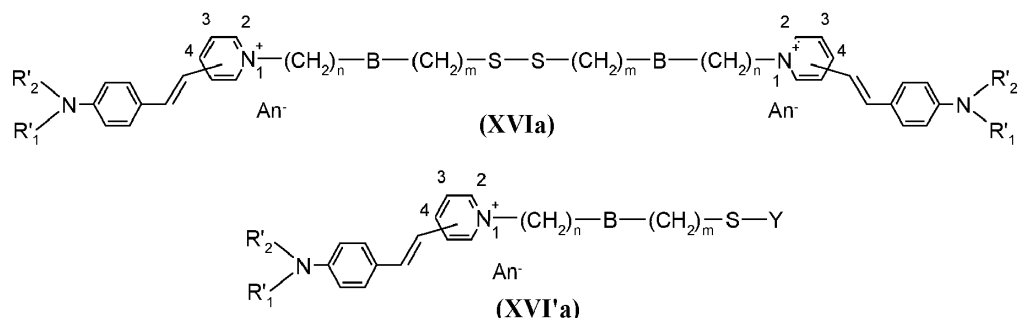
- 15 • **R₁** representa un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más grupos hidroxilo o -C(O)OR' con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraión aniónico An⁻ está ausente; en particular R₁ representa un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más grupos hidroxilo y más específicamente con solo un grupo hidroxilo;
- **R₂** representa un grupo alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- 20 • o alternativamente los grupos R₁ y R₂ forman, junto con el átomo de nitrógeno que los lleva, un radical heterocíclico saturado sustituido con al menos un grupo hidroxilo, (poli)hidroxialquilo (C₁-C₄) y/o -C(O)OR' con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraión aniónico An⁻ está ausente; tal como pirrolidinilo y piperidilo;
- **R₃** representa un átomo de hidrógeno o un grupo -C(O)OR'' con R'' representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo alquilo C₁-C₆ o alternativamente R₃ representa un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraión aniónico An⁻ está ausente;
- 25 • **Z** representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, o un grupo alquileno C₁-C₁₀ divalente interrumpido con un grupo amido -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)- tal como -(CH₂)_n-C(O)-N(R)-(CH₂)_p-, -(CH₂)_n-N(R)-C(O)-(CH₂)_p-, con n' representando un número entero entre 0 y 3, ambos incluidos; de manera preferente, n' es igual a 0, 2, 3; representando p un número entero entre 0 y 4, ambos incluidos, representando n'' un número entero entre 0 y 3, ambos incluidos y especialmente n'=n''=p=0 y representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;
- 30 • **An⁻** representa un contraión aniónico;

- **Y** es como se define previamente;

siendo entendido que cuando el compuesto de fórmula **(XVI)** o **(XVI')** contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que dan la neutralidad eléctrica de la fórmula **(XVI)** o **(XVI')**.

Según un modo particular de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula **(XVIa)** o **(XVI'a)**:

5



en cuyas fórmulas **(Ia)** y **(Ib)**:

10

- **R'1** representa un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido con uno o más grupos hidroxilo, particularmente con solo un grupo hidroxilo, o -C(O)OR' con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O- y, en el último caso, un contraión aniónico An⁻ está ausente; de manera preferente, **R'1** representa un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido con un grupo hidroxilo;

- **R'2** representa un grupo alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, particularmente con solo un grupo hidroxilo;

más particularmente, R'1 y R'2 son idénticos;

15

- **An⁻** representa un contraión aniónico como se define previamente;
- **B** representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆); de manera preferente, R=H;
- **n** y **m**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 4, ambos incluidos; de manera preferente, n es igual a 3 y m es igual a 2;

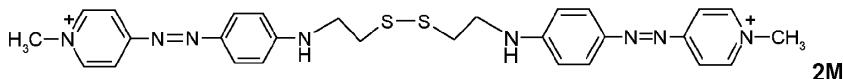
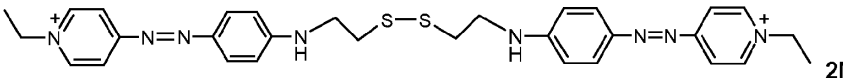
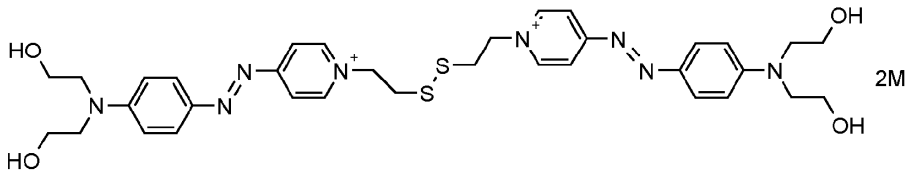
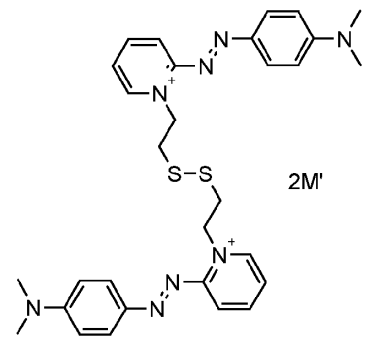
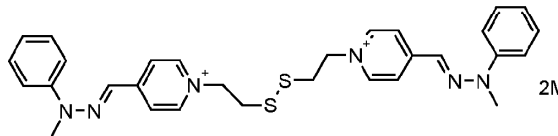
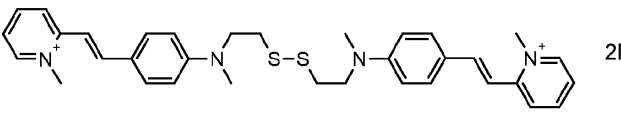
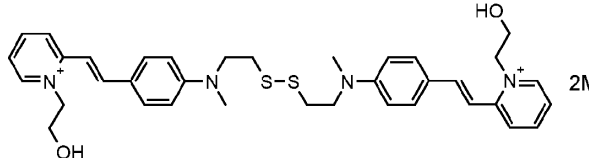
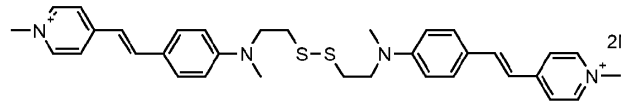
20

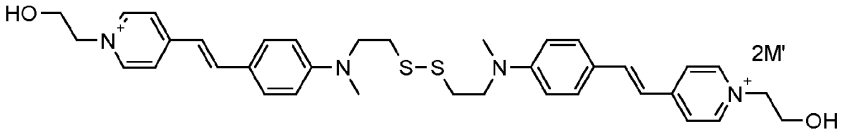
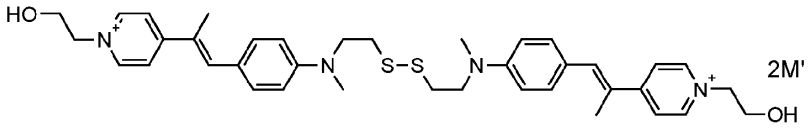
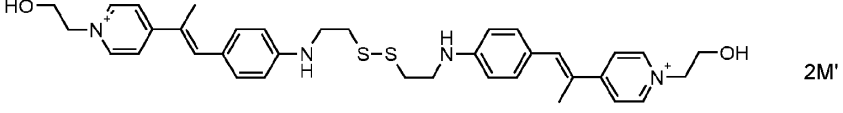
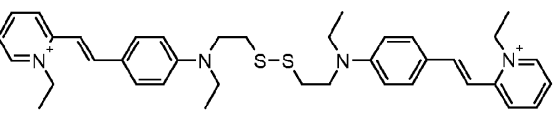
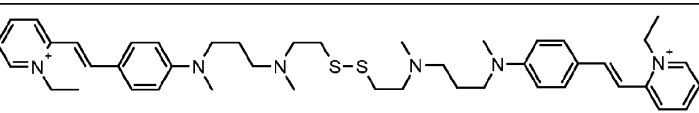
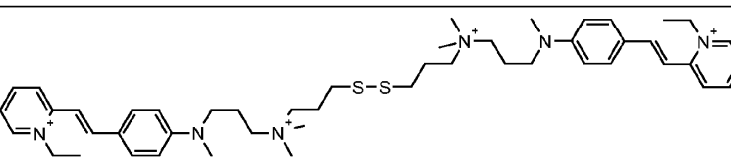
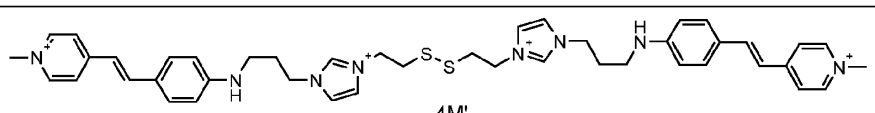
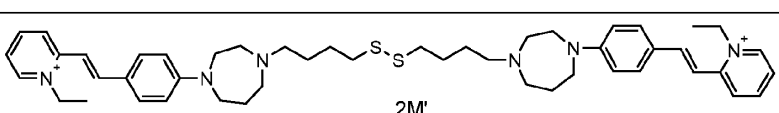
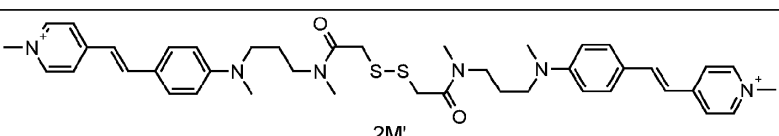
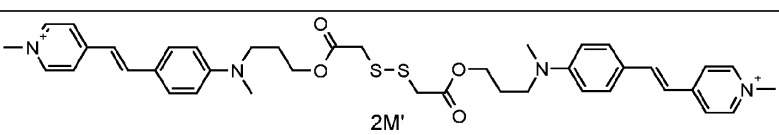
- **Y** es como se define previamente;

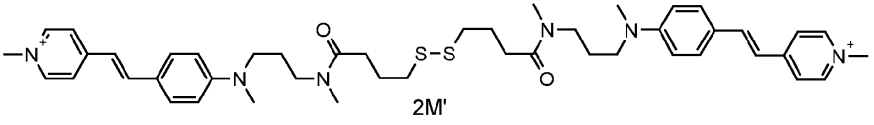
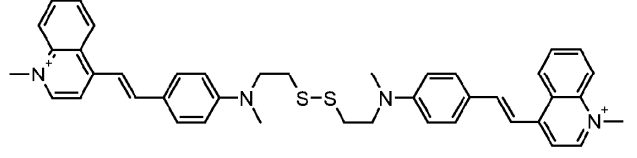
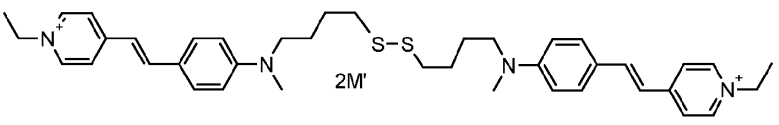
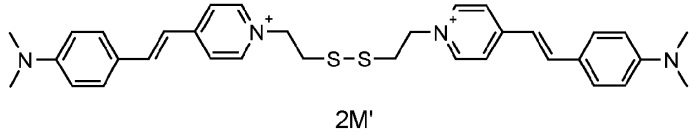
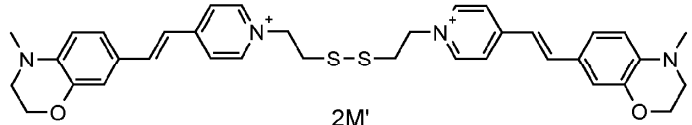
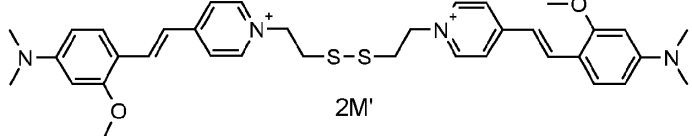
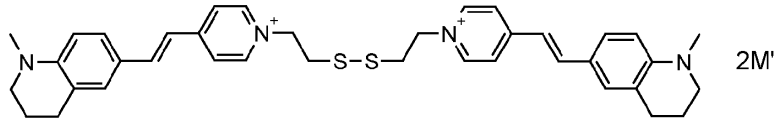
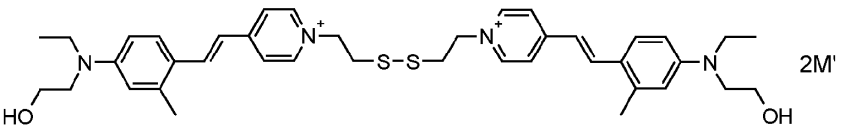
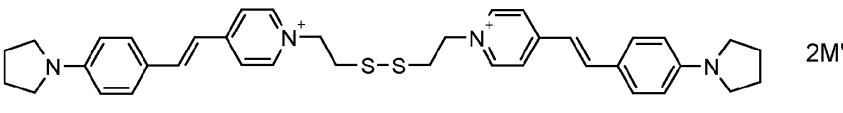
siendo entendido que el enlace entre el anillo de piridinio y el doble enlace del grupo etileno o estirilo se localiza en la posición 2 o 4 del piridinio, de manera preferente en 4.

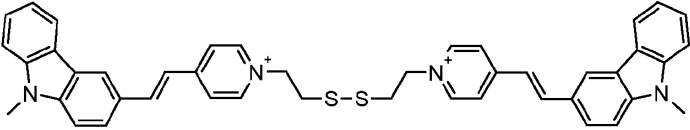
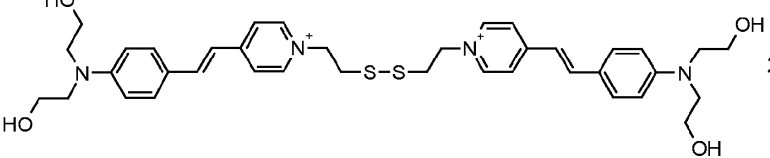
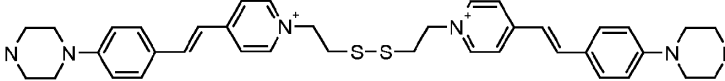
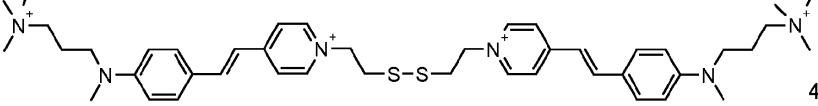
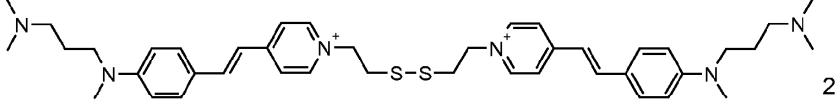
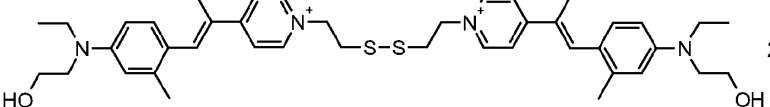
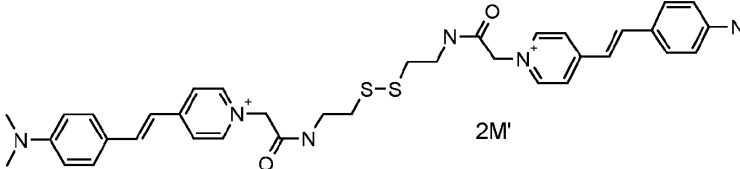
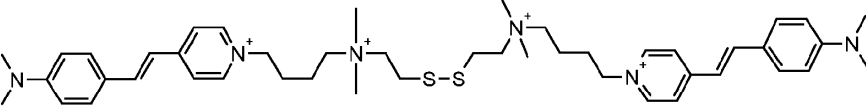
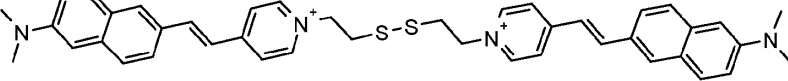
Como ejemplos de tintes directos de disulfuro, tiol y de tiol protegido de fórmula **(I)** de la invención, se hará mención de aquellos que tienen las siguientes estructuras químicas:

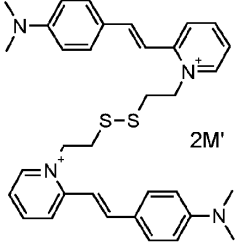
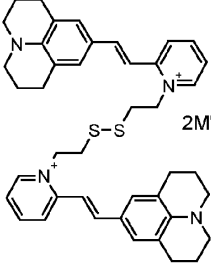
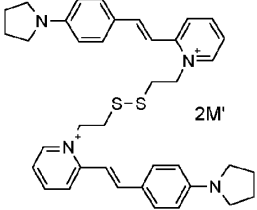
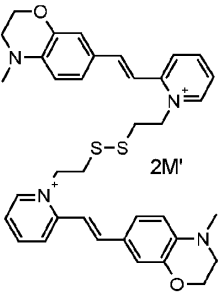
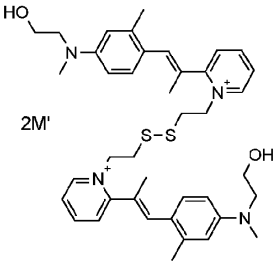
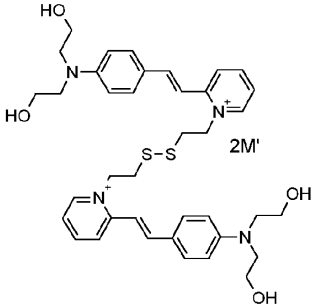
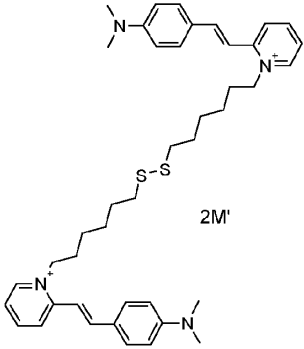
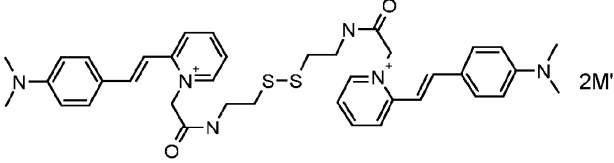
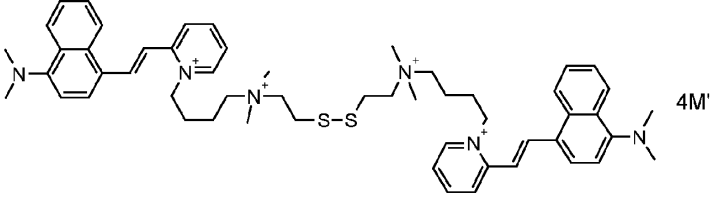
| | |
|----------------------------------------------|----------|
| <p style="text-align: right;">2M'</p> | 1 |
| <p style="text-align: right;">2M'</p> | 2 |

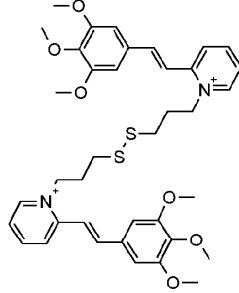
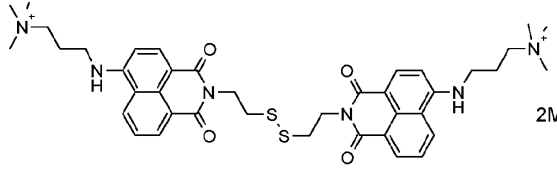
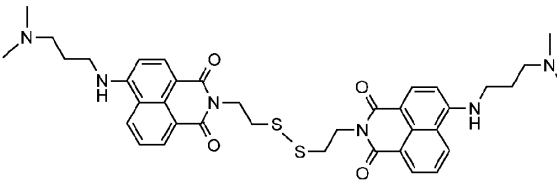
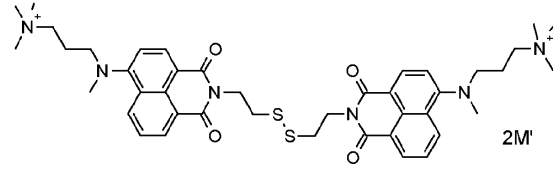
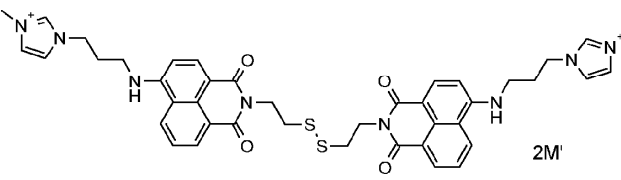
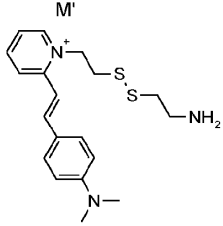
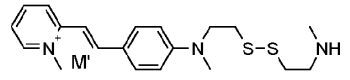
| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|  <p style="text-align: right;">3 2M'</p> | <u>3</u> |
|  <p style="text-align: right;">4 2M'</p> | <u>4</u> |
|  <p style="text-align: right;">5 2M'</p> | <u>5</u> |
|  <p style="text-align: right;">6 2M'</p> | <u>6</u> |
|  <p style="text-align: right;">7 2M'</p> | <u>7</u> |
|  <p style="text-align: right;">8 2M'</p> | <u>8</u> |
|  <p style="text-align: right;">9 2M'</p> | <u>9</u> |
|  <p style="text-align: right;">10 2M'</p> | <u>10</u> |

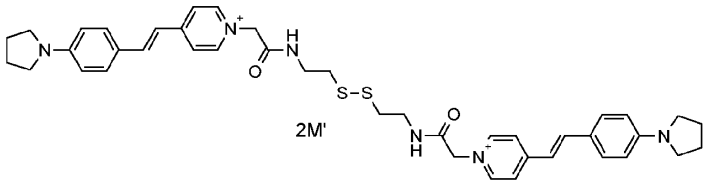
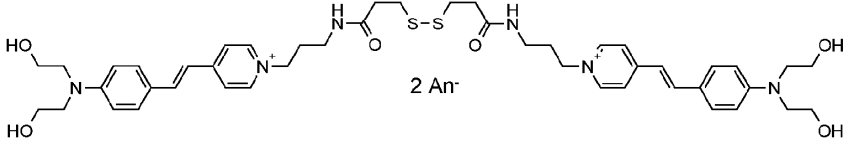
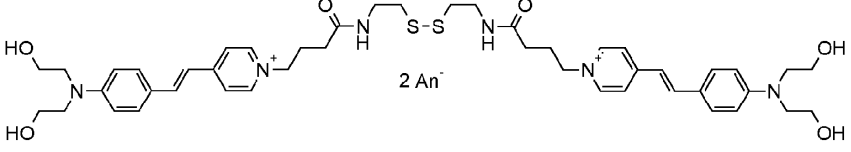
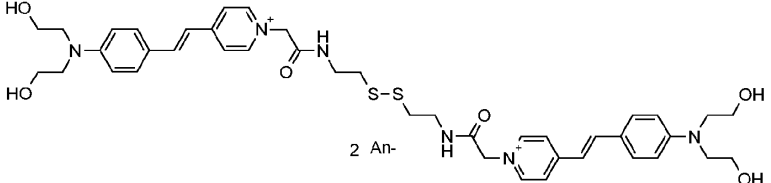
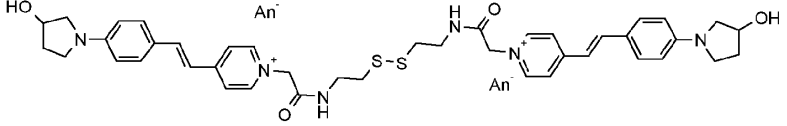
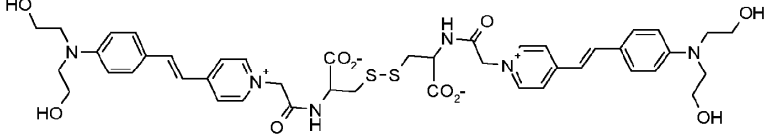
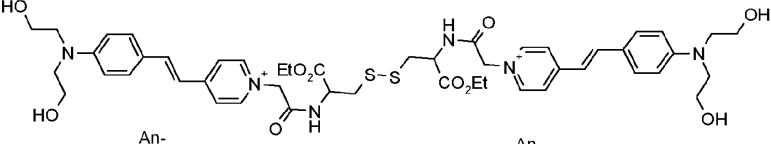
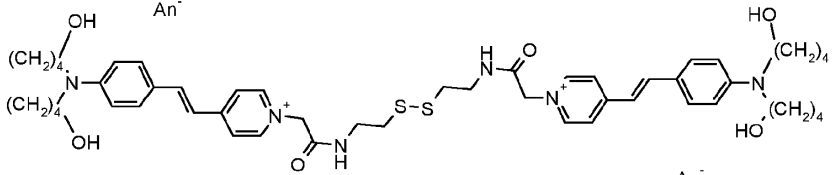
| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|  | <u>11</u> |
|  | <u>12</u> |
|  | <u>13</u> |
|  | <u>14</u> |
|  | <u>15</u> |
|  | <u>16</u> |
|  | <u>17</u> |
|  | <u>18</u> |
|  | <u>19</u> |
|  | <u>20</u> |

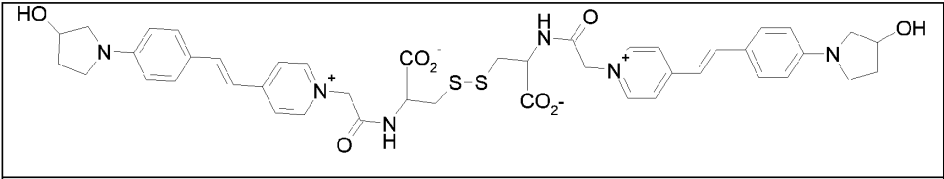
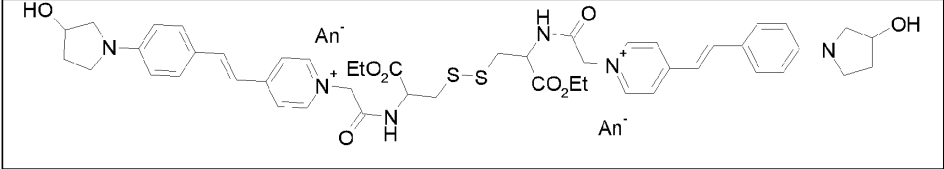
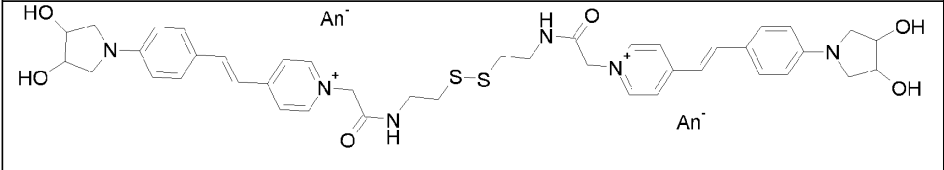
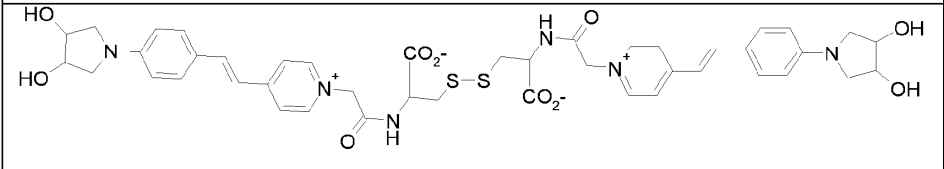
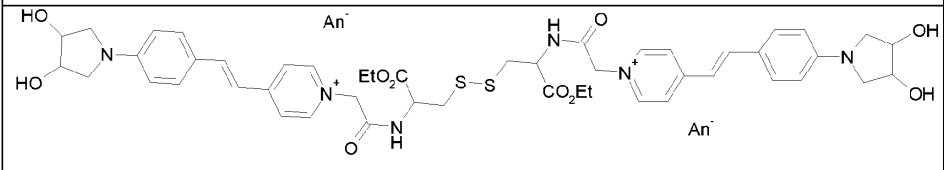
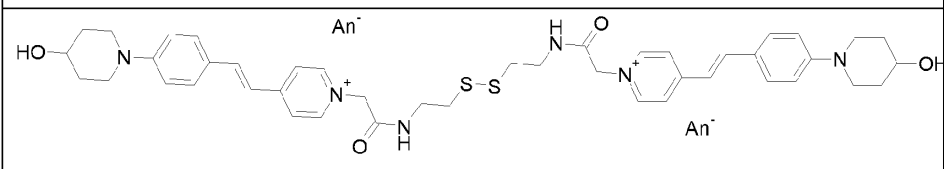
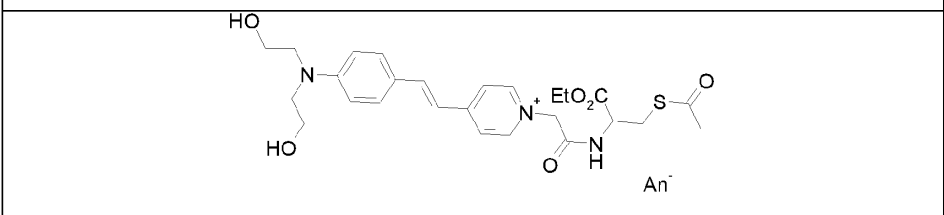
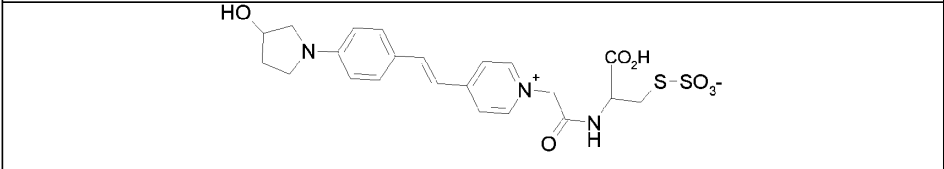
| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>21</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>22</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>23</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>24</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>25</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>26</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>27</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>28</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>29</u> |

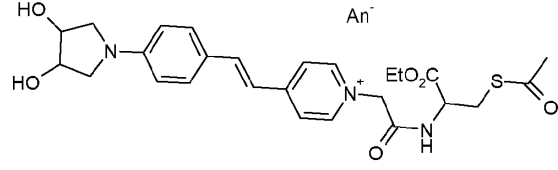
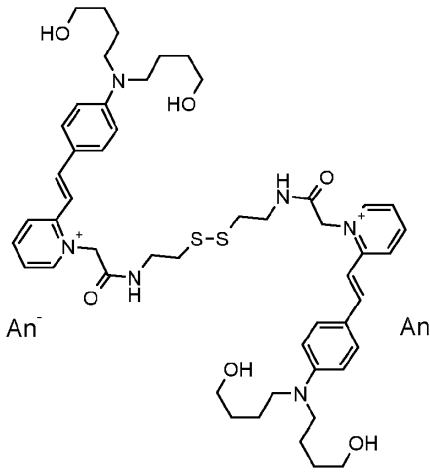
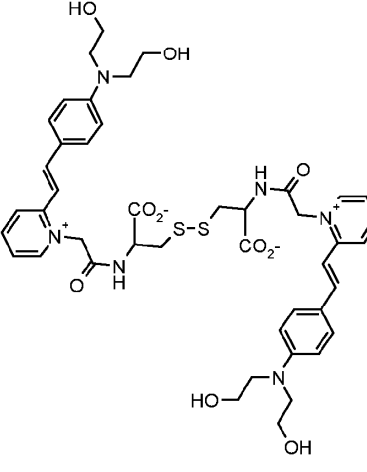
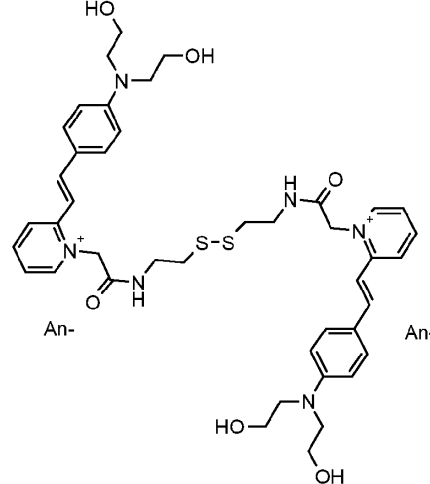
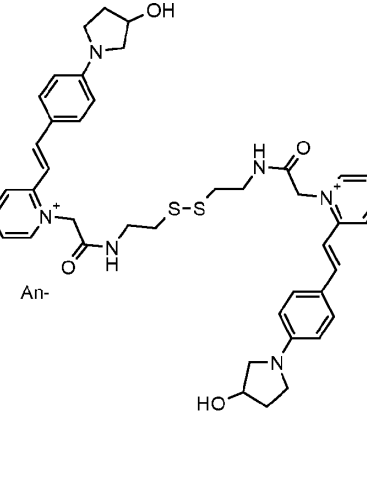
| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>30</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>31</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>32</u> |
|  <p style="text-align: right;">4M'</p> | <u>33</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>34</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>35</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>36</u> |
|  <p style="text-align: right;">4M'</p> | <u>37</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>38</u> |

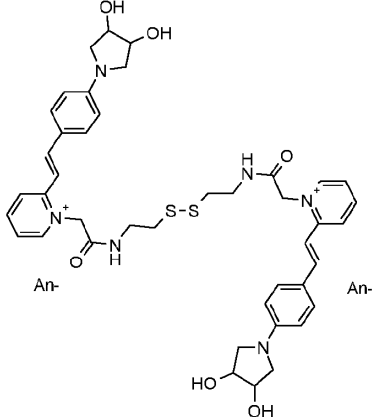
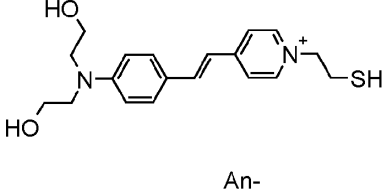
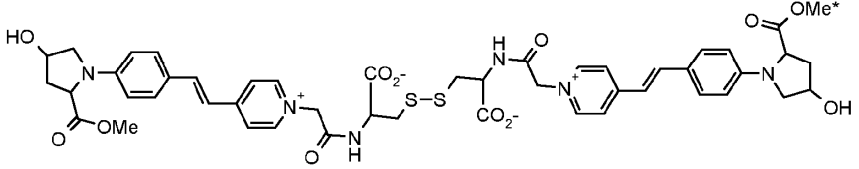
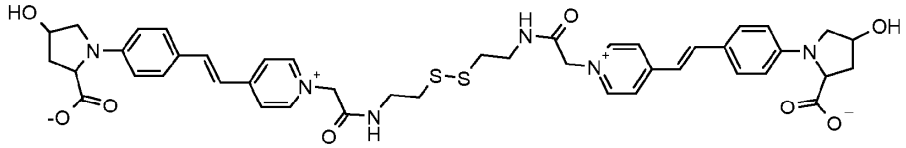
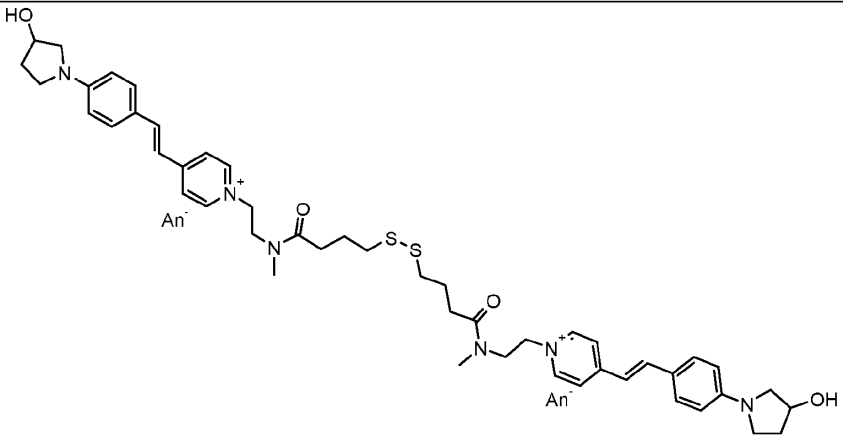
| | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> |  <p style="text-align: right;">2M'</p> |  <p style="text-align: right;">2M'</p> | |
| <p style="text-align: center;">39</p>  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <p style="text-align: center;">40</p>  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <p style="text-align: center;">41</p>  <p style="text-align: right;">2M'</p> | |
| <p style="text-align: center;">42</p> | <p style="text-align: center;">43</p> | <p style="text-align: center;">44</p> | |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | | | <p style="text-align: center;">45</p> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | | | <p style="text-align: center;">46</p> |
|  <p style="text-align: right;">4M'</p> | | | <p style="text-align: center;">47</p> |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
|  | <u>48</u> |
|  | <u>49</u> |
|  | <u>49a</u> |
|  | <u>50</u> |
|  | <u>51</u> |
|  | <u>52</u> |
|  | <u>53</u> |

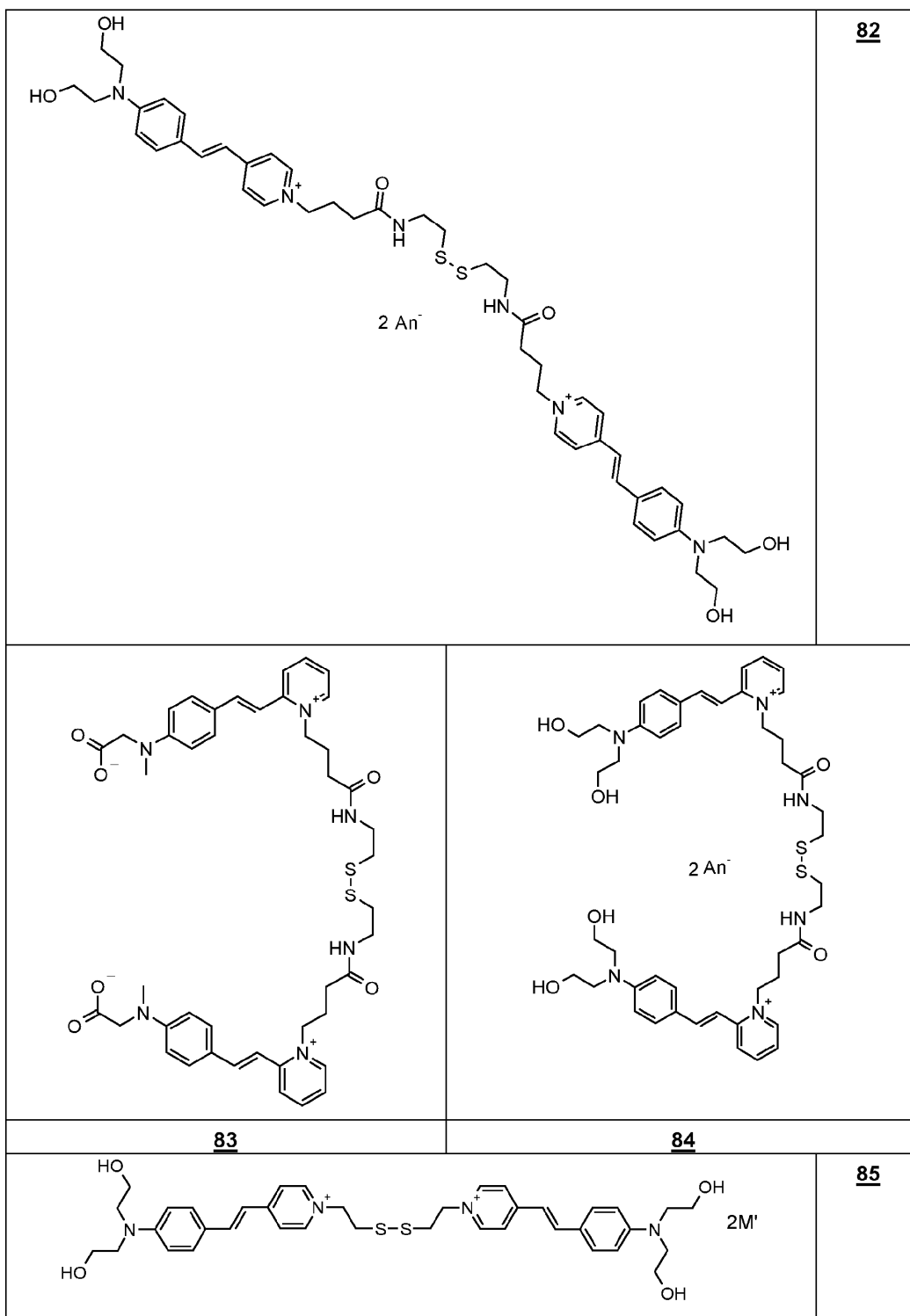
| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|  <p style="text-align: center;">2M⁺</p> | 54 |
|  <p style="text-align: center;">2 An⁺</p> | 55 |
|  <p style="text-align: center;">2 An⁺</p> | 56 |
|  <p style="text-align: center;">2 An⁺</p> | 57 |
|  <p style="text-align: center;">An⁺</p> | 58 |
|  <p style="text-align: center;">An⁺</p> | 59 |
|  <p style="text-align: center;">An⁺</p> | 60 |
|  <p style="text-align: center;">An⁺</p> | 61 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|  | <u>62</u> |
|  | <u>63</u> |
|  | <u>64</u> |
|  | <u>65</u> |
|  | <u>66</u> |
|  | <u>67</u> |
|  | <u>68</u> |
|  | <u>69</u> |

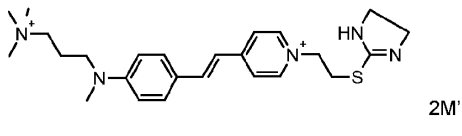
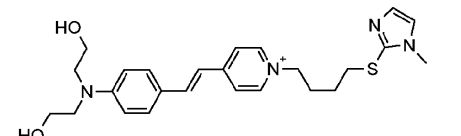
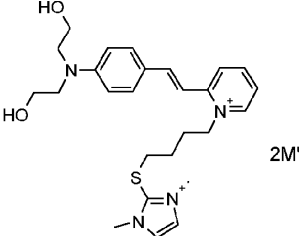
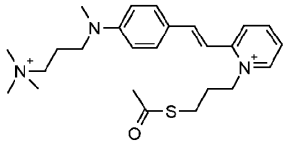
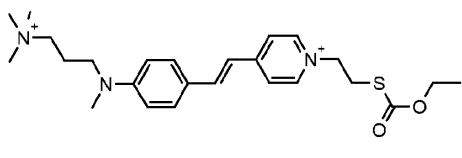
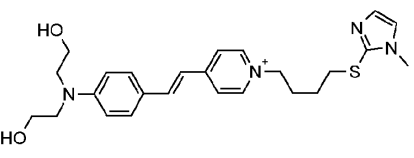
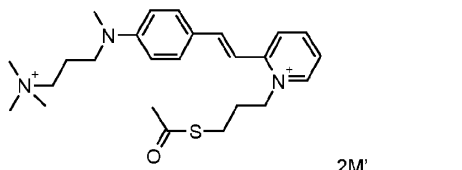
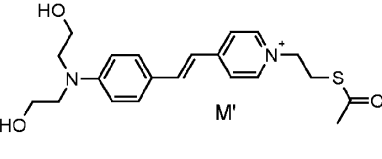
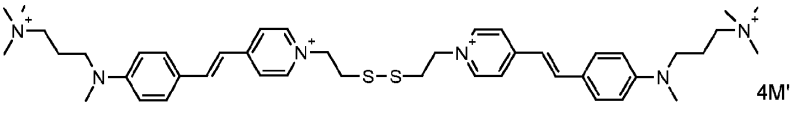
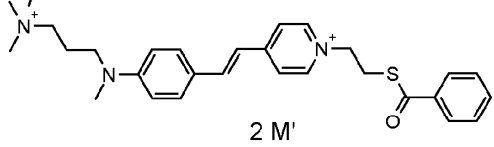
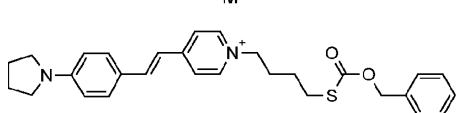
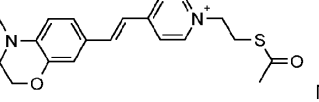
| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>70</p> |
|  |  |
| <p>71</p> | <p>72</p> |
|  |  |
| <p>73</p> | <p>74</p> |

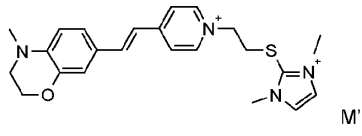
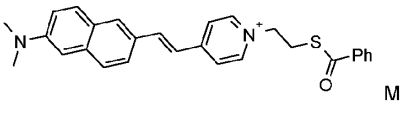
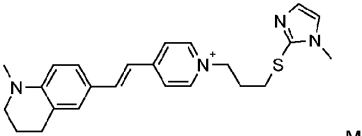
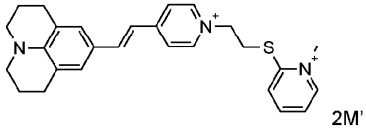
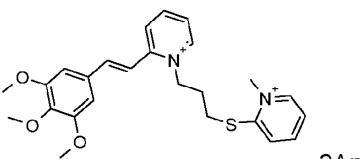
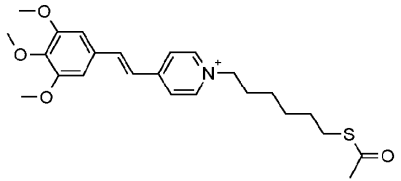
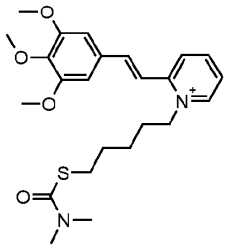
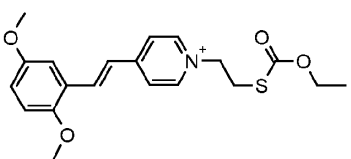
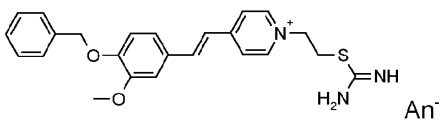
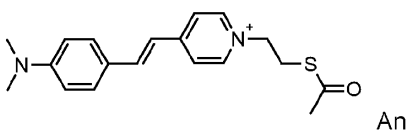
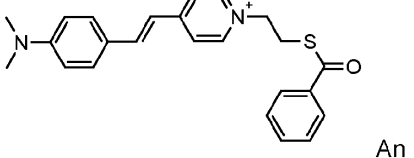
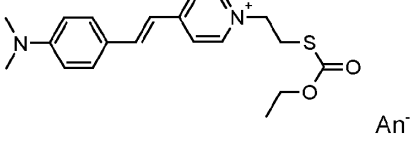
| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p style="text-align: center;">75</p> |  <p style="text-align: center;">76</p> |
|  <p style="text-align: center;">Me* representa un metal alcalino o 1/2 metal alcalinotérreo; o un metilo</p> | <p>77</p> |
|  | <p>78</p> |
|  | <p>79</p> |

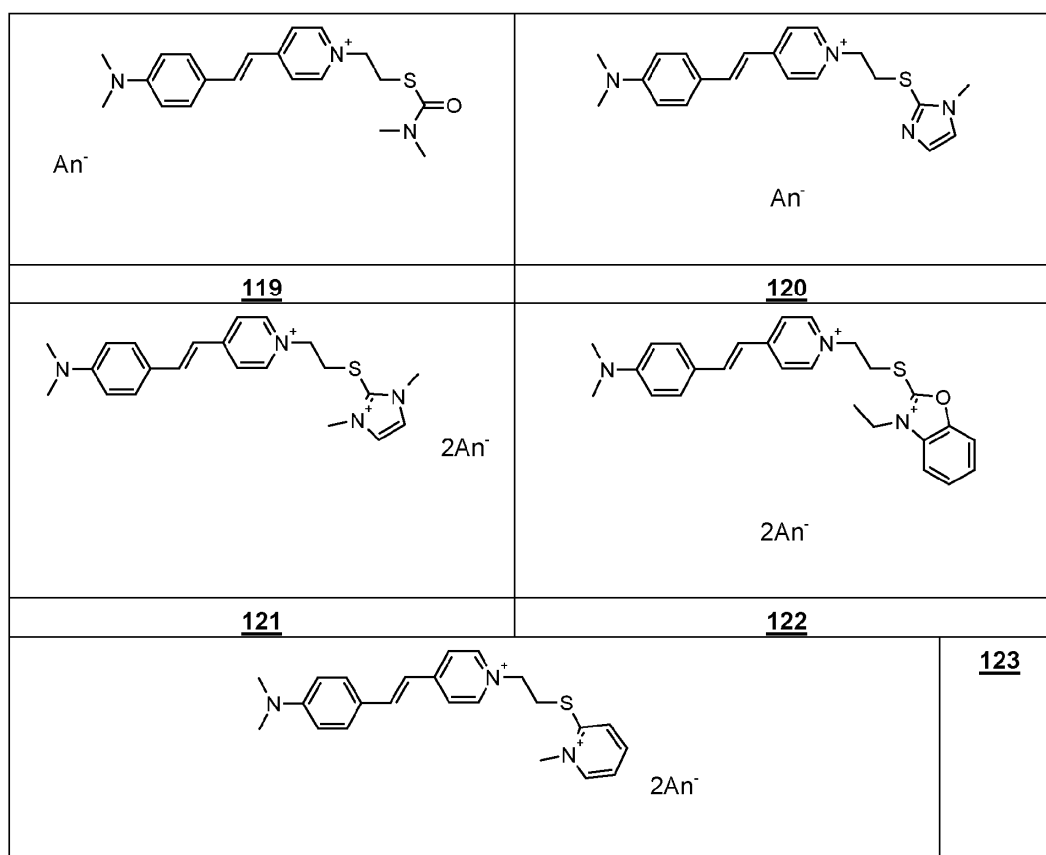
| | |
|--|------------------|
| | <p>80</p> |
| | <p>81</p> |



| | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <p style="text-align: right;">2M'</p> | 86 |
| <p style="text-align: right;">2M'</p> | 87 |
| <p style="text-align: right;">4M'</p> | <p style="text-align: right;">2M'</p> |
| 88 | 89 |
| <p style="text-align: right;">2M'</p> | <p style="text-align: right;">2M'</p> |
| 90 | 91 |
| <p style="text-align: right;">4M'</p> | <p style="text-align: right;">2M'</p> |
| 92 | 93 |
| <p style="text-align: right;">2M'</p> | <p style="text-align: right;">2M'</p> |
| 94 | 95 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>2M'</p> |  <p>M'</p> |
| 96 | 97 |
|  <p>2M'</p> |  <p>2M'</p> |
| 98 | 99 |
|  <p>2M'</p> |  <p>M'</p> |
| 100 | 101 |
|  <p>2M'</p> |  <p>M'</p> |
| 102 | 102 |
|  <p>4M'</p> | 103 |
|  <p>2 M'</p> | 104 |
|  <p>M'</p> |  <p>M'</p> |
| 105 | 106 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p style="text-align: right;">M'</p> |  <p style="text-align: right;">M'</p> |
| 107 | 108 |
|  <p style="text-align: right;">M'</p> |  <p style="text-align: right;">$2M'$</p> |
| 109 | 110 |
|  <p style="text-align: right;">$2An^-$</p> |  <p style="text-align: right;">An^-</p> |
| 111 | 112 |
|  <p style="text-align: right;">An^-</p> |  <p style="text-align: right;">An^-</p> |
| 113 | 114 |
|  <p style="text-align: right;">An^-</p> |  <p style="text-align: right;">An^-</p> |
| 115 | 116 |
|  <p style="text-align: right;">An</p> |  <p style="text-align: right;">An^-</p> |
| 117 | 118 |



con An⁻ y M', que pueden ser idénticos o diferentes, de manera preferente idénticos, representando contraiones aniónicos. Más particularmente, el contraión aniónico se elige de haluros tales como cloruro, sulfatos de alquilo tales como sulfato de metilo, mesilato y ½ (O=)₂SO²⁻ o ½ SO₄²⁻.

- 5 Más de manera preferente, los tintes *j*) como se define previamente se eligen de los compuestos **44**, **49**, **49a** y **55**, especialmente **44**, **49** y **55**.

Según una realización particularmente ventajosa de la invención, el tinte *j*) es un tinte que comprende una carga catiónica "permanente", es decir, que contiene en su estructura al menos un átomo de nitrógeno cuaternizado (amonio) o al menos un átomo de fósforo cuaternizado (fosfonio); de manera preferente nitrógeno cuaternizado.

- 10 La composición según la invención contiene, en un medio cosmético, una cantidad de tintes que lleva una función disulfuro, tiol o tiol protegido como se define previamente, especialmente de fórmula (I) como se define previamente, generalmente inclusivamente entre el 0,001 % y el 30 % con respecto al peso total de la composición.

- 15 Preferentemente, la cantidad de tintes que lleva una función disulfuro, tiol o tiol protegido, como se define previamente, especialmente de fórmula (I), es inclusivamente entre el 0,01 % y el 5 % en peso con respecto al peso total de la composición. A modo de ejemplo, el (los) tinte(s) están en una cantidad de entre el 0,01 % y el 2 %, ambos incluidos.

Preferentemente, la composición del proceso de teñido y/o aclarado de la invención está en forma líquida y contiene uno o más tintes directos catiónicos de fórmula (I) que llevan una función disulfuro como se define previamente.

j).5). La sal de ácido orgánico o mineral cosméticamente aceptable y el contraión de los tintes de la invención

- 20 Se eligen de la "sal de ácido orgánico o mineral" y el "contraión aniónico" como se definen previamente.

Además, las sales de adición que pueden usarse en el contexto de la invención pueden elegirse de sales de adición con una base cosméticamente aceptable tal como los agentes de basificación como se definen a continuación, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

- 25 *ii) al menos un tensioactivo no iónico;*

La composición según la invención contiene *ii*) uno o más tensioactivos no iónicos.

Entre los tensioactivos no iónicos según la invención, puede hacerse mención, solos o como mezclas, de alcoholes grasos, α -dioles y alquilfenoles, estando estos tres tipos de compuesto polietoxilados, polipropoxilados y/o poliglicerolados y que contienen una cadena grasa que comprende, por ejemplo, 8 a 40 átomos de carbono, oscilando el número de grupos de óxido de etileno u óxido de propileno posiblemente especialmente de 2 a 50 y oscilando el número de grupos glicerol posiblemente especialmente de 2 a 30. También puede hacerse mención de copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, condensados de óxido de etileno y de óxido de propileno con alcoholes grasos; amidas grasas polietoxiladas que tienen preferentemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno, amidas grasas poligliceroladas que contienen en promedio 1 a 5, y en particular 1,5 a 4 grupos glicerol, ésteres de ácidos grasos etoxilados de sorbitano que contienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno, ésteres de ácidos grasos de sacarosa, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, alquilpoliglucósidos, derivados de N-alquilglucamina, óxidos de amina tales como óxidos de alquil (C_{10} - C_{14})amina u óxidos de N-acilaminopropil morfolina.

Preferentemente, el tensioactivo no iónico se elige de:

- alcoholes grasos (poli)etoxilados;
- alcoholes grasos glicerolados;
- alquilpoliglucósidos.

El término "cadena grasa" significa una cadena basada en hidrocarburo lineal o ramificada, saturada o insaturada, que comprende de 6 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 8 a 30 átomos de carbono.

Con relación a los alquilpoliglucósidos, estos compuestos son muy conocidos y pueden representarse más particularmente por la siguiente fórmula general:



en cuya fórmula (XVII):

- R_1 representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o ramificado que comprende de aproximadamente 8 a 24 átomos de carbono, o un radical alquilfenilo cuyo radical alquilo lineal o ramificado comprende de 8 a 24 átomos de carbono;
- R_2 representa un radical alqueno que comprende de aproximadamente 2 a 4 átomos de carbono;
- G representa una unidad de azúcar que comprende de 5 a 6 átomos de carbono;
- t es un número entero entre 0 y 10, ambos incluidos, preferentemente entre 0 y 4 y en particular entre 0 y 4; y
- v indica un número entero entre 1 y 15, ambos incluidos.

Alquilpoliglucósidos preferidos según la presente invención son compuestos de fórmula (XVII) en la que R_1 indica más particularmente un radical alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que comprende de 8 a 18 átomos de carbono, t indica un valor que oscila de 0 a 3 y más particularmente igual a 0, y G puede indicar glucosa, fructosa o galactosa, preferentemente glucosa. El grado de polimerización, es decir, el valor de v en la fórmula (V), puede oscilar de 1 a 15 y preferentemente de 1 a 4. El grado de polimerización promedio es más particularmente entre 1 y 2 e incluso más de manera preferente de 1,1 a 1,5.

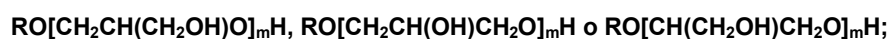
Los enlaces de glucósido entre las unidades de azúcar son de tipo 1-6 o 1-4 y preferentemente de tipo 1-4.

Los compuestos de fórmula (XVII) se representan especialmente por los productos comercializados por la empresa Cognis con los nombres Plantaren[®] (600 CS/U, 1200 y 2000) o Plantacare[®] (818, 1200 y 2000). También es posible usar los productos comercializados por la empresa SEPPIC con los nombres Triton CG 110 (u Oramix CG 110) y Triton CG 312 (u Oramix[®] NS 10), los productos comercializados por la empresa BASF con el nombre Lutensol GD 70 o aquellos comercializados por la empresa Chem Y con el nombre AG10 LK.

También es posible usar, por ejemplo, alquil (C_8 - C_{16})-1,4-poliglucósido como una disolución acuosa al 53 %, comercializada por la empresa Cognis con la referencia Plantacare[®] 818 UP.

Con relación a los tensioactivos mono- o poliglicerolados, preferentemente comprenden en promedio de 1 a 30 grupos glicerol, más particularmente de 1 a 10 y en particular de 1,5 a 5 grupos glicerol.

Los tensioactivos monoglicerolados o poliglicerolados se eligen preferentemente de los compuestos de las siguientes fórmulas:



en cuyas fórmulas:

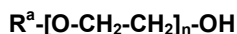
- **R** representa un radical basado en hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 30 átomos de carbono; m es un número entero entre 1 y 30, preferentemente entre 1 a 10 y más particularmente de 1,5 a 6; **R** puede comprender opcionalmente heteroátomos, por ejemplo oxígeno y nitrógeno. En particular, **R** puede comprender opcionalmente uno o más grupos hidroxilo y/o éter y/o amida. **R** indica preferentemente radicales alquilo y/o alquenilo C₁₀-C₂₀ opcionalmente mono- o polihidroxilados.

Puede hacerse uso, por ejemplo, del hidroxilauril éter poliglicerolado (3,5 moles) comercializado con el nombre Chimexane® NF de Chimex.

- 10 Los alcoholes grasos (poli)etoxilados que son adecuados para realizar la invención se eligen más particularmente de alcoholes que contienen de 8 a 30 átomos de carbono, y preferentemente de 12 a 22 átomos de carbono.

15 Los alcoholes grasos (poli)etoxilados más particularmente contienen uno o más grupos basados en hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, que comprende 8 a 30 átomos de carbono, que están opcionalmente sustituidos, en particular con uno o más grupos hidroxilo (en particular 1 a 4). Si están insaturados, estos compuestos pueden comprender uno a tres dobles enlaces carbono-carbono conjugados o no conjugados.

El (Los) alcohol(es) graso(s) (poli)etoxilado(s) tienen preferentemente la siguiente fórmula:



con

- **R^a** representando un grupo alquilo C₈-C₄₀ lineal o ramificado o alquenilo C₈-C₄₀ lineal o ramificado y preferentemente C₈-C₃₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y
- **n** es un número entero entre 1 y 200, ambos incluidos, de manera preferente entre 2 y 50 y más particularmente entre 8 y 30, tal como 20.

25 Los alcoholes grasos (poli)etoxilados son más particularmente alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono, oxietilenados con 1 a 30 moles de óxido de etileno (1 a 30 OE). Entre estos, puede hacerse mención más particularmente de alcohol láurico 2 OE, alcohol láurico 3 OE, alcohol decílico 3 OE, alcohol decílico 5 OE y alcohol oleico 20 OE.

También pueden usarse mezclas de estos alcoholes grasos (poli)oxietilenados.

Entre los tensioactivos no iónicos, se hace preferentemente uso de alquil C₆-C₂₄-poliglucósidos y alcoholes grasos (poli)etoxilados, y los alquil C₈-C₁₆-poliglucósidos se usan más particularmente.

- 30 La cantidad de tensioactivo no iónico preferentemente oscila del 0,5 % al 25 % en peso, en particular del 1 % al 20 % en peso y más particularmente del 2 % al 10 % en peso con respecto al peso total de la composición de la invención.

iii) al menos un tensioactivo anfótero:

La composición según la invención contiene **iii)** uno o más tensioactivos anfóteros.

- 35 El (Los) tensioactivo(s) anfótero(s) o de ión bipolar que pueden usarse en la presente invención pueden ser especialmente derivados de amina alifática secundaria o terciaria opcionalmente cuaternizada que contienen al menos un grupo aniónico, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato, y en los que el grupo alifático o al menos uno de los grupos alifáticos es una cadena lineal o ramificada que comprende de 8 a 22 átomos de carbono.

- 40 Puede hacerse mención en particular de alquil (C₈-C₂₀)-betaínas, sulfobetainas, (alquil C₈-C₂₀)amido(alquil C₂-C₈)betaínas y (alquil C₈-C₂₀)amido(alquil C₂-C₈)sulfobetainas.

Entre los derivados de amina alifática secundaria o terciaria opcionalmente cuaternizada que pueden usarse, como se ha definido anteriormente, también puede hacerse mención de los compuestos de las estructuras **(XVII)** y **(XVIII)** respectivas a continuación:

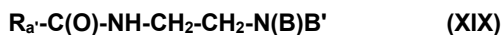


en cuya fórmula **(XVIII)**:

- **R_a** representa un grupo alquilo C₁₀-C₃₀ o alquenilo derivado de un ácido R_a-C(O)-OH preferentemente presente en aceite de coco hidrolizado, o un grupo heptilo, nonilo o undecilo;

- R_b representa un grupo β -hidroxietilo; y
- R_c representa un grupo carboximetilo;

y



5 en cuya fórmula (XIX):

- B representa $-CH_2CH_2OX'$;
- B' representa $-(CH_2)_z-Y'$, con $z = 1$ o 2 ;
- X' representa el grupo $-CH_2-C(O)-OH$, $-CH_2-C(O)-OZ'$, $-CH_2CH_2-C(O)-OH$, $-CH_2-CH_2-C(O)-OZ'$, o un átomo de hidrógeno;
- 10 • Y' representa $-C(O)-OH$, $-C(O)-OZ'$ o el grupo $-CH_2-CH(OH)-SO_3H$ o $-CH_2-CH(OH).SO_3Z'$;
- Z' representa un ión derivado de un metal alcalino o alcalinotérreo, tal como sodio, potasio o magnesio; un ión amonio; o un ión derivado de una amina orgánica y en particular de un aminoalcohol, tal como mono-, di- y trietanolamina, mono-, di- o trisopropanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol y tris(hidroximetil)aminometano.
- 15 • R_a representa un grupo alquilo $C_{10}-C_{30}$ o alquenoilo de un ácido $R_aC(O)-OH$ preferentemente presente en aceite de coco o en aceite de linaza hidrolizado, un grupo alquilo, especialmente de C_{17} y su isoforma, o un grupo C_{17} insaturado.

20 Se prefieren los compuestos correspondientes a la fórmula (XIX). Estos compuestos también se clasifican en el diccionario de CTFA, 5ª edición, 1993, con los nombres cocoanfodiaceato de disodio, lauroanfodiaceato de disodio, caprilanfodiaceato de disodio, caprilanfodiaceato de disodio, cocoanfodipropionato de disodio, lauroanfodipropionato de disodio, caprilanfodipropionato de disodio, caprilanfodipropionato de disodio, ácido lauroanfodipropiónico, ácido cocoanfodipropiónico.

25 A modo de ejemplo, puede hacerse mención del glicinato de N-cocoilamidocarboximetilo de un metal alcalino tal como sodio, o cocoanfodiaceato comercializado por la empresa Rhodia con el nombre comercial concentrado de Miranol® C2M.

Entre todos los tensioactivos anfóteros o de ión bipolar *iii*) mencionados anteriormente, preferentemente se hace uso de cocoilamidopropilbetaína, cocoilbetaína y el glicinato de N-cocoilamidocarboximetilo de un metal alcalino tal como sodio.

30 La composición según la invención comprende preferentemente del 0,01 % al 20 % en peso, en particular del 0,5 % al 10 % en peso, y todavía mejor del 1 % al 5 % en peso de tensioactivo(s) anfótero(s) o de ión bipolar *iii*), con respecto al peso total de la composición.

35 Ventajosamente, la composición según la invención puede comprender una relación de peso de la cantidad de tensioactivo(s) no iónico(s) *ii*) con respecto a la cantidad de tensioactivo(s) anfótero(s) o de ión bipolar *iii*) superior a 1 y mejor todavía superior a 3. Preferentemente, la relación de peso de la cantidad de tensioactivo(s) no iónico(s) *ii*) con respecto a la cantidad de tensioactivo(s) anfótero(s) o de ión bipolar *iii*) es inferior o igual a 100, mejor todavía inferior o igual a 50, incluso mejor todavía inferior o igual a 20, e incluso más de manera preferente inferior a 10.

iv) al menos un agente alcalino:

La composición según la invención comprende uno o más agentes alcalinos. Este agente puede elegirse de agentes alcalinos minerales u orgánicos o híbridos, o mezclas de los mismos.

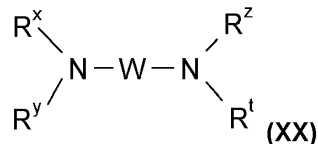
40 El (Los) agente(s) alcalino(s) mineral(es) se eligen preferentemente de amoníaco acuoso, carbonatos o bicarbonatos alcalinos tales como carbonatos de sodio o potasio y bicarbonatos de sodio o potásico, hidróxido sódico o hidróxido potásico, o mezclas de los mismos.

Según una realización ventajosa de la invención, el (los) agente(s) alcalino(s) son aminas orgánicas, es decir, contienen al menos un grupo amino sustituido o sin sustituir.

45 El (Los) agente(s) alcalino(s) orgánico(s) se eligen preferentemente de aminas orgánicas con un pK_b a 25 °C inferior a 12, preferentemente inferior a 10, e incluso más ventajosamente inferior a 6. Debe observarse que es el pK_b correspondiente a la función de basicidad más alta.

Compuestos híbridos que pueden mencionarse incluyen las sales de las aminas mencionadas previamente con ácidos tales como ácido carbónico o ácido clorhídrico.

El (Los) agente(s) alcalino(s) orgánico(s) se eligen, por ejemplo, de alcanolaminas, etilendiaminas oxietilenadas y/u oxipropilenadas, aminoácidos y los compuestos de la fórmula (XX) a continuación:



5

en cuya fórmula (XX):

- **W** es un radical alquileo C₁-C₆ divalente opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₆, y/u opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos tales como oxígeno o NR^u;
- **R^x, R^y, R^z, R^t y R^u**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆ o amino C₁-C₆-alquilo.

10

Ejemplos de tales aminas que pueden mencionarse incluyen 1,3-diaminopropano, 1,3-diamino-2-propanol, espermina y espermidina.

El término "alcanolamina" significa una amina orgánica que comprende una función de amina primaria, secundaria o terciaria, y uno o más grupos alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados que llevan uno o más radicales hidroxilo.

- 15 Alcanolaminas tales como monoalcanolaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas que comprenden de uno a tres radicales hidroxialquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes son en particular adecuados para realizar la invención.

Entre los compuestos de este tipo, puede hacerse mención de monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, N-dimetilaminoetanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, triisopropanolamina, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 3-amino-1,2-propanodiol, 3-dimetilamino-1,2-propanodiol y tris(hidroximetilamino)metano.

20

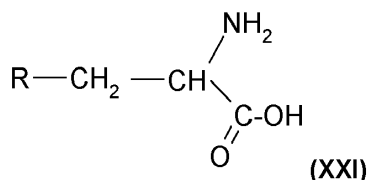
Más particularmente, los aminoácidos que pueden usarse son de origen natural o sintético, en su forma L, D o racémica, y comprenden al menos una función de ácido elegida más particularmente de funciones de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico o ácido fosfórico. Los aminoácidos pueden estar en forma neutra o iónica.

- 25 Como aminoácidos que pueden usarse en la presente invención, puede hacerse mención especialmente de ácido aspártico, ácido glutámico, alanina, arginina, ornitina, citrulina, asparagina, carnitina, cisteína, glutamina, glicina, histidina, lisina, isoleucina, leucina, metionina, N-fenilalanina, prolina, serina, taurina, treonina, triptófano, tirosina y valina.

Ventajosamente, los aminoácidos son aminoácidos básicos que comprenden una función de amina adicional opcionalmente incluida en un anillo o en una función de ureido.

30

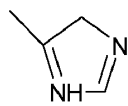
Tales aminoácidos básicos se eligen preferentemente de aquellos correspondientes a la fórmula (XXI) a continuación:



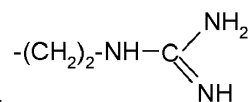
en cuya fórmula (XXI):

- **R** indica un grupo elegido de:

35



, aminopropilo: $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$, aminoetilo $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ y



Los compuestos correspondientes a la fórmula (XXI) son histidina, lisina, arginina, ornitina y citrulina.

La amina orgánica también puede elegirse de aminas orgánicas de tipo heterocíclico. Además de la histidina que ya se ha mencionado en los aminoácidos, puede hacerse mención en particular de piridina, piperidina, imidazol, triazol, tetrazol y bencimidazol.

5 La amina orgánica también puede elegirse de dipéptidos de aminoácido. Como dipéptidos de aminoácido que pueden usarse en la presente invención, puede hacerse mención especialmente de carnosina, anserina y baleína.

10 La amina orgánica se elige de compuestos que comprenden una función de guanidina. Como aminas de este tipo que pueden usarse en la presente invención, además de la arginina, que ya se había mencionado como un aminoácido, puede hacerse mención especialmente de creatina, creatinina, 1,1-dimetilguanidina, 1,1-dietilguanidina, glucociamina, metformina, agmatina, N-amidinoalanina, ácido 3-guanidinopropiónico, ácido 4-guanidinobutírico y ácido 2-([amino(imino)metil]amino)etano-1-sulfónico.

Puede hacerse mención en particular del uso de carbonato de guanidina o clorhidrato de monoetanolamina como compuestos híbridos.

15 La composición de la invención contiene preferentemente una o más alcanolaminas y/o uno o más aminoácidos básicos, más ventajosamente una o más alcanolaminas. Más de manera preferente todavía, la amina orgánica es monoetanolamina.

Según una realización particular, la composición de la invención comprende, como agente alcalino, una o más alcanolaminas.

Preferentemente, la alcanolamina es etanolamina (o monoetanolamina).

20 En una variante de la invención, la composición comprende, como agente alcalino, una o más alcanolaminas (preferentemente etanolamina) y amoniaco acuoso. En esta variante, la(s) alcanolamina(s) están presentes en una cantidad predominante con respecto al amoniaco acuoso.

Ventajosamente, la composición según la invención tiene un contenido de agente(s) alcalino(s) que oscila del 0,01 % al 30 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 20 % en peso y mejor todavía del 1 % al 10 % en peso con respecto al peso de dicha composición.

25 v) al menos un agente reductor.

La composición de la invención comprende uno o más agentes reductores.

30 Preferentemente, el (los) agente(s) reductor(es) se eligen de tioles tales como ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, ácido 2,3-dimercaptosuccínico, cisteína, N-glicil-L-cisteína, L-cisteinilglicina y también ésteres y sales de los mismos, tioglicerol, cisteamina y derivados de acilo C₁-C₄ de la misma, N-mesilcisteamina, N-acetilcisteína, N-mercaptoalquilamidas de azúcares tales como N-(mercapto-2-etil)gluconamida, panteteína, N-(mercaptoalquil)- ω -hidroxialquilamidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-354 835, N-mono- o N,N-dialquilmercapto-4-butiramidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-368 763, aminomercaptoalquilamidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-432 000, ácidos N-(mercaptoalquil)succinámicos y N-(mercaptoalquil)succinimidas, por ejemplo aquellos descritos en la solicitud de patente EP-A-465 342, alquilaminomercaptoalquilamidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-514 282, la mezcla azeotrópica de tioglicolato de 2-hidroxipropilo y de tioglicolato de (2-hidroxil-1-metil)etilo como se describe en la solicitud de patente FR-A-2 679 448, mercaptoalquilaminoamidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente FR-A-2 692 481, y N-mercaptoalquilalcanodiamidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-653 202.

40 El agente reductor puede elegirse alternativamente de hidruros tales como borohidruro de sodio o potasio o sulfitos o bisulfitos de metal alcalino o metal alcalinotérreo; o alternativamente de derivados de fósforo tales como fosfinas o fosfitos.

El (Los) agente(s) reductor(es) se eligen preferentemente de tioles.

45 Los agentes reductores preferidos son ácido tioglicólico y cisteína, o derivados de los mismos. El agente reductor se usa preferentemente como una disolución acuosa.

En general, la concentración de agente(s) reductor(es) es inclusivamente entre el 0,01 % y el 30 % en peso, preferentemente entre el 0,1 % y el 25 % en peso y más particularmente entre el 0,5 % y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición aplicada a las fibras de queratina.

vi) opcionalmente al menos un agente de oxidación

50 La composición según la invención también puede comprender uno o más agente(s) de oxidación química. El término "*agentes de oxidación química*" significa agentes de oxidación distintos de oxígeno atmosférico.

Los agentes de oxidación química se eligen, por ejemplo, de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos o ferricianuros de metal alcalino, sales peroxigenadas, por ejemplo persulfatos, perboratos, perácidos y precursores de los mismos y percarbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos. Ventajosamente, el agente de oxidación es peróxido de hidrógeno.

- 5 El contenido de agente(s) de oxidación más particularmente representa del 0,1 % al 20 % en peso y preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso con respecto al peso de la composición que los contiene.

vii) opcionalmente al menos un polímero orgánico espesante;

La composición según la invención también puede contener **vii)** uno o más polímeros orgánicos espesantes.

- 10 El término "*polímero espesante*" significa un polímero que, cuando se introduce al 1 % en peso en una disolución acuosa o una disolución acuosa-alcohólica que contiene 30 % de etanol, y a pH 7, o en un aceite elegido de vaselina líquida, miristato de isopropilo o ciclopentadimetilsiloxano, hace posible lograr una viscosidad de al menos 100 cps y preferentemente de al menos 500 cps, a 25 °C y a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} . Esta viscosidad puede medirse usando un viscosímetro de cono/placa (reómetro Haake R600 o similares). Los polímeros espesantes pueden espesar la fase acuosa y/o la fase grasa, de manera preferente la fase acuosa.

- 15 El término "*polímero espesante orgánico*" significa un polímero espesante como se define previamente, que está formado de carbono e hidrógeno, y posiblemente nitrógeno, oxígeno, azufre, halógenos tales como flúor, cloro o bromo, y también fósforo, metales alcalinos tales como sodio o potasio, o metales alcalinotérreos tales como magnesio o calcio. Los polímeros orgánicos según la invención no comprenden silicio.

Los polímeros espesantes orgánicos según la invención pueden ser de origen natural o sintético.

- 20 Los polímeros espesantes pueden ser polímeros asociativos o no asociativos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos.

Pueden ser espesantes para las fases acuosas o aceitosas.

Polímeros espesantes de fase acuosa que pueden mencionarse incluyen polímeros espesantes no asociativos que llevan unidades de azúcar.

- 25 Para los fines de la presente invención, el término "unidad de azúcar" significa una unidad derivada de un hidrato de carbono de fórmula $C_n(H_2O)_{n-1}$ o $(CH_2O)_n$, que pueden ser opcionalmente modificadas por sustitución y/o por oxidación y/o por deshidratación.

Las unidades de azúcar que pueden incluirse en la composición de polímeros espesantes de la invención se derivan preferentemente de los siguientes azúcares:

- 30
- glucosa;
 - galactosa;
 - arabinosa;
 - ramnosa;
 - manosa;
- 35
- xilosa;
 - fucosa;
 - anhidrogalactosa;
 - ácido galacturónico;
 - ácido glucurónico;
- 40
- ácido manurónico;
 - sulfato de galactosa;
 - sulfato de anhidrogalactosa y
 - fructosa.

Polímeros espesantes de la invención que pueden mencionarse especialmente incluyen gomas nativas tales como:

a) exudados de árboles o arbustos, que incluyen:

- goma arábiga (polímero ramificado de galactosa, arabinosa, ramnosa y ácido glucurónico);
- goma ghatti (polímero derivado de arabinosa, galactosa, manosa, xilosa y ácido glucurónico);
- goma karaya (polímero derivado de ácido galacturónico, galactosa, ramnosa y ácido glucurónico);
- 5 ▪ goma tragacanto (o tragacanto) (polímero de ácido galacturónico, galactosa, fucosa, xilosa y arabinosa);

b) gomas derivadas de algas, que incluyen:

- agar (polímero derivado de galactosa y anhidrogalactosa);
- alginatos (polímeros de ácido manurónico y de ácido glucurónico);
- carrageninas y furceleranós (polímeros de sulfato de galactosa y de sulfato de anhidrogalactosa);

10 c) gomas derivadas de semillas o tubérculos, que incluyen:

- goma guar (polímero de manosa y galactosa);
- goma de semilla de algarrobo (polímero de manosa y galactosa);
- goma de fenogreco (polímero de manosa y galactosa);
- goma de tamarindo (polímero de galactosa, xilosa y glucosa);

15 ▪ goma konjac (polímero de glucosa y manosa);

d) gomas microbianas, que incluyen:

- goma xantana (polímero de glucosa, manosa acetato, manosa/ácido pirúvico y ácido glucurónico);
- goma gellan (polímero de glucosa parcialmente acilada, ramnosa y ácido glucurónico);
- goma de escleroglucano (polímero de glucosa);

20 e) extractos de planta, que incluye:

- celulosa (polímero de glucosa);
- almidón (polímero de glucosa) y
- inulina.

25 Estos polímeros pueden ser físicamente o químicamente modificados. Un tratamiento físico que puede mencionarse especialmente es la temperatura.

Tratamientos químicos que pueden mencionarse incluyen reacciones de esterificación, eterificación, amidación y oxidación. Estos tratamientos pueden conducir a polímeros que pueden ser especialmente no iónicos, aniónicos o anfóteros.

30 Preferentemente, estos tratamientos químicos o físicos se aplican a gomas guar, gomas de semilla de algarrobo, almidones y celulosas.

Las gomas guar no iónicas que pueden usarse según la invención puede modificarse con grupos (poli)hidroxialquilo C₁-C₆.

Entre los grupos (poli)hidroxialquilo C₁-C₆ que pueden mencionarse están, por ejemplo, están grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo.

35 Estas gomas guar son muy conocidas en el estado de la técnica y pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar los óxidos de alqueno correspondientes tales como, por ejemplo, óxidos de propileno, con la goma guar para obtener una goma guar modificada con grupos hidroxipropilo.

El grado de hidroxialquilación oscila preferentemente de 0,4 a 1,2, y se corresponde con el número de moléculas de óxido de alqueno consumidas por el número de funciones hidroxilo libres presentes en la goma guar.

40 Tales gomas guar no iónicas opcionalmente modificadas con grupos hidroxialquilo se comercializan, por ejemplo, con los nombres comerciales Jaguar HP8, Jaguar HP60 y Jaguar HP120 por la empresa Rhodia Chimie.

El origen botánico de las moléculas de almidón usadas en la presente invención puede ser cereales o tubérculos. Así, los almidones se eligen, por ejemplo, de almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de yuca, almidón de cebada, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de sorgo y almidón de guisante.

5 Los almidones pueden ser químicamente o físicamente modificados, especialmente por una o más de las siguientes reacciones: pregelatinización, oxidación, reticulación, esterificación, eterificación, amidación, tratamientos térmicos.

Se usarán de manera preferente fosfatos de dialmidón o compuestos ricos en fosfato de dialmidón, por ejemplo los productos comercializados con las referencias Prejel VA-70-T AGGL (fosfato de dialmidón de yuca hidroxipropilado gelatinizado), Prejel TK1 (fosfato de dialmidón de yuca gelatinizado) y Prejel 200 (fosfato de dialmidón de yuca acetilado gelatinizado) por la empresa Avebe, o Structure Zea de National Starch (fosfato de dialmidón de maíz gelatinizado).

10 Según la invención, también pueden usarse almidones anfóteros, comprendiendo estos almidones anfóteros uno o más grupos aniónicos y uno o más grupo catiónicos. Los grupos aniónicos y catiónicos pueden unirse al mismo sitio reactivo de la molécula de almidón o a diferentes sitios reactivos; se unen preferentemente al mismo sitio reactivo. Los grupos aniónicos pueden ser de tipo carboxílico, fosfato o sulfato, preferentemente carboxílico. Los grupos catiónicos pueden ser de tipo amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria.

Las moléculas de almidón pueden derivarse de cualquier fuente de almidón de planta, especialmente tal como maíz, patata, avena, arroz, tapioca, sorgo, cebada o trigo. También es posible usar los hidrolizados de almidón mencionados anteriormente. El almidón se deriva preferentemente de patata.

20 Los polímeros espesantes no asociativos de la invención puede ser polímeros basados en celulosa que no comprenden ninguna cadena grasa C₁₀-C₃₀ en su estructura.

Según la invención, el término "*polímero basado en celulosa*" significa cualquier compuesto de polisacárido que lleva en su estructura secuencias de restos de glucosa conectados mediante enlace β-1,4; además de celulosas sin sustituir, los derivados de celulosa pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos;

25 Así, los polímeros basados en celulosa de la invención pueden elegirse de celulosas sin sustituir, que incluyen aquellas en una forma monocristalina, y éteres de celulosa.

Entre estos polímeros basados en celulosa, se distinguen éteres de celulosa, ésteres de celulosa y éteres de ésteres de celulosa.

30 Entre los ésteres de celulosa están los ésteres de celulosa inorgánicos (nitratos, sulfatos, fosfatos de celulosa, etc.), ésteres de celulosa orgánicos (monoacetatos, triacetatos, amidopropionatos, acetatobutiratos, acetatopropionatos y acetatotrimelitados de celulosa, etc.) y ésteres orgánicos/inorgánicos mixtos de celulosa, tales como acetatobutirato-sulfatos de celulosa y acetatopropionato-sulfatos de celulosa. Entre los ésteres de ésteres de celulosa, puede hacerse mención de ftalatos de hidroxipropilmetilcelulosa y sulfatos de etilcelulosa.

35 Entre los éteres de celulosa no iónicos que no contienen un cadena grasa C₁₀-C₃₀, es decir, "*No asociativos*", puede hacerse mención de alquil (C₁-C₄)-celulosas tales como metilcelulosas y etilcelulosas (por ejemplo, Ethocel Standard 100 Premium de Dow Chemical); (poli)hidroxialquil (C₁-C₄)celulosas tales como hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas (por ejemplo, Natrosol 250 HHR comercializado por Aqualon) e hidroxipropilcelulosas (por ejemplo, Klucel EF de Aqualon); celulosas mixtas (poli)hidroxialquil (C₁-C₄)alquil (C₁-C₄)celulosas tales como hidroxipropilmetilcelulosas (por ejemplo Methocel E4M de Dow Chemical), hidroxietilmetilcelulosas, hidroxietilcelulosas (por ejemplo, Bermocoll E 481 FQ de Akzo Nobel) e hidroxibutilmetilcelulosas.

40 Entre los éteres de celulosa aniónicos que no contienen una cadena grasa, puede hacerse mención de (poli)carboxialquil (C₁-C₄)celulosas, y sales de las mismas. Ejemplos que pueden mencionarse incluyen carboximetilcelulosas, carboximetilmetilcelulosas (por ejemplo, Blanose 7M de la empresa Aqualon) y carboximetilhidroxietilcelulosas, y las sales de sodio de las mismas.

45 Entre los éteres de celulosa catiónicos que no contienen una cadena grasa, puede hacerse mención de derivados de celulosa catiónicos, tales como copolímeros de celulosa o los derivados de celulosa injertados con un monómero de amonio cuaternario soluble en agua, y desvelados en particular en el documento US 4 131 576, tales como (poli)hidroxialquil (C₁-C₄)celulosas, por ejemplo hidroximetil, hidroxietil o hidroxipropil-celulosas injertadas en particular con una sal de metacrililoetiltrimetilamonio, metacrilamidopropiltrimetilamonio o dimetildialilamonio. Los productos comerciales correspondientes a esta definición son más particularmente los productos comercializados con los nombres Celquat® L 200 y Celquat® H 100 por la empresa National Starch.

50 Entre los polímeros espesantes no asociativos que no llevan unidades de azúcar que pueden usarse, puede hacerse mención de homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico reticulados, homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y copolímeros de acrilamida reticulados de los mismos, homopolímeros de acrilato de amonio, o copolímeros de acrilato de amonio y de acrilamida, solos o mezclas de los mismos.

55

Una primera familia de polímeros espesantes no asociativos que es adecuada para su uso se representa por homopolímeros de ácido acrílico reticulados.

5 Entre los homopolímeros de este tipo, puede hacerse mención de aquellos reticulados con un éter de alcohol alílico de la serie del azúcar, tales como, por ejemplo, los productos comercializados con los nombres Carbopol 980, 981, 954, 2984 y 5984 por la empresa Noveon o los productos comercializados con los nombres Synthalen M y Synthalen K por la empresa 3 VSA.

Los polímeros espesantes no asociativos también pueden ser copolímeros de ácido (met)acrílico reticulados, tales como el polímero comercializado con el nombre Aqua SF1 por la empresa Noveon.

10 Los polímeros espesantes no asociativos pueden elegirse de homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y los copolímeros de acrilamida reticulados de los mismos.

Entre los copolímeros reticulados parcialmente o totalmente neutralizados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de acrilamida, puede hacerse mención en particular del producto descrito en el Ejemplo 1 del documento EP 503 853, y puede hacerse referencia a dicho documento con relación a estos polímeros.

15 La composición puede comprender similarmente, como polímeros espesantes no asociativos, homopolímeros de acrilato de amonio o copolímeros de acrilato de amonio y de acrilamida.

Entre los homopolímeros de acrilato de amonio que pueden mencionarse está el producto comercializado con el nombre Microsap PAS 5193 por la empresa Hoechst. Entre los copolímeros de acrilato de amonio y de acrilamida que pueden mencionarse está el producto comercializado con el nombre Bozopol C Nouveau o el producto PAS 5193 comercializado por la empresa Hoechst. Puede hacerse referencia especialmente a los documentos FR 2 416 723, US 2 798 053 y US 2 923 692 con relación a la descripción y preparación de tales compuestos.

Entre los polímeros espesantes de fase acuosa, también puede hacerse mención de los polímeros asociativos no basados en celulosa que son muy conocidos para aquellos expertos en la materia y especialmente de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfótera.

25 Se recuerda que "*polímeros asociativos*" son polímeros que son capaces, en un medio acuoso, de asociarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas.

Su estructura química comprende más particularmente al menos una región hidrófila y al menos una región hidrófoba.

30 El término "*grupo hidrófobo*" significa un radical o polímero con una cadena basada en hidrocarburo saturada o insaturada, lineal o ramificada, que comprende al menos 10 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 30 átomos de carbono, en particular de 12 a 30 átomos de carbono y más de manera preferente de 18 a 30 átomos de carbono.

De manera preferente, el grupo basado en hidrocarburo se deriva de un compuesto monofuncional. A modo de ejemplo, el grupo hidrófobo puede derivarse de un alcohol graso tal como alcohol estearílico, alcohol dodecílico o alcohol decílico. Puede también indicar un polímero basado en hidrocarburo, por ejemplo polibutadieno.

Entre los polímeros asociativos de tipo aniónico que pueden mencionarse están:

35 - **(a)** aquellos que comprenden al menos una unidad hidrófila y al menos una unidad de alil éter de cadena grasa, más particularmente aquellos cuya unidad hidrófila está formada por un monómero aniónico insaturado etilénico, más particularmente un ácido vinilcarboxílico, y lo más particularmente un ácido acrílico o un ácido metacrílico o mezclas de los mismos.

40 Entre estos polímeros asociativos aniónicos, aquellos que son particularmente preferidos según la invención son polímeros formados del 20 % al 60 % en peso de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, del 5 % al 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilo inferior, del 2 % al 50 % en peso de alil éter de cadena grasa y del 0 al 1 % en peso de un agente de reticulación que es un monómero polietilénico insaturado copolimerizable muy conocido, por ejemplo ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol o metilenbisacrilamida.

45 Entre los últimos polímeros, aquellos que son los más particularmente preferidos son terpolímeros reticulados de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de éter de alcohol estearílico con polietilenglicol (10 OE) (Steareth-10), en particular aquellos comercializados por la empresa Ciba con los nombres Salcare SC 80® y Salcare SC 90®, que son emulsiones acuosas al 30 % de un terpolímero reticulado de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de alil éter de steareth-10 (40/50/10);

50 - **(b)** polímeros que comprenden i) al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico olefínico insaturado, y ii) al menos una unidad hidrófoba de tipo tal como un éster alquílico (C₁₀-C₃₀) de un ácido carboxílico insaturado.

Esteres de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácidos carboxílicos insaturados que son útiles en la invención comprenden, por ejemplo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo y acrilato de dodecilo, y los

metacrilatos correspondientes, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de dodecilo.

Polímeros aniónicos de este tipo se describen y preparan, por ejemplo, según las patentes US 3 915 921 y US 4 509 949.

- 5 Entre los polímeros asociativos aniónicos de este tipo, se hará uso más particularmente de aquellos formados a partir del 95 % al 60 % en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), 4 % al 40 % en peso de acrilato de alquilo C₁₀-C₃₀ (unidad hidrófoba) y 0 al 6 % en peso de monómero polimerizable de reticulación, o alternativamente aquellos formados a partir del 98 % al 96 % en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), 1 % al 4 % en peso de acrilato de alquilo C₁₀-C₃₀ (unidad hidrófoba) y 0,1 % al 0,6 % en peso de monómero polimerizable de reticulación tal como aquellos descritos previamente.
- 10

Entre dichos polímeros anteriores, aquellos más particularmente preferidos según la presente invención son los productos comercializados por la empresa Goodrich con los nombres comerciales Pemulen TR1®, Pemulen TR2® y Carbopol 1382®, e incluso más de manera preferente Pemulen TR1®, y el producto comercializado por la empresa SEPPIC con el nombre Coatex SX®.

- 15 También puede hacerse mención del terpolímero de ácido acrílico/metacrilato de laurilo/vinilpirrolidona comercializado con el nombre Acrilidone LM por la empresa ISP.

- (c) terpolímeros de anhídrido maleico/α-olefina C₃₀-C₃₈/maleato de alquilo, tales como el producto (copolímero de anhídrido maleico/α-olefina C₃₀-C₃₈/maleato de isopropilo) comercializado con el nombre Performa V 1608® por la empresa Newphase Technologies.

- 20 - (d) terpolímeros acrílicos que comprenden:

- aproximadamente 20 % al 70 % en peso de un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado [A],
- aproximadamente 20 % al 80 % en peso de un monómero no tensioactivo α,β-monoetilénicamente insaturado distinto de [A],
- aproximadamente 0,5 % al 60 % en peso de un monouretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohidroxilado con un monoisocianato que contiene insaturación monoetilénica,

25 tales como aquellos descritos en la solicitud de patente EP-A-0 173 109 y más particularmente el terpolímero descrito en el Ejemplo 3, concretamente un terpolímero etoxilado (40 OE) de ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetil-meta-isopropenilbencilisocianato de alcohol behénico, como una dispersión acuosa al 25 %.

- 30 - (e) copolímeros que comprenden entre sus monómeros un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y un éster de un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y de un alcohol graso oxialquileno.

De manera preferente, estos compuestos también comprenden como monómero un éster de un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y de un alcohol C₁-C₄.

Un ejemplo de un compuesto de este tipo que puede mencionarse es Aculyn 22® comercializado por la empresa Röhm & Haas, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquileno.

- 35 - (f) polímeros anfífilicos que comprenden al menos un monómero etilénicamente insaturado que lleva un grupo sulfónico, en forma libre o parcialmente o totalmente neutralizada, y que comprende al menos una parte hidrófoba. Estos polímeros pueden estar reticulados o no reticulados. Son preferentemente reticulados.

Los monómeros etilénicamente insaturados que llevan un grupo sulfónico se eligen especialmente de ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos (met)acrilamidoalquil (C₁-C₂₂)sulfónicos, ácidos N-alquil (C₁-C₂₂)(met)acrilamidoalquil (C₁-C₂₂)sulfónicos tales como ácido undecilacrilamidometanosulfónico, y también formas parcialmente o totalmente neutralizadas de los mismos.

40

Se hará uso más preferentemente de ácidos (met)acrilamidoalquil (C₁-C₂₂)-sulfónicos tales como, por ejemplo, ácido acrilamidometanosulfónico, ácido acrilamidoetanosulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-n-butanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico, ácido 2-metacrilamidododecilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2,6-dimetil-3-heptanosulfónico, y también formas parcialmente o totalmente neutralizadas de los mismos.

45

Se usará más particularmente el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y también formas parcialmente o totalmente neutralizadas del mismo.

Los polímeros de esta familia pueden elegirse especialmente de polímeros de AMPS anfífilicos aleatorios modificados mediante reacción con una n-monoalquil C₆-C₂₂-amina o di-n-alquilamina, y tal como aquellos descritos en la solicitud de patente WO 00/31154. Estos polímeros también pueden contener otros monómeros hidrófilos

50

etilénicamente insaturados seleccionados, por ejemplo, de ácidos (met)acrílicos, derivados de alquilo β-sustituidos de los mismos o ésteres de los mismos obtenidos con monoalcoholes o mono- o polialquilenglicoles, (met)acrilamidas, vinilpirrolidona, anhídrido maleico, ácido itacónico o ácido maleico, o mezclas de estos compuestos.

- 5 Los polímeros preferidos de esta familia se eligen de copolímeros anfífilicos de AMPS y de al menos un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado.

Estos mismos copolímeros también pueden contener uno o más monómeros etilénicamente insaturados que no comprenden una cadena grasa, tales como ácidos (met)acrílicos, derivados de alquilo β-sustituidos de los mismos o ésteres de los mismos obtenidos con monoalcoholes o mono- o polialquilenglicoles, (met)acrilamidas, vinilpirrolidona, anhídrido maleico, ácido itacónico o ácido maleico, o mezclas de estos compuestos.

- 10 Estos copolímeros se describen especialmente en la solicitud de patente EP-A-750 899, patente US 5 089 578 y en las siguientes publicaciones de Yotaro Morishima:

- Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, No. 40 (2000), 323-336;
- 15 ○ Micelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a nonionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules, 2000, Vol. 33, No. 10, 3694-3704;
- Solution properties of micelle networks formed by nonionic moieties covalently bound to a polyelectrolyte: salt effects on rheological behavior - Langmuir, 2000, Vol. 16, No. 12, 5324-5332;
- 20 ○ Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem., 40(2), (1999), 220-221.

Entre estos polímeros, puede hacerse mención de:

- copolímeros, que pueden o pueden no ser reticulados y que pueden o pueden no ser neutralizados, que comprenden del 15 al 60 % en peso de unidades de AMPS y del 40 al 85 % en peso de unidades de alquil (C₈-C₁₆)-(met)acrilamida o de unidades de (met)acrilato de alquilo (C₈-C₁₆), con respecto al polímero, tales como aquellos descritos en la solicitud EP-A-750 899;
- terpolímeros que comprenden del 10 % en moles al 90 % en moles de unidades de acrilamida, del 0,1 % en moles al 10 % en moles de unidades de AMPS y del 5 % en moles al 80 % en moles de unidades de n-alquil (C₆-C₁₈)-acrilamida, tales como aquellas descritas en la patente US-5 089 578.

- 30 También puede hacerse mención de copolímeros de AMPS totalmente neutralizados y de metacrilato de dodecilo, y también copolímeros reticulados y no reticulados de AMPS y de n-dodecilmecrilamida, tales como aquellos descritos en los artículos de Morishima mencionados anteriormente.

Entre los polímeros asociativos catiónicos que pueden mencionarse están:

- (I) poliuretano asociativos catiónicos;
- 35 - (II) el compuesto comercializado por la empresa Noveon con el nombre Aqua CC y que se corresponde con el nombre INCI Polyacrylate-1 Crosspolymer.

Polyacrylate-1 Crosspolymer es el producto de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende:

- un metacrilato de di(alquil C₁-C₄)amino(alquilo C₁-C₆),
- uno o más ésteres de alquilo C₁-C₃₀ de ácido (met)acrílico,
- 40 ○ un metacrilato de alquilo C₁₀-C₃₀ polietoxilado (20-25 moles de unidades de óxido de etileno),
- un 30/5 de polietilenglicol/alil éter de polipropilenglicol,
- un metacrilato de hidroxí(alquilo C₂-C₆), y
- un dimetacrilato de etilenglicol.
- 45 - (III) (poli)hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tal como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los radicales alquilo llevados por las celulosas o hidroxietilcelulosas anteriormente cuaternizadas preferentemente comprenden de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo preferentemente indican grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo. Ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas que contienen cadena grasas

C₈-C₃₀ que pueden mencionarse incluyen los productos Quatrisoft LM 200®, Quatrisoft LM-X 529-18-A®, Quatrisoft LM-X 529-18-B® (alquilo C₁₂) y Quatrisoft LM-X 529-8® (alquilo C₁₈) comercializados por la empresa Aqualon, y los productos Crodacel QM®, Crodacel QL® (alquilo C₁₂) y Crodacel QS® (alquilo C₁₈) comercializados por la empresa Croda, y el producto Softcat SL 100® comercializado por la empresa Aqualon.

5 - (IV) polímeros de polivinil-lactama catiónicos.

Tales polímeros se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente WO-00/68282.

10 Como polímeros de poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención, se usan en particular terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato de dodecildimetilmetacrilamido-propilamonio, terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato de cocoildimetilmetacrilamido-propilamonio, terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato o cloruro de laurildimetilmetacrilamido-propilamonio.

Los polímeros asociativos anfóteros se eligen preferentemente de aquellos que comprenden al menos una unidad catiónica no cíclica. Incluso más particularmente, los que se prefieren son aquellos preparados a partir de o que comprenden 1 al 20 % en moles, preferentemente 1,5 al 15 % en moles, e incluso más particularmente 1,5 al 6 % en moles de monómero de cadena grasa con respecto al número total de moles de monómeros.

15 Polímeros asociativos anfóteros según la invención se describen y preparan, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 98/44012.

Entre los polímeros asociativos anfóteros según la invención, los que se prefieren son terpolímeros de ácido acrílico/cloruro de (met)acrilamidopropiltrimetilamonio/metacrilato de estearilo.

Los polímeros asociativos de tipo no iónico que pueden usarse según la invención se eligen preferentemente de:

20 - (a) copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa, ejemplos de los cuales que pueden mencionarse incluyen:

- los productos Antaron V216® y Ganex V216® (copolímero de vinilpirrolidona/hexadeceno) comercializado por la empresa ISP,

25 - los productos Antaron V220® y Ganex V220® (copolímero de vinilpirrolidona/eicoseno) comercializado por la empresa ISP.

- (b) copolímeros de metacrilatos o acrilatos de alquilo C₁-C₆ y de monómeros anfílicos que comprenden al menos una cadena grasa, tal como, por ejemplo, el copolímero de acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado comercializado por la empresa Goldschmidt con el nombre Antil 208®.

30 - (c) copolímeros de metacrilatos o acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa, por ejemplo el copolímero de metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo.

- (d) poliéteres de poliuretano que comprenden en su cadena tanto bloques hidrófilos normalmente de naturaleza polioxietilenada como bloques hidrófobos, que pueden ser secuencias alifáticas solas y/o secuencias cicloalifáticas y/o aromáticas.

35 - (e) polímeros con un esqueleto de éter de aminoplástico que contiene al menos una cadena grasa, tal como los compuestos Pure Thix® comercializados por la empresa Sud-Chemie.

- (f) celulosas o derivados de las mismas, modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tal como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo o mezclas de los mismos en los que los grupos alquilo son de C₈, y en particular:

40 * alquilhidroxietilcelulosas no iónicas tales como los productos Natrosol Plus Grade 330 CS y Polysurf 67 (alquilo C₁₆) comercializados por la empresa Aqualon;

* nonoxinilhidroxietilcelulosas no iónicas tales como el producto Amercell HM-1500 comercializado por la empresa Amerchol;

* alquilcelulosas no iónicas tales como el producto Bermocoll EHM 100 comercializado por la empresa Berol Nobel;

45 - (g) derivados de guar asociativos, por ejemplo hidroxipropilguar modificados con una cadena grasa, tal como el producto Esaflor HM 22 (modificado con una cadena de alquilo C₂₂) comercializado por la empresa Lamberti; el producto Miracare XC 95-3 (modificado con una cadena de alquilo C₁₄) y el producto RE 205-146 (modificado con una cadena de alquilo C₂₀) comercializados por Rhodia Chimie.

50 Preferentemente, los poliéteres de poliuretano comprenden al menos dos cadenas lipófilas basadas en hidrocarburo que contienen de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por un bloque hidrófilo, siendo las cadenas basadas en

hidrocarburo posiblemente cadenas laterales o cadenas en el extremo del bloque hidrófilo. En particular, es posible que una o más cadenas laterales se incluyan. Además, el polímero puede comprender una cadena basada en hidrocarburo en un extremo o en ambos extremos de un bloque hidrófilo.

5 Los poliéteres de poliuretano pueden ser multibloque, en particular en forma de tribloque. Los bloques hidrófobos pueden estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero de tribloque que contiene un bloque central hidrófilo) o distribuidos tanto en los extremos como en la cadena (por ejemplo, copolímero de multibloque). Estos mismos polímeros también pueden ser polímeros de injerto o polímeros en estrella.

10 Los poliéteres de poliuretano de cadena grasa no iónicos pueden ser copolímeros de tribloque en los que el bloque hidrófilo es una cadena polioxi-etilénada que comprende de 50 a 1000 grupos oxietileno. Los poliéteres de poliuretano no iónicos comprenden un enlace uretano entre los bloques hidrófilos, de donde surge el nombre.

Por extensión, también están incluidos entre los poliéteres de poliuretano de cadena grasa no iónicos aquellos en los que los bloques hidrófilos están unidos a los bloques lipófilos mediante otros enlaces químicos.

15 Como ejemplos de poliéteres de poliuretano de cadena grasa no iónicos que pueden usarse en la invención, también es posible usar Rheolate 205® que contiene una función urea, comercializado por la empresa Rheox, o Rheolate® 208, 204 o 212, y también Acrysol RM 184®.

También puede hacerse mención del producto Elfacos T210® que contiene una cadena de alquilo C₁₂₋₁₄, y el producto Elfacos T212® que contiene una cadena de alquilo C₁₈, de Akzo.

También puede usarse el producto DW 1206B® de Röhm & Haas que contienen una cadena de alquilo C₂₀ y un enlace uretano, comercializado a contenido de sólidos del 20 % en agua.

20 También es posible usar disoluciones o dispersiones de estos polímeros, especialmente en agua o en medio acuoso-alcohólico. Ejemplos de tales polímeros que pueden mencionarse son Rheolate® 255, Rheolate® 278 y Rheolate® 244 comercializados por la empresa Rheox. También pueden usarse los productos DW 1206F y DW 1206J comercializados por la empresa Röhm & Haas.

25 Los poliéteres de poliuretano que pueden usarse según la invención son en particular aquellos descritos en el artículo por G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci. 271, 380,389 (1993).

Es incluso más particularmente preferido usar un poliéter de poliuretano que puede obtenerse por policondensación de al menos tres compuestos que comprenden (i) al menos un polietilenglicol que comprende de 150 a 180 moles de óxido de etileno, (ii) alcohol estearílico o alcohol decílico, y (iii) al menos un diisocianato.

30 Tales poliéteres de poliuretano se comercializan especialmente por la empresa Röhm & Haas con los nombres Aculyln 46® y Aculyln 44® [Aculyln 46® es un policondensado de polietilenglicol que contiene 150 o 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de isocianato de metileno-bis(4-ciclohexilo) (SMDI), al 15 % en peso en una matriz de maltodextrina (4 %) y agua (81 %); Aculyln 44® es un policondensado de polietilenglicol que contiene 150 o 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de isocianato de metileno-bis(4-ciclohexilo) (SMDI), al 35 % en peso en una mezcla de propilenglicol (39 %) y agua (26 %)].

35 También puede hacerse uso de polímeros espesantes de fase grasa.

40 Preferentemente, los polímeros para estructurar la fase aceitosa mediante interacciones físicas se eligen de poliamidas, poliamidas de silicona, ésteres mono- o polialquílicos de sacárido o polisacárido, derivados de amida de N-acilaminoácidos, y copolímeros que comprenden un bloque de alquilenos o estireno, siendo estos copolímeros posiblemente polímeros de dibloque, tribloque, multibloque o de bloques radiales, también conocidos como copolímeros en estrella, o alternativamente polímeros en panel.

1) Polímeros que llevan al menos un bloque cristalizante en el esqueleto

Éstos también son polímeros que son solubles o dispersables en el aceite o fase aceitosa calentando por encima de su punto de fusión p.f. Estos polímeros son especialmente copolímeros de bloque que consisten en al menos dos bloques de diferente naturaleza química, uno de los cuales es cristalizante.

45 Como polímeros que llevan en el esqueleto al menos un bloque cristalizante que son adecuados para su uso en la invención, puede hacerse mención de:

i). los polímeros definidos en el documento US-A-5 156 911;

ii). copolímeros de bloque de olefina o de cicloolefina que contienen una cadena cristalizante, por ejemplo aquellos derivados de la polimerización de bloques de:

50 - ciclobuteno, ciclohexeno, cicloocteno, norborneno (es decir, biciclo(2,2,1)-2-hepteno), 5-metilnorborneno, 5-etilnorborneno, 5,6-dimetil-norborneno, 5,5,6-trimetilnorborneno, 5-

etilidenenorborneno, 5-fenilnorborneno, 5-bencilnorborneno, 5-vinilnorborneno, 1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahidronaftaleno, dicitopentadieno, y mezclas de los mismos,

- 5 - con etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno o 1-eicoseno, o mezclas de los mismos. Estos copolímeros de bloque pueden ser en particular copolímeros de bloque (etileno/norborneno) y terpolímeros de bloque (etileno/propileno/etiliden-norborneno).

También pueden usarse aquellos resultantes de la copolimerización de bloques de al menos dos α -olefinas C_2 - C_{16} , y mejor todavía C_2 - C_{12} , tales como aquellas mencionadas anteriormente y en particular bipolímeros de bloque de etileno y de 1-octeno.

- 10 Copolímeros que contienen al menos un bloque cristizable, siendo el resto del copolímero amorfo (a temperatura ambiente). Estos copolímeros también pueden contener dos bloques cristizables de diferente naturaleza química. Los copolímeros preferidos son aquellos que contienen simultáneamente a temperatura ambiente un bloque cristizable y un bloque amorfo que son tanto hidrófobos como lipófilos, secuencialmente distribuidos; puede hacerse mención, por ejemplo, de polímeros que contienen uno de los bloques cristizables y uno de los siguientes bloques amorfos:

- 15 - Bloque que es cristizable por naturaleza: a) de tipo poliéster, por ejemplo poli(tereftalato de alquileo), b) de tipo poliolefina, por ejemplo polietilenos o polipropilenos.
- Bloque amorfo y lipófilo, por ejemplo: poliolefinas amorfas o copoli(olefina)s tales como poli(isobutileno), polibutadieno hidrogenado o poli(isopreno) hidrogenado.

- 20 Como ejemplos de tales copolímeros que contienen un bloque cristizable y un bloque amorfo, puede hacerse mención de:

a) copolímeros de bloque de poli(δ -caprolactona)-b-poli(butadieno), usados preferentemente hidrogenados, tales como aquellos descritos en el artículo *Melting behaviour of poly(δ -caprolactone)-block-polybutadiene copolymers* de S. Nojima, *Macromolecules*, 32, 3727-3734 (1999),

- 25 b) los copolímeros de bloque poli(tereftalato de butileno)-b-poli(isopreno) de bloque o multibloque hidrogenados citados en el artículo *Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT* por B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995),

- 30 c) los copolímeros de bloque de poli(etileno)-b-copoli(etileno/propileno) citados en los artículos *Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)* por P. Rangarajan et al., *Macromolecules*, 26, 4640-4645 (1993) y *Polymer aggregates with crystalline cores: the system poly(ethylene)poly(ethylene-propylene)* P. Richter et al., *Macromolecules*, 30, 1053-1068 25 (1997),

d) los copolímeros de bloque de poli(etileno)-b-poli(etileno) mencionados en el artículo general *Crystallization in block copolymers* por I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol. 148, 113-137 (1999).

- 35 Los polímeros semi-cristalinos que pueden usarse en el contexto de la invención pueden estar no reticulados o parcialmente reticulados, a condición de que el grado de reticulación no impida su disolución o dispersión en la fase aceitosa líquida calentando por encima de su punto de fusión. Puede entonces ser un caso de reticulación química, mediante reacción con un monómero multifuncional durante la polimerización. También puede ser un caso de reticulación física, que puede entonces ser debida tanto al establecimiento de enlaces de hidrógeno como de tipo dipolar entre grupos llevados por el polímero, por ejemplo interacciones dipolares entre ionómeros de carboxilato, siendo estas interacciones en pequeña cantidad y llevadas por el esqueleto de polímero; o debido a una separación de fases entre los bloques cristizables y los bloques amorfos llevados por el polímero.

Preferentemente, los polímeros semi-cristalinos que son adecuados para la invención no están reticulados.

- 45 Como ejemplos particulares de polímeros semi-cristalinos que pueden usarse en la composición según la invención, puede hacerse mención de los productos Intelimer® de la empresa Landec descritos en el folleto "Intelimer® polymers". Estos polímeros están en forma sólida a temperatura ambiente (25 °C). Llevan cadenas laterales cristizables y contienen el monómero. Puede hacerse mención especialmente de "Landec IP22®", con un punto de fusión p.f. de 56 °C, que es un producto viscoso, impermeable, no pegajoso a temperatura ambiente.

- 50 También es posible usar los polímeros semi-cristalinos descritos en los Ejemplos 3, 4, 5, 7 y 9 del documento US-A-5 156 911, resultantes de la copolimerización de ácido acrílico y de (met)acrilato de alquilo C_5 a C_{16} , tal como aquellos resultantes de la copolimerización:

- de ácido acrílico, de acrilato de hexadecilo y de acrilato de isodecilo en una relación 1/16/3,
- de ácido acrílico y de acrilato de pentadecilo en una relación 1/19,

- de ácido acrílico, de acrilato de hexadecilo y de acrilato de etilo en una relación 2,5/76,5/20,
- de ácido acrílico, de acrilato de hexadecilo y de acrilato de metilo en una relación 5/85/10,
- de ácido acrílico y de metacrilato de octadecilo en una relación 2,5/97,5.

5 También es posible usar el polímero "Structure O" comercializado por la empresa National Starch, tal como el producto descrito en el documento US-A-5 736 125, de p.f. 44 °C, y también polímeros semi-cristalinos que contienen cadenas laterales cristalizables que comprenden grupos flúor como se describe en los Ejemplos 1, 4, 6, 7 y 8 del documento WO-A-01/19333.

10 También es posible usar los polímeros semi-cristalinos obtenidos por copolimerización de acrilato de estearilo y de ácido acrílico o de NVP, o por copolimerización de acrilato de behenilo y de ácido acrílico o NVP, como se describe en los documentos US-A-5 519 063 o EP-A-0 550 745.

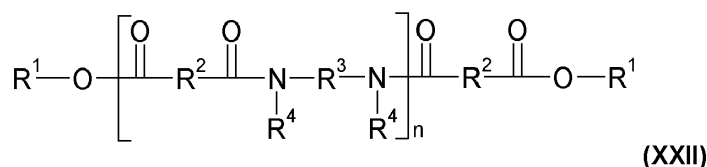
Según una variante de realización particular, los polímeros semi-cristalinos que son adecuados para su uso en la presente invención son especialmente acrilatos de alquilo, entre los que puede hacerse mención de los copolímeros Landec:

- Doresco IPA 13-1®: poli(acrilato de estearilo), p.f. de 49 °C y MW de 145.000;
- 15 - Doresco IPA 13-3®: poliacrilato/ácido metacrílico, p.f. de 65 °C y MW de 114.000;
- Doresco IPA 13-4®: poliacrilato/vinilpirrolidona, p.f. de 44 °C y MW de 387.000;
- Doresco IPA 13-5®: poliacrilato/hidroximetacrilato de etilo, p.f. de 47 °C y MW de 397.600;
- Doresco IPA 13-6®: poli(acrilato de behenilo), p.f. de 66 °C.

2) Poliamidas no de silicona

20 Las poliamidas particulares usadas en la composición según la presente invención son preferentemente aquellas descritas en el documento US-A-5 783 657 de la empresa Union Camp.

Cada una de estas poliamidas cumple especialmente la fórmula (XXII) a continuación:



en cuya fórmula (XXII):

- 25 **n** indica un número entero de unidades de amida de forma que el número de grupos éster represente del 10 % al 50 % del número total de grupos éster y amida;
- R₁** es independientemente en cada caso un grupo alquilo o alqueniilo que contiene al menos 4 átomos de carbono y especialmente de 4 a 24 átomos de carbono;
- 30 **R₂** representa independientemente en cada caso un grupo C₄ a C₅₅ basado en hidrocarburo, con la condición de que al menos el 50 % de los grupos **R₂** represente un grupo C₃₀ a C₅₅ basado en hidrocarburo;
- R₃** representa independientemente en cada caso un grupo orgánico que lleva al menos dos átomos de carbono, átomos de hidrógeno y opcionalmente uno o más átomos de oxígeno o de nitrógeno; y
- 35 **R₄** representa independientemente en cada caso un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₁₀ o un enlace directo a **R₃** o a otro **R₄** de forma que el átomo de nitrógeno al que están unidos tanto **R₃** como **R₄** forme parte de una estructura heterocíclica definida por R₄-N-R₃, con al menos el 50 % de los grupos **R₄** representando un átomo de hidrógeno.

En particular, los grupos éster de esta poliamida representan del 15 % al 40 % y en el mejor de los casos del 20 % al 35 % del número total de grupos éster y amida. Además, n representa ventajosamente un número entero que oscila de 1 a 10 y mejor todavía de 1 a 5, ambos límites incluidos.

40 Preferentemente, **R₁** es un grupo alquilo C₁₂ a C₂₂ y preferentemente C₁₆ a C₂₂. Ventajosamente, **R₂** puede ser un grupo (alqueniilo) C₁₀ a C₄₂ basado en hidrocarburo. Preferentemente, al menos el 50 % y mejor todavía al menos el 75 % de los grupos **R₂** son grupos que contienen de 30 a 42 átomos de carbono. Los otros grupos **R₂** son C₄ a C₁₉ y mejor todavía grupos que contienen hidrógeno C₄ a C₁₂. Preferentemente, **R₃** representa un grupo C₂ a C₃₆ basado

en hidrocarburo o un grupo polioxilalquileo y R^4 representa un átomo de hidrógeno. Preferentemente, R^3 representa un grupo C_2 a C_{12} basado en hidrocarburo. Los grupos basados en hidrocarburo pueden ser lineales, cíclicos o ramificados, y grupos saturados o insaturados. Además, los grupos alquilo y alquileo pueden ser lineales o ramificados, y grupos saturados o insaturados.

- 5 El espesamiento de la fase aceitosa líquida puede obtenerse por medio de una o más poliamidas definidas anteriormente. En general, estas poliamidas están en forma de mezclas, conteniendo estas mezclas también posiblemente un producto sintético correspondiente a una poliamida como se ha definido anteriormente siendo n 0, es decir, un diéster.

10 Como poliamidas estructurantes que pueden usarse en la invención, también puede hacerse mención de resinas de poliamida resultantes de la condensación de un ácido dicarboxílico alifático y una diamina (incluyendo compuestos que contienen, respectivamente, más de dos grupos carboxilo y más de dos grupos amina), estando los grupos carbonilo y amina de unidades individuales adyacentes condensados en forma de un enlace amida. Estas resinas de poliamida son especialmente los productos comercializados con el nombre de marca Versamid® por las empresas General Mills, Inc. y Henkel Corp., con el nombre de marca Onamid®, especialmente Onamid S o C. Estas resinas tienen una masa molecular promedio en peso que oscila de 6000 a 9000. Para información adicional referente a estas poliamidas, puede hacerse referencia a los documentos US-A-3 645 705 y US-A-3 148 125. Se hace uso más especialmente de Versamid® 30 o 744.

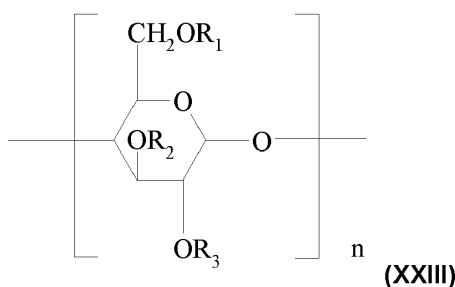
15 También es posible usar las poliamidas comercializadas o fabricadas por la empresa Arizona con las referencias Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) y el producto comercializado con la referencia Macromelt 6212 por la empresa Henkel. Para información adicional referente a estas poliamidas, puede hacerse referencia al documento US-A-5 500 209.

20 Como ejemplos de poliamidas estructurantes que pueden usarse en la composición según la invención, también puede hacerse mención de los productos comerciales comercializados o fabricados por la empresa Arizona Chemical con los nombres Uniclear 80 y Uniclear 100. Se comercializan, respectivamente, en forma de un gel al 80 % (material activo) y un gel al 100 % (material activo) en un aceite mineral. Tienen una temperatura de reblandecimiento de 88 a 105 °C. Estos productos comerciales son una mezcla de copolímeros de un diácido C36 acoplado con etilendiamina, que tiene una masa molecular promedio de aproximadamente 6000. Los grupos éster terminales resultan de la esterificación de los grupos terminales ácido restantes con alcohol cetílico, alcohol estearílico o mezclas de los mismos (también conocidas como alcohol cetilestearílico).

25 **2) Ésteres mono- o polialquílicos de sacárido o polisacárido**

Entre los ésteres monoalquílicos o polialquílicos de sacárido o polisacárido que son adecuados para su uso en la invención, puede hacerse mención de ésteres alquílicos o polialquílicos de dextrina o inulina.

Puede especialmente ser un mono- o poliéster de dextrina de al menos un ácido graso correspondiente especialmente a la fórmula (XXIII) a continuación:



en cuya fórmula (XXIII):

- n es un número entero que oscila de 3 a 200, especialmente que oscila de 20 a 150 y en particular que oscila de 25 a 50,
- R_1 , R_2 y R_3 , que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de hidrógeno y un grupo acilo ($R-C(O)-$) en el que el radical R es un grupo basado en hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que contiene de 7 a 29, en particular de 7 a 21, especialmente de 11 a 19, más particularmente de 13 a 17, o incluso 15, átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de dichos radicales R_1 , R_2 o R_3 sea distinto de hidrógeno.

45 En particular, R_1 , R_2 y R_3 pueden representar hidrógeno o un grupo acilo ($R-C(O)-$) en el que R es un radical basado en hidrocarburo como se ha definido anteriormente, con la condición de que al menos dos de dichos radicales R_1 , R_2 y R_3 sean idénticos y distintos de hidrógeno.

Los radicales R_1 , R_2 y R_3 pueden todos contener un grupo acilo (R-C(O)), que es idéntico o diferente y especialmente idéntico.

En particular, n mencionado anteriormente oscila ventajosamente de 25 a 50 y es especialmente igual a 38 en la fórmula general del éster de sacárido que puede usarse en la presente invención.

- 5 Cuando los radicales R_1 , R_2 y/o R_3 , que pueden ser idénticos o diferentes, contienen un grupo acilo (R-C(O)), estos radicales pueden elegirse especialmente de radicales caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behénico, isobutírico, isovalérico, 2-etilbutírico, etilmetilacético, isoheptanoico, 2-etilhexanoico, isononanoico, isodecanoico, isotridecanoico, isomirístico, isopalmítico, isoesteárico, isoaraquídico, isohexanoico, decenoico, dodecenoico, tetradecenoico, miristoleico, hexadecenoico, palmitoleico, oleico, elaídico, asclepínico, gondoleico, eicosenoico, sórbico, linoleico, linoléico, punícico, estearidónico, araquidónico y estearólico, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, se usa al menos un palmitato de dextrina como éster de ácido graso de dextrina. Este éster puede usarse solo o como una mezcla con otros ésteres.

- 15 Ventajosamente, el éster de ácido graso de dextrina tiene un grado de sustitución inferior o igual a 2,5, especialmente que oscila de 1,5 a 2,5 y preferentemente de 2 a 2,5 basándose en una unidad de glucosa. El peso molecular promedio en peso del éster de dextrina puede en particular ser de 10.000 a 150.000, especialmente de 12.000 a 100.000 e incluso de 15.000 a 80.000.

Ésteres de dextrina, en particular palmitatos de dextrina, están comercialmente disponibles con el nombre Rheopearl TL o Rheopearl KL por la empresa Chiba Flour.

20 **3) Derivados de amida de N-acilaminoácido**

- Las amidas de N-acilaminoácido que pueden usarse son, por ejemplo, diamidas de la combinación de un N-acilaminoácido con aminas que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, tales como aquellas descritas en el documento FR 2 281 162. Son, por ejemplo, derivados de amida de ácido alquilglutámico tales como la dibutilamida de ácido laurilglutámico comercializada por la empresa Ajinomoto con el nombre Gelling Agent GP-1, o
- 25 alternativamente la dibutilamida de ácido 2-etilhexilglutámico comercializada por la empresa Ajinomoto con el nombre Gelling Agent GA-01.

4) Copolímeros que comprenden un bloque de alquileo o estireno

Los copolímeros pueden tener una estructura en panal o de bloque de tipo dibloque, tribloque, multibloque y/o radial o en estrella y pueden comprender al menos dos segmentos termodinámicamente incompatibles.

- 30 El agente estructurante puede comprender, por ejemplo, un segmento de estireno como se describe en las solicitudes de patente EP 0 497 144, WO 98/42298, US 6 225 690, US 6 174 968 y US 6 225 390, un segmento de etileno/butileno o un segmento de etileno/propileno como se describe en las solicitudes de patente US 6 225 690, US 6 174 968 y US 6 225 390, un segmento de butadieno, un segmento de isopreno, un segmento de polivinilo, por ejemplo poli((met)acrilato de alquilo) o poli(alcohol vinílico) o poli(acetato de vinilo), un segmento de silicona como se describe en las solicitudes de patente US 5 468 477 y US 5 725 882, o una combinación de estos segmentos.

Un copolímero de dibloque se define normalmente por ser de tipo A-B en el que un segmento duro (A) va seguido de un segmento blando (B).

Un copolímero de tribloque se define normalmente por ser de tipo A-B-A o como una relación de un segmento duro, un segmento blando y un segmento duro.

- 40 Un copolímero multibloque, radial o en estrella, puede comprender cualquier tipo de combinación de segmentos duros y segmentos blandos, con la condición de que se conserven las características de los segmentos duros y de los segmentos blandos.

Un ejemplo de segmentos duros de copolímeros de bloque que pueden mencionarse es estireno, y ejemplos de segmentos blandos de copolímeros de bloque que pueden mencionarse incluyen etileno, propileno y butileno, y una combinación de los mismos.

- 45 Los copolímeros de tribloque, y especialmente aquellos de tipo poliestireno/poliisopreno o poliestireno/polibutadieno, que son adecuados para su uso en la invención, pueden ser aquellos comercializados con la referencia Luvitol HSB por la empresa BASF. También puede hacerse mención de copolímeros de tribloque de tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno) o poliestireno/copoli(etileno-butileno), tales como aquellos comercializados con la referencia Kraton por la empresa Shell Chemical Co., o con la referencia Gelled Permethyl 99 A por la empresa Penreco. Tales copolímeros de tribloque son particularmente preferidos según la invención.

50 Como ejemplo adicional de copolímeros de bloque que pueden ser adecuados para su uso en la presente invención, también puede hacerse mención de los copolímeros de bloque comercializados con la referencia Versagel por la

empresa Penreco, aquellos comercializados con la referencia Kraton por la empresa Vaina y aquellos comercializados con la referencia Gel Base por la empresa Brooks Industries.

Entre los polímeros espesantes de fase grasa, se prefieren polímeros que llevan en el esqueleto al menos un bloque cristizable.

- 5 Los polímeros espesantes de fase acuosa o de fase grasa pueden usarse solos o como mezclas en todas las proporciones.

Preferentemente, los espesantes son espesantes de fase acuosa.

- 10 Preferentemente, los polímeros en las composiciones cosméticas según la presente invención tienen ventajosamente en disolución o en dispersión, al 1 % de material activo en agua, una viscosidad, medida usando un reómetro Rheomat RM 180 a 25 °C, superior a 0,1 ps e incluso más ventajosamente superior a 0,2 cp, a una velocidad de cizallamiento de 200 s⁻¹.

Según una realización particular de la invención, el (los) polímero(s) espesante(s) orgánico(s) se eligen de polímeros basados en celulosa.

- 15 El (Los) polímero(s) espesante(s) orgánico(s) pueden estar presentes en la composición según la invención en un contenido que oscila del 0,01 % al 10 % en peso y preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

viii) Adyuvantes:

- 20 La composición que comprende los componentes *i) a v)* como se define previamente también puede contener diversos adyuvantes convencionalmente usados en composiciones de tinte capilar, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos, o mezclas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o de ión bipolar o mezclas de los mismos, espesantes minerales u orgánicos, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes de acondicionamiento, por ejemplo siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes formadores de película, ceramidas, agentes conservantes y opacificantes.

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

Obviamente, un experto en la materia tendrá cuidado en seleccionar este o estos compuesto(s) adicional(es) opcional(es) de forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas a la composición de tinte según la invención no sean, o no sean sustancialmente, adversamente afectadas por la(s) adición (adiciones) prevista(s).

ix) Tintes adicionales:

- 30 La composición que comprende el tinte(s) que lleva una función disulfuro, tiol o tiol protegido especialmente de fórmula (I) como se define previamente del proceso de la invención también puede contener uno o más tintes directos adicionales distintos de los tintes directos de disulfuro, tiol o de tiol protegido de fórmula (I) según la invención. Estos tintes directos se eligen, por ejemplo, de aquellos convencionalmente usados en el teñido directo, y entre los que puede hacerse mención de cualquier tinte aromático y/o no aromático comúnmente usado tal como tintes directos de nitrobenzono neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos naturales, tintes directos de quinona y en particular de antraquinona neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos de azina, triarilmetano, indoamina, metina, estirilo, porfirina, metaloporfirina, ftalocianina, cianina y metina, y tintes fluorescentes, distintos de los tintes de fórmula (I).

- 40 Entre los tintes directos naturales, puede hacerse mención de lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina y orceínas. También pueden usarse extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales y en particular cataplasmas o extractos basados en henna.

- 45 Según la invención, el (los) tinte(s) directo(s) adicional(es) usado(s) según la invención representan preferentemente del 0,001 % al 10 % en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición de tinte que comprende el (los) tinte(s) que lleva(n) una función disulfuro, tiol o tiol protegido especialmente de fórmula (I) como se define previamente e incluso más de manera preferente del 0,05 % al 5 % en peso aproximadamente.

La composición que comprende el (los) tinte(s) que llevan una función disulfuro, tiol o tiol protegido especialmente de fórmula (I) como se define previamente del proceso de la invención también puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores, convencionalmente usados para teñir fibras de queratina.

- 50 Entre las bases de oxidación, puede hacerse mención de para-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y las sales de adición de los mismos.

Entre estos acopladores, puede hacerse mención especialmente de meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores basados en naftaleno y acopladores heterocíclicos, y las sales de adición de los mismos.

5 El (Los) acoplador(es) están cada uno generalmente presentes en una cantidad de entre el 0,001 % y el 10 % en peso y preferentemente entre el 0,005 % y el 6 % en peso con respecto al peso total de la composición de tinte.

La(s) base(s) de oxidación presentes en la composición de tinte están cada una generalmente presentes en una cantidad de entre el 0,001 % y el 10 % en peso y preferentemente entre el 0,005 % y el 6 % en peso con respecto al peso total de la composición de tinte.

10 En general, las sales de adición de las bases de oxidación y acopladores usados en el contexto de la invención se eligen especialmente de las sales de adición con un ácido, tales como los clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos, y las sales de adición con una base, tales como hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

15 Según una realización particular, la composición del proceso de la invención contiene al menos una base de oxidación y opcionalmente al menos un acoplador como se ha definido anteriormente.

El proceso de la invención también puede usar otra composición que comprende uno o más agentes de oxidación químicos. El término "agente de oxidación químico" significa agentes de oxidación químicos distintos de oxígeno atmosférico, tales como aquellos descritos previamente.

El uso de peróxido de hidrógeno es particularmente preferido.

20 El contenido de agente(s) de oxidación es generalmente inclusivamente entre el 1 % y el 40 % en peso con respecto al peso de la composición y preferentemente entre el 1 % y el 20 % en peso con respecto al peso de la composición que los contiene.

El pH:

25 The pH de la composición según la invención es generalmente entre 2 y 12 aproximadamente y preferentemente entre 3 y 11 aproximadamente. Puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes de acidificación o basificación normalmente usados en el teñido de fibras de queratina, o alternativamente usando sistemas de tampón estándar.

El pH de la composición es de manera preferente inclusivamente entre 6 y 9, particularmente entre 7 y 9, y más particularmente entre 7,5 y 9.

30 Entre los agentes de acidificación que pueden mencionarse, por ejemplo, están ácidos minerales o 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.

35 Entre los agentes alcalinos que pueden mencionarse, por ejemplo, están amoniaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y otros agentes alcalinos *iv*) como se definen previamente.

Formas de la composición:

40 La composición de tinte que comprende *i*) el (los) tinte(s) que llevan una función disulfuro, tiol o tiol protegido especialmente de fórmula **(I)** como se define previamente y los componentes *ii*), *iii*), *iv*) y *v*) como se definen previamente puede estar en diversas formas galénicas, tales como en forma de líquidos, lociones, cremas o geles, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras de queratina. También pueden ser acondicionadas bajo presión en una lata de aerosol en presencia de un propulsor o en una lata no de aerosol, y formar una espuma.

2). Procesos de teñido de la invención

El proceso para teñir fibras de queratina, especialmente fibras de queratina oscuras, según la invención comprende la etapa de aplicar a las fibras de queratina:

45 *i*) al menos un tinte directo catiónico que lleva una función disulfuro, una función tiol o una función tiol protegido como se define previamente;

ii) al menos un tensioactivo no iónico;

iii) al menos un tensioactivo anfótero;

iv) al menos un agente alcalino como se define previamente;

v) al menos un agente reductor como se define previamente; y

vii) opcionalmente al menos un polímero espesante orgánico como se define previamente;

siendo los componentes i) a v) y opcionalmente vii) posiblemente aplicados tanto juntos sobre dichas fibras como por separado.

5 Cuando se desea aclarar las fibras de queratina oscuras sin el uso de un agente de oxidación químico, se usa un componente i) que es fluorescente en la composición de tinte o el proceso de teñido. De manera preferente, los tintes fluorescentes de fórmula (I) se eligen de los tintes de las fórmulas (XIII), (XIII'), (XIV), (XIV'), (XVa), (XV'a), (XV) a (XV'), (XVI), (XVI'), (XVIa) y (XVI'a) como se definen previamente. Más particularmente, los tintes fluorescentes i) como se definen previamente usados para aclarar fibras de queratina se eligen de los compuestos
10 **44, 49, 49a y 55.**

El proceso de teñido según la invención puede realizarse en una etapa aplicando a las fibras de queratina la composición según la invención que comprende los componentes i) a v) y opcionalmente vii) como se define previamente, en una o más etapas.

15 Según una realización particular del proceso de la invención, el agente reductor v) como se define previamente puede aplicarse como un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que contiene los componentes i) a iv) y opcionalmente vii) como se define previamente.

Según otra variante interesante, la composición reductora que comprende el agente reductor v) y los componentes iv) y iii) como se define previamente se aplica a las fibras de queratina como un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que comprende los componentes i) y ii) y opcionalmente vii) como se define
20 previamente.

Según otra variante de la invención, la composición reductora que comprende el agente reductor v) y el componente iv) y opcionalmente vii) como se define previamente se aplica a las fibras de queratina como un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que comprende los componentes i), ii) y iii) como se define
25 previamente.

Según otra variante de la invención, la composición reductora que comprende el agente reductor v) y el componente iii) como se define previamente se aplica a las fibras de queratina como un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que comprende los componentes i), ii) y iv) y opcionalmente vii) como se define
30 previamente.

Según otra variante de la invención, la composición reductora que comprende el agente reductor v) y el componente ii) como se define previamente se aplica a las fibras de queratina como un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que comprende los componentes i), iii) y iv) y opcionalmente vii) como se define
35 previamente.

El pretratamiento reductor puede ser de corta duración, especialmente de 1 segundo a 30 minutos y preferentemente de 1 minuto a 15 minutos, con uno o más agentes reductores como se ha mencionado
40 previamente.

Entre la etapa de pretratamiento reductor y la etapa de teñido usando la composición que comprende el componente i) como se define previamente, las fibras de queratina se aclaran de manera preferente con agua.

El tiempo de actuación de la composición de tinte, es decir, que comprende el componente i) como se define previamente, es inclusivamente entre 5 minutos y 1 hora y preferentemente entre 10 minutos y 40 minutos.

40 La composición de tinte, es decir, la composición que comprende el componente i), se aplica generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, puede aplicarse a temperaturas que oscilan de 20 a 180 °C.

Según otra variante, en lugar de usar el agente reductor como pretratamiento, se usa como post-tratamiento, después de la aplicación de la composición de tinte.

45 Según otro proceso de teñido particular de la invención, el proceso de teñido no comprende ninguna etapa de pretratamiento o post-tratamiento reductor. En este caso, el proceso de teñido comprende la etapa de aplicar la composición según la invención, que comprende los componentes i) a v) y opcionalmente vii) como se define previamente.

50 Cuando el componente i) es un tinte de tiol protegido, es decir, el tinte de tiol de fórmula (I) como se define previamente en la que $U = Y$ siendo Y un grupo protector, el proceso de la invención puede ir precedido de una etapa de desprotección para restaurar la función de SH *in situ*.

A modo de ejemplo, es posible desproteger la función S-Y de los tintes de la invención siendo Y un grupo protector, ajustando el pH del siguiente modo:

| Y: grupo protector | desprotección |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| alquilcarbonilo, | pH>9 |
| arilcarbonilo, | pH>9 |
| alcoxicarbonilo, | pH>9 |
| ariloxicarbonilo, | pH>9 |
| arilalcoxicarbonilo, | pH>9 |
| (di)(alquil)aminocarbonilo, | pH>9 |
| (alquil)arilaminocarbonilo, | pH>9 |
| arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo, | pH>9 |
| heteroarilo monocíclico de 5, 6 o 7 miembros tal como oxazolio, | pH>9 |
| heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros tal como bencimidazolio o benzoxazolio | pH>9 |

La etapa de desprotección también puede realizarse durante una etapa de pretratamiento del pelo, por ejemplo el pretratamiento reductor del pelo.

5 Puede realizarse un tratamiento con uno o más agentes de oxidación química opcionalmente después de la aplicación de los componentes *i) a v)* y opcionalmente *vii)* como se define previamente a las fibras de queratina. Para hacer esto, puede usarse una composición fijadora que comprende un agente de oxidación química cosmético tal como el componente *vi)* definido previamente. Así, puede elegirse especialmente de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metal alcalino, persales tales como perboratos y persulfatos, y también enzimas, entre los que puede hacerse mención de peroxidases, oxidorreductasas de 2 electrones tales como uricasas, y oxigenasas de 4 electrones tales como lacasas. El uso de peróxido de hidrógeno es particularmente preferido.

10 El tiempo de actuación de la composición oxidante (fijadora) es inclusivamente entre 1 segundo y 40 minutos y preferentemente entre 15 segundos y 15 minutos.

De manera preferente, la aplicación de la composición fijadora tiene lugar después de la aplicación de la composición de tinte, es decir, la composición que comprende el componente *i)* como se define previamente.

15 Entre la etapa de teñido usando la composición que comprende el componente *i)* como se define previamente y la etapa fijadora, las fibras de queratina se aclaran de manera preferente con agua.

20 Cuando los componentes *i)* y *v)* y opcionalmente *vii)* como se definen previamente no están en la misma composición, el pH de la composición que contiene *i)* está de manera preferente inclusivamente entre 4 y 10 y particularmente entre 5 y 7; y el pH de la composición que contiene *v)* está de manera preferente inclusivamente entre 4 y 10 y particularmente entre 7 y 10.

El proceso de teñido y/o aclarado según la invención puede ir seguido de lavado con champú con un champú estándar y/o secado de las fibras de queratina.

Según realizaciones particularmente ventajosas, el proceso se realiza de tres formas diferentes usando las composiciones A, B y C en las que:

25 ➤ la composición de tinte A contiene:

i) al menos un tinte de disulfuro fluorescente en una concentración inclusivamente entre el 0,01 % en g y el 5 % en g y preferentemente entre el 0,05 % en g y el 2 % en g;

30 *ii)* al menos un tensioactivo no iónico, preferentemente un APG, en una concentración inclusivamente entre el 0,5 % en g y el 50 % en g y más particularmente inclusivamente entre el 5 % en g y el 20 % en g;

iii) al menos un tensioactivo anfótero en una concentración de entre el 0,5 % en g y el 50 % en g y preferentemente entre el 1 % en g y el 20 % en g;

35 *vii)* y opcionalmente un espesante orgánico polimérico, que está preferentemente basado en celulosa, en una concentración inclusivamente entre el 0,05 % en g y el 10 % en g y más particularmente inclusivamente entre el 0,5 % en g y el 5 % en g;

estando el pH de la composición A preferentemente inclusivamente entre 4 y 10, y más particularmente entre 5 y 7;

➤ la composición reductora B comprende:

5 **v)** al menos un agente reductor de tior en una concentración preferentemente inclusivamente entre el 0,5 % en g y el 50 % en g y más particularmente inclusivamente entre el 10 % en g y el 30 % en g;

iv) al menos un agente alcalino que comprende preferentemente un grupo amina, en una concentración preferentemente inclusivamente entre el 0,1 % en g y el 30 % en g y más particularmente entre el 0,5 % en g y el 5 % en g;

10 y opcionalmente al menos una fragancia en una concentración preferentemente inclusivamente entre el 0,01 % en g y el 10 % en g y más particularmente entre el 0,2 % en g y el 2 % en g; estando el pH de la composición B preferentemente inclusivamente entre 5 y 12, y más particularmente inclusivamente entre 7 y 10;

15 ➤ la composición fijadora C comprende: **vi)** al menos un agente de oxidación en una concentración preferentemente inclusivamente entre el 0,01 % en g y el 30 % en g y más particularmente entre el 0,5 % en g y el 5 % en g, estando el pH de la composición C preferentemente inclusivamente entre 1,5 y 7 y más particularmente entre 2 y 5;

siendo entendido que la composición fijadora también puede comprender un polímero espesante orgánico **vii)** como se define previamente; igual que las composiciones A y/o B.

Variante 1:

20 La composición de tinte A se mezcla con la composición reductora B en las siguientes proporciones: se mezclan 9 volúmenes de composición A con 1 volumen de composición B en un recipiente. La mezcla se aplica al pelo con un tiempo de actuación preferentemente inclusivamente entre 5 minutos y 1 hora y preferentemente entre 10 minutos y 40 minutos. El pelo se aclara y entonces se lava opcionalmente con champú, realizándose preferentemente el lavado con champú, y entonces se seca el pelo.

25 Variante 2:

La fórmula de tinte A se mezcla con la composición reductora B en las siguientes proporciones: se mezclan 9 volúmenes de composición A con 1 volumen de composición B en un recipiente. La mezcla se aplica al pelo con un tiempo de actuación preferentemente inclusivamente entre 5 minutos y 1 hora y más particularmente inclusivamente entre 10 minutos y 40 minutos.

30 El pelo se aclara opcionalmente, preferentemente se aclara. La composición fijadora C se aplica entonces al pelo con un tiempo de actuación preferentemente inclusivamente entre 1 minuto y 30 minutos y más particularmente inclusivamente entre 3 minutos y 10 minutos.

El pelo se aclara y entonces se lava opcionalmente con champú, realizándose preferentemente el lavado con champú, y entonces se seca el pelo.

35 Variante 3:

40 La fórmula reductora se aplica al pelo con un tiempo de actuación preferentemente inclusivamente entre 5 minutos y 1 hora y más particularmente inclusivamente entre 10 minutos y 40 minutos. El pelo se aclara opcionalmente, preferentemente se aclara. La fórmula de tinte se aplica al pelo con un tiempo de actuación preferentemente inclusivamente entre 5 minutos y 1 hora y más particularmente inclusivamente entre 10 minutos y 40 minutos. El pelo se aclara opcionalmente, preferentemente se aclara. La composición fijadora C se aplica entonces al pelo con un tiempo de actuación preferentemente inclusivamente entre 1 minuto y 30 minutos y más particularmente inclusivamente entre 3 minutos y 10 minutos. El pelo se aclara y entonces se lava opcionalmente con champú, realizándose preferentemente el lavado con champú, y entonces se seca el pelo.

3). Kit de tinte de la invención

45 También es un objeto de la invención un dispositivo de tinte multi-compartimento o "kit" que comprende un primer compartimento que contiene una composición de tinte que comprende la composición que contiene el componente **i)**; un segundo compartimento que contiene un agente reductor **v)** como se define previamente; estando los componentes **ii)** a **iv)** y opcionalmente **vii)** como se define previamente divididos entre los dos primeros compartimentos, y opcionalmente un tercer compartimento que comprende **vi)** al menos un agente de oxidación como se define previamente y opcionalmente **vii)** como se define previamente.

Según una variante, el dispositivo comprende un primer compartimento que contiene una composición de tinte que comprende la composición que contiene los componentes **i)** a **iv)** y opcionalmente **vii)**; un segundo compartimento

que contiene al menos un agente reductor **v)** como se define previamente y opcionalmente un tercer compartimento que comprende al menos un agente de oxidación **vi)** y opcionalmente **vii)** como se define previamente.

5 Alternativamente, el dispositivo de teñido contiene un primer compartimento que contiene una composición de tinte que comprende al menos **i)** un tinte de tiol protegido, y los componentes **ii) a iv)** y opcionalmente **vii)**, un segundo compartimento que contiene un agente capaz de desproteger el tiol protegido para liberar el tiol, un tercer compartimento que contiene al menos un agente reductor **v)** como se define previamente, y opcionalmente un cuarto compartimento que comprende un agente de oxidación **vi)** y opcionalmente **vii)** como se define previamente.

Según otras variantes:

- 10
- El primer compartimento contiene **i)** y **ii)** y opcionalmente **vii)** como se define previamente y el segundo compartimento comprende los componentes **v), iv)** y **iii)** como se define previamente;
 - o alternativamente el primer compartimento contiene los componentes **i), ii)** y **iii)** y opcionalmente **vii)** como se define previamente y el segundo compartimento comprende los componentes **v)** y **iv)**;
 - o alternativamente el primer compartimento contiene los componentes **i), iii)** y **iv)** y opcionalmente **vii)** como se define previamente y el segundo compartimento comprende los componentes **v)** y **ii)**.

15 Para estas variantes, puede estar presente un tercer compartimento, que contiene un agente de oxidación **vi)** y opcionalmente **vii)** como se define previamente, y opcionalmente un cuarto compartimento que contiene un agente que es capaz de desproteger el tiol protegido para liberar el tiol si el componente i) del primer compartimento es un tiol protegido.

20 Cada uno de los dispositivos mencionados anteriormente puede equiparse con un medio para aplicar la mezcla deseada al pelo, por ejemplo los dispositivos descritos en la patente FR 2 586 913.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención sin, sin embargo, ser limitantes en la naturaleza.

25 Los tintes directos de tiol, tiol protegido o disulfuro de fórmula **(I)** que son útiles en la presente invención son compuestos conocidos y pueden prepararse según métodos conocidos para aquellos expertos en la materia, especialmente de los métodos descritos en las solicitudes de patente EP 1 647 580, EP 2 004 759, WO 2007/110 541, WO 2007/110 540, WO 2007/110 539, WO 2007/110 538, WO 2007/110 537, WO 2007/110 536, WO 2007/110 535, WO 2007/110 534, WO 2007/110 533, WO 2007/110 532, WO 2007/110 531, EP 2 070 988 y WO 2009/040 354.

EJEMPLOS DE TEÑIDO

Concentración de los materiales de partida en forma no modificada

30 Composición A:

| Componente | Nombre comercial | Proveedor | Cantidad |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------|--------------|
| Tinte de disulfuro de fórmula 44 que tiene como contraión el ión disulfato SO_4^{2-} (componente i)) | | | 0,5 % en g |
| Hidroxietilcelulosa (MW: 720.000) | Natrosol 250 MR | Aqualon | 2 % en g |
| Mezcla de p-hidroxibenzoatos de metilo, butilo, etilo, propilo e isobutilo (7/57/22/14) | Sharomix 431 | Clariant | 0,12 % en g |
| Alquil (50/50 C_8/C_{10})-poliglucósido (2) como una disolución acuosa al 60 % (componente ii)) | Oramix CG 110 | SEPPIC | 10 % en g |
| Propilenglicol | Propilenglicol USP/EP | Univar | 4 % en g |
| Polietilenglicol (8 OE) | Polietilenglicol 400 DUB PEG 8 | Stéarineries Dubois | 6 % en g |
| N-cocoilamidocarboximetilglicinato de sodio como una disolución acuosa al 31,5 % (componente iii)) | Miranol C2M Conc. NP | Rhodia | 6 % en g |
| Agua | | | c.s.p. 100 % |

Composición B

| Componente | Nombre comercial | Proveedor | Cantidad |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------|--------------|
| Tioglicolato de amonio como una disolución acuosa al 71 % (pH 6) | 71 % de tioglicolato de amonio | Bruno bock | 20 % en g |
| Ácido dietilenotriaminapentaacético, sal de pentasodio como una disolución acuosa al 40 % | Versenex 80 | Univar | 0,4 % en g |
| Fragancia | Menta fresca | Mane | 0,8 % en g |
| Monoetanolamina | Monoethanolamine Care | Univar | 1,21 % en g |
| Alcohol oleico oxietilenado (20 OE) | Brij O20-SO-(MV) | Croda | 6 % en g |
| Agua | | | c.s.p. 100 % |

Composición C

| Componente | Nombre comercial | Proveedor | Cantidad |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------|---------------|
| Peróxido de hidrógeno como una disolución acuosa al 50 % (200 vol. de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno) | H ₂ O ₂ Interrox ST-50 | Brenntag | 0,48 % en g |
| Ácido etidróico, sal de tetrasodio, como una disolución acuosa al 30 % | Turpinal 4 NL | Brenntag | 0,02 % en g |
| Salicilato de sodio | Salicilato de sodio | Merck | 0,0035 % en g |
| Pirofosfato de tetrasodio decahidratado | Pirofosfato de tetrasodio decahidratado PRS | Penreac | 0,004 % en g |
| Cloruro de polidimetildialilamonio al 40 % en agua | Merquat 100 | Nalco | 0,125 % en g |
| Ácido fosfórico | Prayphos P5 85 | Prayon | 0,012 % en g |
| Homopolímero de cloruro de metacrilato de etiltrimetilamonio reticulado como una emulsión inversa al 50 % en aceite mineral | Salcare SC 95 | Ciba | 1,3 % en g |
| Agua | | | c.s.p. 100 % |

- 5 Se mezclan 9 partes de composición A con 1 parte de composición B en un recipiente.

La mezcla se aplica a pelo marrón (pelo oscuro que tiene una altura de tono de 4 (TH4)), con un tiempo de actuación de 20 minutos.

El pelo se aclara.

La fórmula fijadora C se aplica al pelo, con un tiempo de actuación de 5 minutos.

- 10 El pelo se aclara, entonces se lleva a cabo lavado con champú y entonces se seca el pelo.

Evaluación colorimétrica Resultados en el sistema L*a*b* para evaluar la coloración de los mechones:

Se evaluó el color de los mechones en el sistema L*a*b* por medio de un espectrocolorímetro MINOLTA® CM 3600D (iluminante D65).

- 15 En este sistema L*a*b*, L* representa la luminosidad, a* indica el eje de color verde/rojo y b* el eje de color azul/amarillo. Cuanto más alto sea el valor L, más claro o más débil es el color. En cambio, cuando más bajo sea el valor de L, más oscuro o más fuerte es el color. Cuando más alto sea el valor de a*, más rojo es el tono y cuando más alto sea el valor de b*, más amarillo es el tono.

La variación en la coloración entre los mechones teñidos y tratados TH4 de pelo se mide 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 después del tratamiento, y L_0^* , a_0^* y b_0^* representan los valores medidos antes del tratamiento.

Cuanto mayor sea el valor de ΔE , mayor será la diferencia en color entre los mechones TH4 y los mechones no coloreados.

| | L^* | a^* | b^* | ΔE^* |
|------------------------------|-------|-------|-------|--------------|
| Referencia TH4 | 24,27 | 3,96 | 4,72 | ----- |
| Después de tratamiento A+B+C | 25,09 | 8,42 | 8,86 | 6,14 |

10 Se observa que el valor de ΔE es significativamente alto después del tratamiento con las composiciones A+B+C. Se obtiene una coloración caoba que es intensa y persistente (incluso después de varias operaciones de lavado),

Por otra parte, el color cambió muy poco después de las operaciones de lavado con champú, dado el número de operaciones de lavado con champú sucesivas (incluso después de más de 10 operaciones de lavado con champú. También se observa que la coloración es particularmente resistente a la sudoración.

REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética que comprende:

i) al menos un tinte directo que lleva una función disulfuro, una función tiol o una función tiol protegido, de fórmula (I):



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

en cuya fórmula (I):

• **U** representa un radical elegido de:

10 a) $-\mathbf{S-C'_{sat}-(X')_p-A'}$; y

b) $-\mathbf{Y}$;

• **A** y **A'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical que contiene al menos un cromóforo catiónico cuaternizado o al menos un cromóforo que lleva un grupo catiónico cuaternizado o cuaternizable;

• **Y** representa i) un átomo de hidrógeno; o ii) un grupo protector de función tiol;

15 • **X** y **X'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena basada en hidrocarburo C_1-C_{30} divalente lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos elegidos de:

20 > $-\mathbf{N(R)-}$, $-\mathbf{N^+(R)(R)-}$, $-\mathbf{O-}$, $-\mathbf{S-}$, $-\mathbf{CO-}$, $-\mathbf{SO_2-}$ con R, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de un hidrógeno y un radical alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo o aminoalquilo;

> un radical (hetero)cíclico aromático o no aromático, saturado o insaturado, condensado o no condensado, que opcionalmente comprende 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 C_1-C_{18} lineal o ramificada, opcionalmente sustituida, opcionalmente cíclica;

ii) al menos un tensioactivo no iónico;

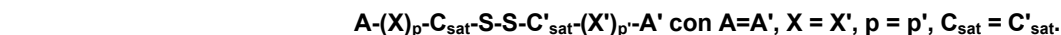
iii) al menos un tensioactivo anfótero;

iv) al menos un agente alcalino; y

30 *v)* al menos un agente reductor.

2. Composición según la reivindicación precedente, en que los radicales **A** y/o **A'** del tinte de fórmula (I), que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical que contiene al menos un cromóforo catiónico cuaternizado.

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el (los) tinte(s) de fórmula (I) son tintes de disulfuro con **U** representando un radical a) $-\mathbf{S-C'_{sat}-(X')_p-A'}$; en particular, los tintes de fórmula (I) según la invención son disulfuros simétricos, es decir, la fórmula (I) tiene la siguiente fórmula:



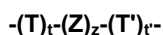
4. Composición según la reivindicación 1, en la que el (los) tinte(s) de fórmula (I) son tintes que llevan una función tiol o tiol protegido, es decir, representando **U** el radical b) **Y** elegido especialmente de un átomo de hidrógeno y los siguientes radicales:

- 40
- alquil (C_1-C_4)carbonilo;
 - alquil (C_1-C_4)tiocarbonilo;
 - alcoxi (C_1-C_4)carbonilo;
 - alcoxi (C_1-C_4)tiocarbonilo;

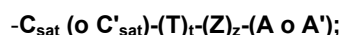
- alquiltio (C₁-C₄)tiocarbonilo;
- (di)(alquil) (C₁-C₄)aminocarbonilo;
- (di)(alquil) (C₁-C₄)aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;
- 5 ▪ ariloxicarbonilo;
- arilalcoxi (C₁-C₄)carbonilo;
- (di)(alquil) (C₁-C₄)aminocarbonilo, por ejemplo dimetilaminocarbonilo;
- (alquil) (C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
- carboxilo;
- 10 ▪ SO₃⁻; M⁺ con M⁺ representando un metal alcalino tal como sodio o potasio, o alternativamente un contraión del cromóforo catiónico A y M⁺ están ausentes;
- arilo opcionalmente sustituido;
 - heteroarilo opcionalmente sustituido;
 - heterocicloalquilo opcionalmente catiónico, opcionalmente sustituido;
- 15 ➤ -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f; An^m con R^c, R^d, R^e y R^f, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁₋₄) y An^m representa un contraión;
- -C(NR^cR^d)=NR^e; con R^c, R^d y R^e como se definen previamente;
- (di)arilalquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido;
- (di)heteroarilalquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido;
- 20 ➤ CR¹R²R³ con R¹, R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de halógeno o un grupo elegido de:
 - alquilo (C₁-C₄);
 - alcoxi (C₁-C₄);
 - arilo opcionalmente sustituido;
 - 25 - heteroarilo opcionalmente sustituido;
 - P(Z¹)R¹R²R³ con R¹ y R², que pueden ser idénticos o diferentes, representando un grupo hidroxilo, alcoxi (C₁-C₄) o alquilo, R³ representando un grupo hidroxilo o alcoxi (C₁-C₄) y Z¹ representando un átomo de oxígeno o de azufre;
 - un anillo estéricamente impedido; y
- 30 ▪ alcoxialquilo opcionalmente sustituido.

5. Composición de tñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) tinte(s) de fórmula (I) son tintes 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, ambos incluidos.

35 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) tinte(s) de fórmula (II) son tintes 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 asociada en la fórmula (II) simétricamente del siguiente modo:



40 en la que:

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

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

- **Z** representa:

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

- **z** es 0 o 1.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) tinte(s) de fórmula (I) comprenden un cromóforo **A** y opcionalmente un cromóforo **A'**, siendo **A** y **A'** idénticos o diferentes, siendo **A** y **A'** elegidos de los cromóforos catiónicos de hidrazono de las fórmulas (II) y (III'), los cromóforos azo (IV) y (IV') y los cromóforos diazo (V) de a continuación:



las fórmulas (II) a (V') con:

- **Het⁺** representando un radical heteroarilo catiónico;
- **Ar⁺** representando un radical arilo que lleva una carga catiónica exocíclica;
- **Ar** representando un grupo arilo opcionalmente sustituido;
- **Ar'** es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido;
- **Ar''** es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido;
- **R^a** y **R^b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido;
- o alternativamente 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 llevan, un (hetero)cicloalquilo;
- **Q⁻** representa un contraión aniónico orgánico o mineral;
- (*) representa la parte del cromóforo unida al resto de la molécula de fórmula (I).

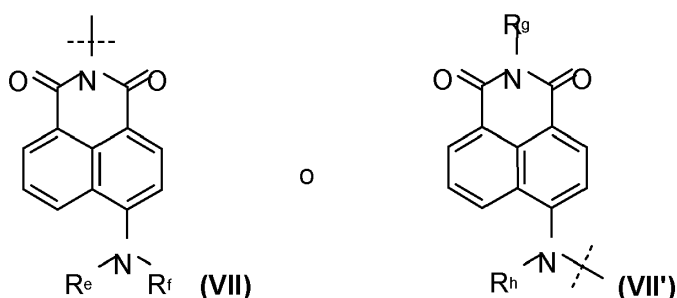
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el (los) tinte(s) de fórmula (I) comprenden un cromóforo **A** y opcionalmente un cromóforo **A'**, siendo **A** y **A'** idénticos o diferentes, y siendo elegidos de:

a) los radicales de polimetinilo de las fórmulas (VI) y (VI') a continuación:



en cuyas fórmulas (VI) y (VI'):

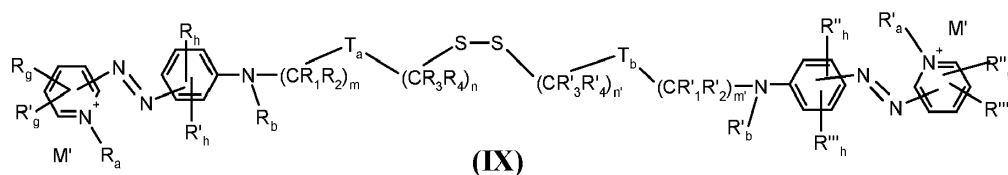
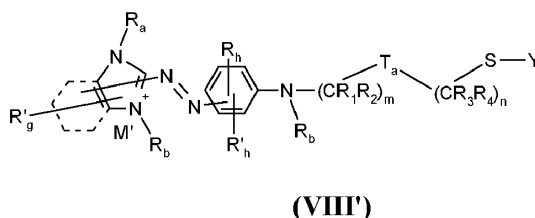
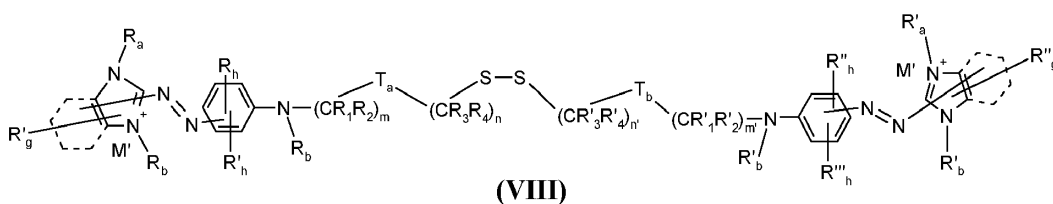
- W^+ representa un grupo heterocíclico o heteroarilo catiónico;
 - W^+ representa un radical heterocíclico o heteroarilo divalente como se define para W^+ ;
 - Ar representa un grupo arilo opcionalmente sustituido;
 - Ar^+ es un radical arilo divalente como se define para Ar ;
- 5
- m' representa un número entero entre 1 y 4, ambos incluidos;
 - R^c y R^d , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_3) opcionalmente sustituido, o alternativamente R^c contiguos con W^+ o W^+ y/o R^d contiguos con Ar o Ar^+ forman, con los átomos que los llevan, un (hetero)cicloalquilo;
 - Q^- es un contraión aniónico;
- 10
- (*) representa la parte del cromóforo unida al resto de fórmula (I); y b) los radicales naftalimidilo de fórmula (VII) o (VII') a continuación:

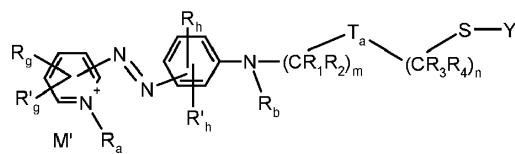


con representando el enlace con el grupo X o X', C_{sat} o C'_{sat} en cuyas fórmulas (VII) y (VII'):

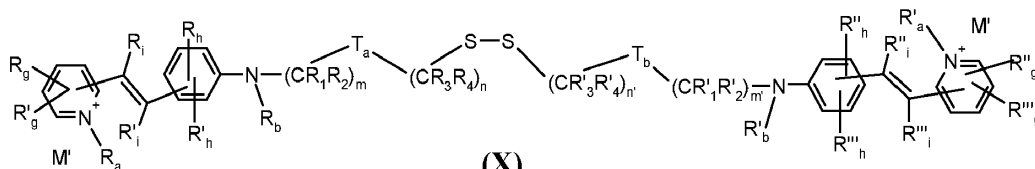
R^e , R^f , R^g y R^h , que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 que está opcionalmente sustituido, de manera preferente con un grupo dialquil (C_1-C_6)amino o trialquil (C_1-C_6)amonio.

- 15
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) tinte(s) de fórmula (I) son tintes de disulfuro elegidos de aquellos de las fórmulas (VIII) a (XIV) y tintes de tiol o de tiol protegido elegidos de aquellos de las fórmulas (VIII') a (XIV') a continuación:

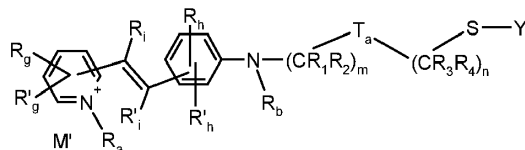




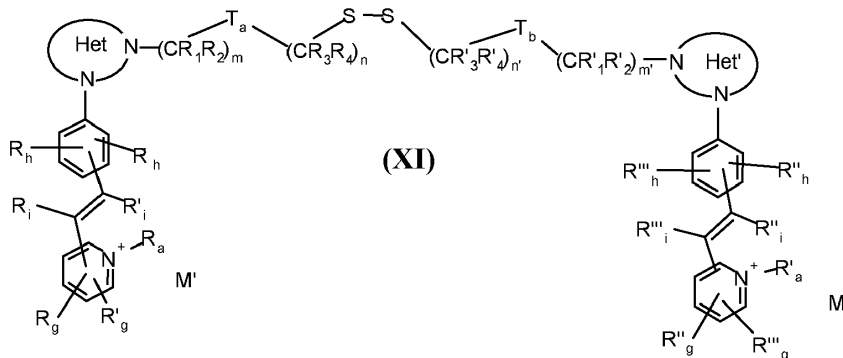
(IX')



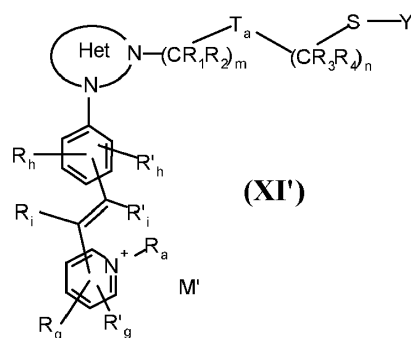
(X)



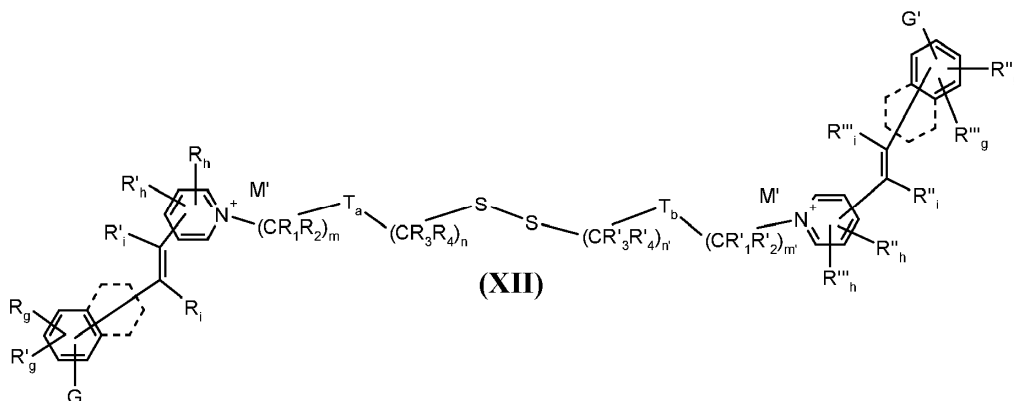
(X')



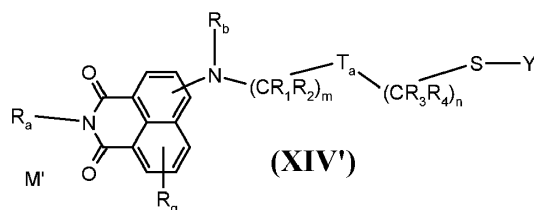
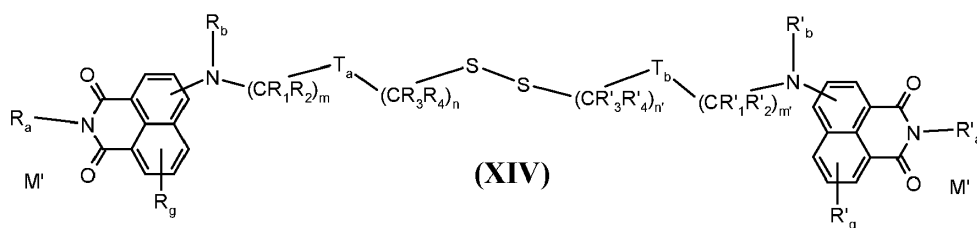
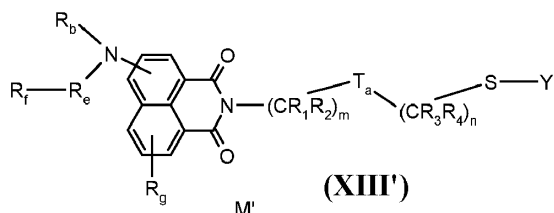
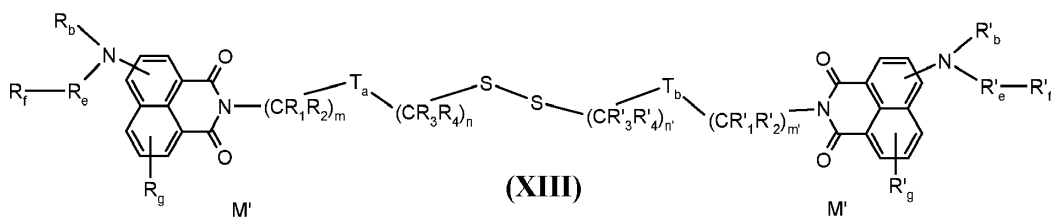
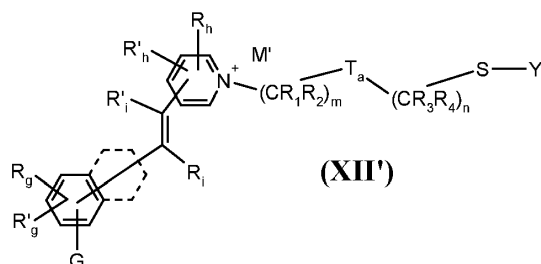
(XI)



(XI')



(XII)



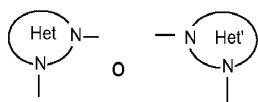
5

en las que las fórmulas (VIII) a (XIV) y (VIII') a (XIV'):

- **G** y **G'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo $-NR_cR_d$, $-NR'_cR'_d$ o alcoxi C_1-C_6 que está opcionalmente sustituido; en particular, **G** y **G'** representan un grupo $-NR_cR_d$ o $-NR'_cR'_d$, respectivamente;
 - **R_a** y **R'_a**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo arilalquilo (C_1-C_4) o un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o amino, alquil C_1-C_4 -amino o dialquil C_1-C_4 -amino, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo de 5 a 7 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; de manera preferente, **R_a** y **R'_a** representan un grupo alquilo C_1-C_3 opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo, o un grupo bencilo;
 - **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 C_1-C_6 que está opcionalmente sustituido; de manera preferente, **R_b** y **R'_b** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 o bencilo;
 - **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) o alcoxi C_1-C_6 o un grupo alquilo C_1-C_6 que está opcionalmente sustituido;
- o alternativamente dos radicales **R_c** y **R_d**, **R'_c** y **R'_d** adyacentes llevados por el mismo átomo de nitrógeno, forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;

20

- **R_e** y **R'_e**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena basada en hidrocarburo de alquilenilo C₁-C₆ o alquenileno C₂-C₆ opcionalmente insaturada, lineal o ramificada;
- 5 • **R_f** y **R'_f**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo dialquil (C₁-C₄)amino, (R'')(R''')N- o un grupo amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N⁺- en el que R'', R''' y R'''' que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo C₁-C₄ o alternativamente (R'')(R''')(R''''N⁺- representa un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido;
- 10 • **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, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilosulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con un grupo elegido de alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino y dialquil C₁-C₄-amino, o alternativamente dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- 15 • o alternativamente dos grupos **R_g** y **R'_g**; **R''_g** y **R'''_g**; **R_h** y **R'_h**; **R''_h** y **R'''_h** llevados por dos átomos de carbono adyacentes forman juntos un anillo de benzo o indeno, un grupo heterocicloalquilo condensado o heteroarilo condensado; estando el anillo de benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilosulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con: un grupo elegido de alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, o alternativamente dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- 20 • o alternativamente dos grupos **R_i** y **R'_g**; **R''_i** y **R'''_g**; **R'_i** y **R'_h**; y/o **R''_i** y **R''_h** forman juntos un (hetero)cicloalquilo condensado;
- 25 • o alternativamente cuando G representa -NR_cR'_d y G' representa -NR'_cR'_d, dos grupos **R_c** y **R'_g**; **R'_c** y **R''_g**; **R_d** y **R'_d**; **R''_d** y **R'''_g** forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆, de manera preferente un heterociclo de 5 a 7 miembros que contiene uno o dos heteroátomos elegidos de nitrógeno y oxígeno;
- 30 • **R_i**, **R'_i**, **R''_i** y **R'''_i**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄;
- 35 • **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 C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino o dialquil C₁-C₄-amino, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- 40 • **T_a** y **T_b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) tanto un enlace covalente δ, ii) como uno o más radicales o combinaciones los mismos elegidos de -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R°)-, -CO-, con R, R°, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄; o un arilalquilo (C₁-C₄), iii) o un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico;



- que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo opcionalmente;

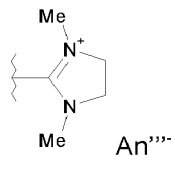


- representa un grupo arilo o heteroarilo condensado con el anillo de imidazolio o fenilo; o alternativamente está ausente del anillo de imidazolio o fenilo;

- 45 • m, m', n y n', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 6, ambos incluidos, con m+n y m'+n', que pueden ser idénticos o diferentes, representando un número entero entre 1 y 10, ambos incluidos;
- Y es como se define en la reivindicación 1 o 3; en particular, Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo protector elegido de:

- 50 ➤ alquil (C₁-C₄)carbonilo;

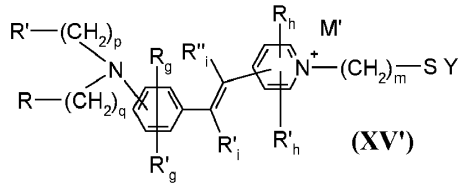
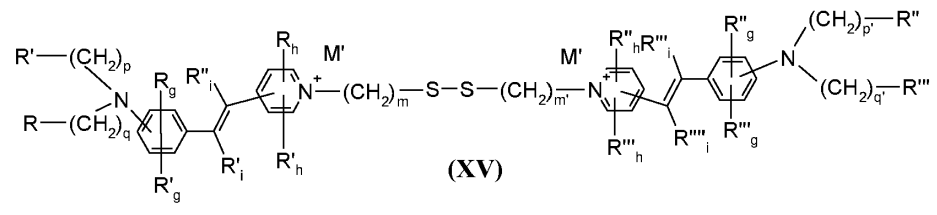
- arilcarbonilo;
- alcoxi (C₁-C₄)carbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxi (C₁-C₄)carbonilo;
- 5 ➤ (di)(alquil) (C₁-C₄)aminocarbonilo;
- (alquil) (C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
- arilo opcionalmente sustituido;
- un heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros;
- un heteroarilo monocíclico catiónico 5 o 6 miembros;
- 10 ➤ un heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros;
- heterociclo catiónico que tiene la siguiente fórmula:



- -C(NH₂)=N⁺H₂; An'''⁻; siendo An'''⁻ un contraión aniónico;
- -C(NH₂)=NH;
- 15 ➤ SO₃⁻, M⁺ con M⁺ representando un metal; y
- M' representando un contraión aniónico.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, 7 y 8, en la que el (los) tinte(s) de fórmula **(I)** son tintes elegidos de:

- los tintes de las fórmulas **(XIII)**, **(XIII')**, **(XIV)** y **(XIV')** como se define en la reivindicación precedente;
- 20 - los tintes de las fórmulas **(XV)** a **(XV')** a continuación:



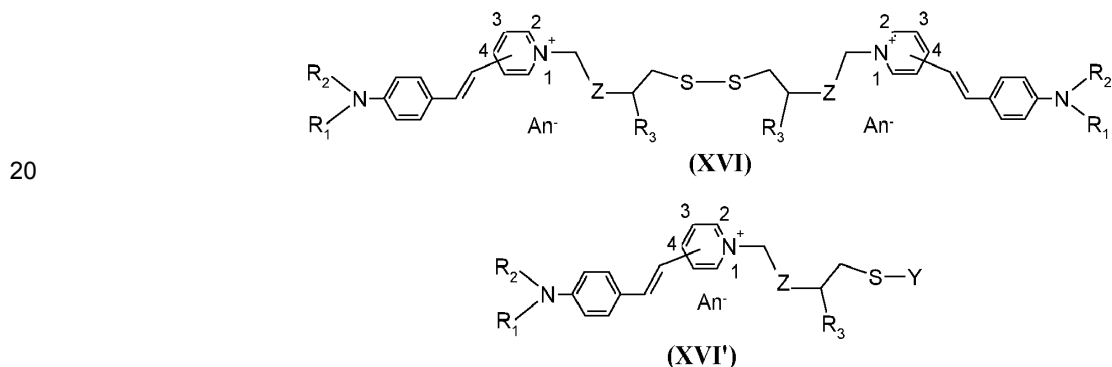
en cuyas fórmulas **(XV)** y **(XV')**:

- R y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, un grupo amino (NR_aR_b) o un grupo amonio (N⁺R_aR_bR_c), An⁻; con R_a, R_b y R_c, que pueden ser idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁₋₄), y An⁻ representando un contraión aniónico; o alternativamente dos grupos alquilo R_a y R_b del grupo amino o amonio forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
- R' y R'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo como se define para R y R''', respectivamente;

- 5
- **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 o de halógeno, un grupo amino, (di)alquil (C₁-C₄)amino, ciano, carboxilo, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄), alquil (C₁-C₄)carbonilo, alquil (C₁-C₄)carbonilamino, acilamino, carbamoilo o alquil (C₁-C₄)sulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C₁-C₁₆) opcionalmente sustituido con un grupo elegido de alcoxi (C₁-C₁₂), hidroxilo, ciano, carboxilo, amino y (di)alquil (C₁-C₄)amino, o alternativamente los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;
 - 10 ➤ **R'_i, R''_i, R'''_i y R''''_i**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁₋₄);
 - **m y m'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 10, ambos incluidos;
 - **p, p', q y q'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 6, ambos incluidos;
 - 15 ➤ **M'** representando un contraión aniónico; y
 - **Y** es como se define en la reivindicación precedente;

siendo entendido que cuando el compuesto de fórmula (XV) o (XV') contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que dan la neutralidad eléctrica de la fórmula (XV) o (XV');

- y los tintes de fórmula (XVI) o (XVI') a continuación:

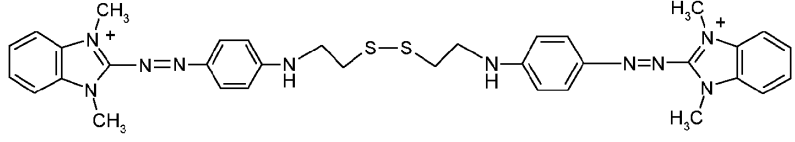
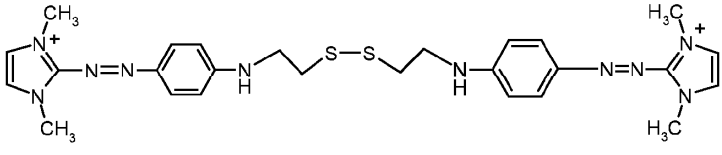
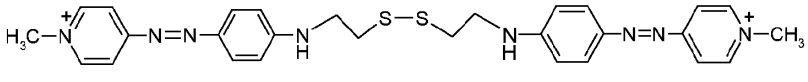
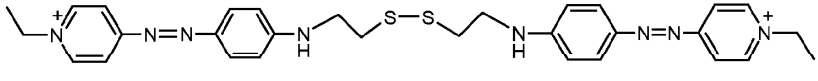
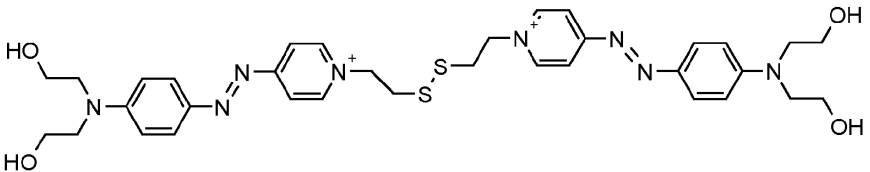


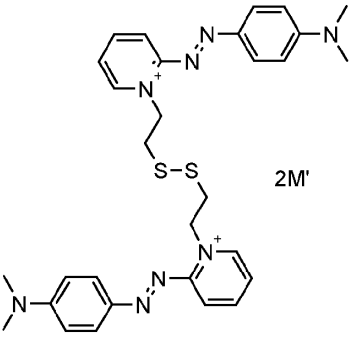
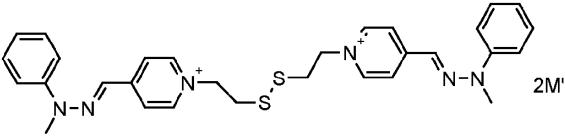
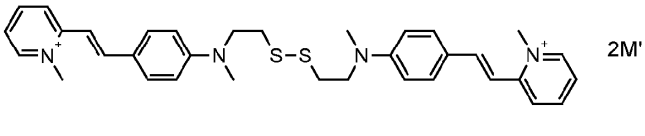
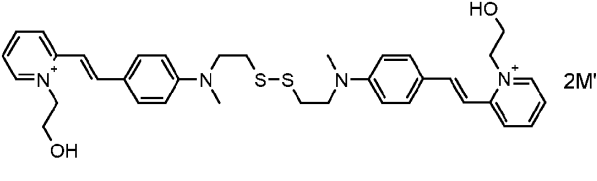
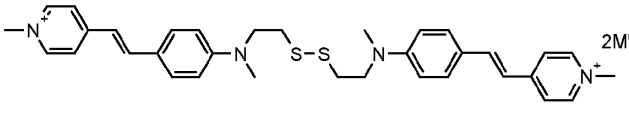
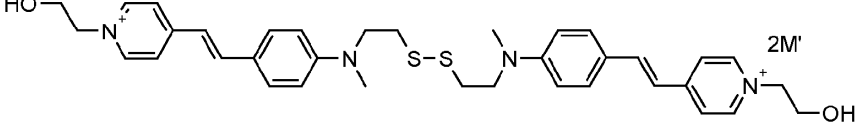
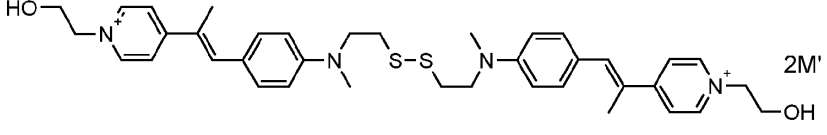
en cuya fórmula (XVI) o (XVI'):

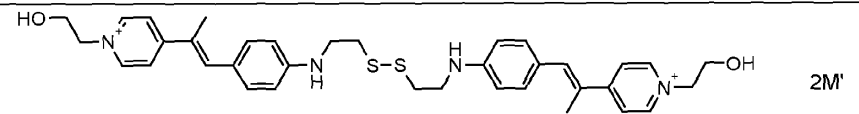
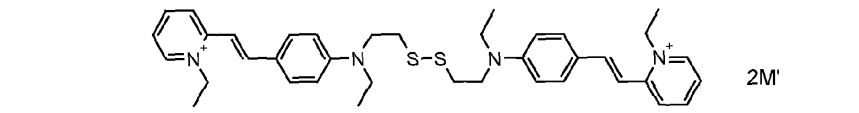
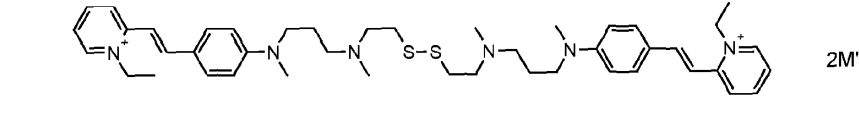
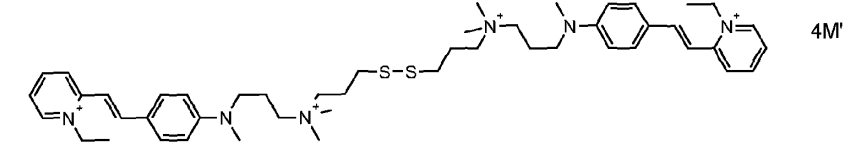
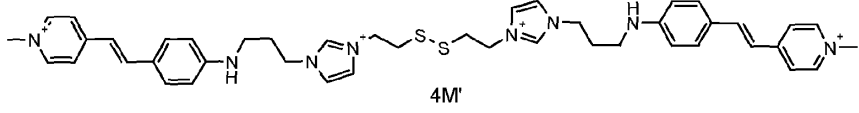
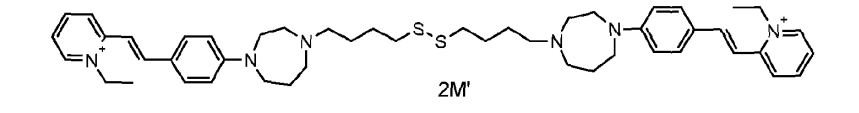
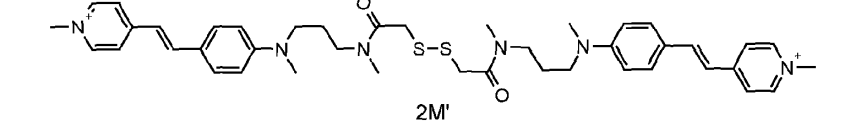
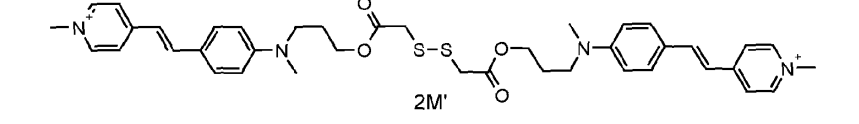
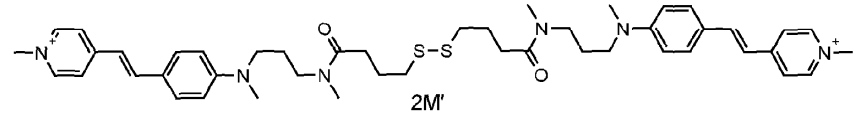
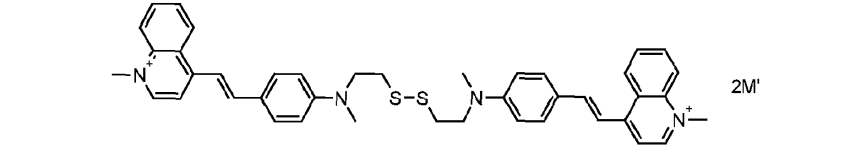
- 25
- **R₁** representa un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más grupos hidroxilo o -C(O)OR' con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o alternativamente un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraión aniónico An⁻ está ausente;
 - **R₂** representa un grupo alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
 - o alternativamente los grupos R₁ y R₂ forman, junto con el átomo de nitrógeno que los lleva, un radical heterocíclico saturado sustituido con al menos un grupo hidroxilo, (poli)hidroxialquilo (C₁-C₄) y/o -C(O)OR' con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraión aniónico An⁻ está ausente;
 - 30 • **R₃** representa un átomo de hidrógeno o un grupo -C(O)OR'' con R'' representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo alquilo C₁-C₆ o alternativamente R₃ representa un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraión aniónico An⁻ está ausente;
 - 35 • **Z** representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, o un grupo alquileo C₁-C₁₀ divalente interrumpido con un grupo amido -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)- tal como -(CH₂)_n-C(O)-N(R)-(CH₂)_p-, -(CH₂)_n-N(R)-C(O)-(CH₂)_p-, con n' representando un número entero entre 0 y 3, ambos incluidos; de manera preferente, n' es igual a 0, 2, 3; p representando un número entero entre 0 y 4, ambos incluidos, n'' representando un número entero entre 0 y 3, ambos incluidos y especialmente n''=n'''=p=0 y R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;
 - 40 • **An⁻** representa un contraión aniónico;
 - **Y** es como se define en la reivindicación precedente;

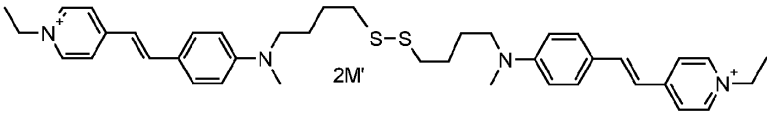
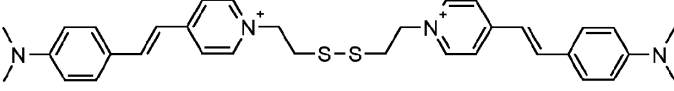
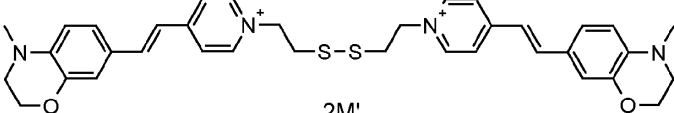
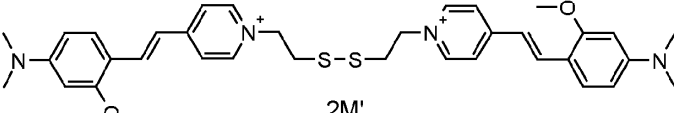
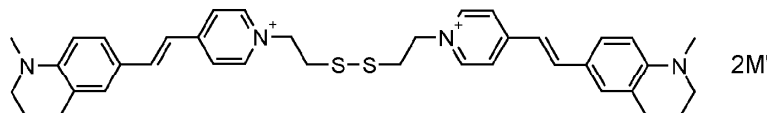
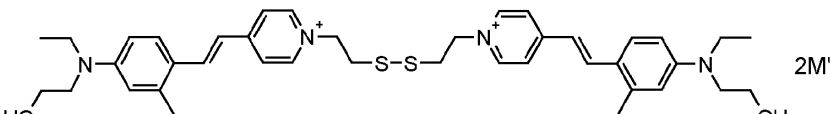
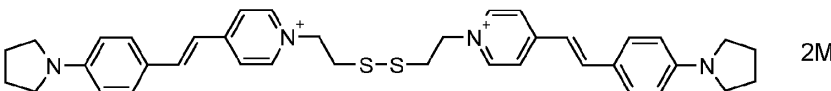
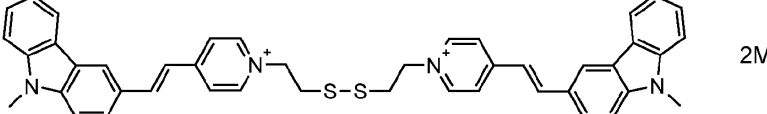
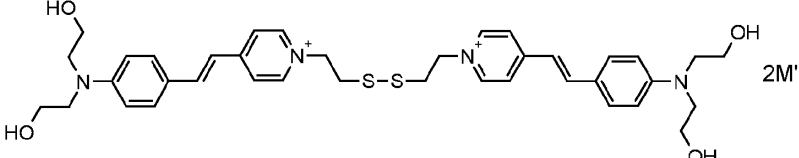
siendo entendido que cuando el compuesto de fórmula (XVI) o (XVI') contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que dan la neutralidad eléctrica de la fórmula (XVI) o (XVI').

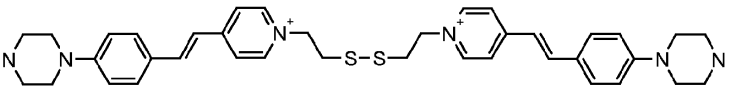
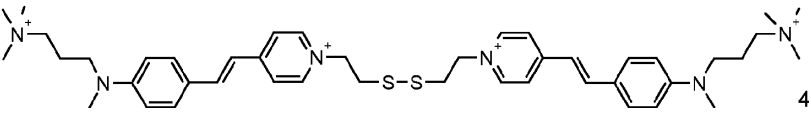
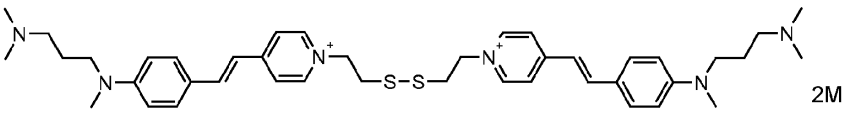
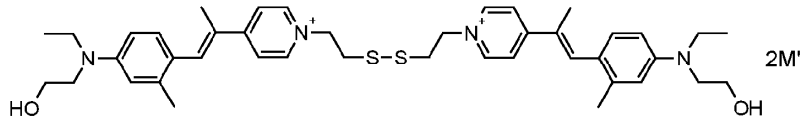
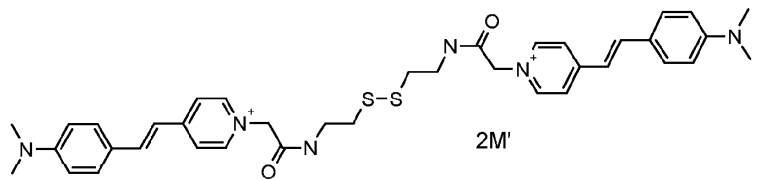
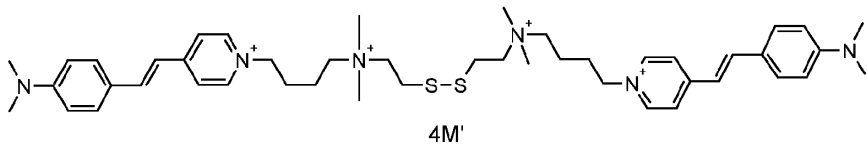
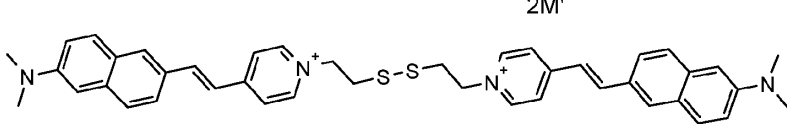
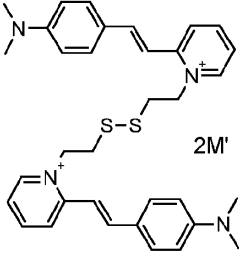
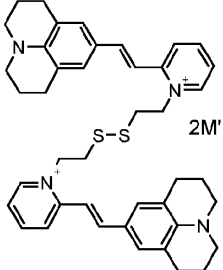
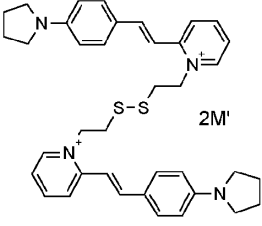
11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) tinte(s) de fórmula (I) son aquellos que tienen las siguientes estructuras químicas:

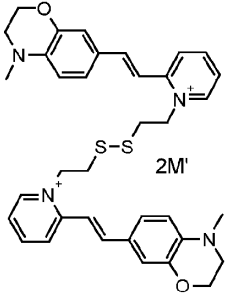
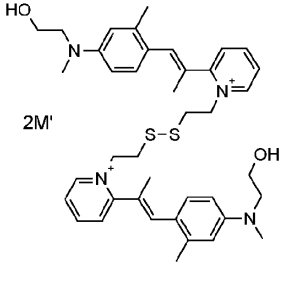
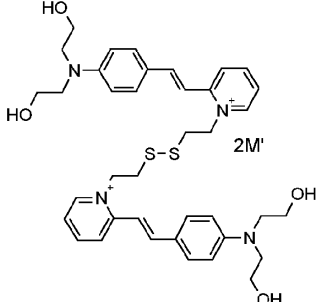
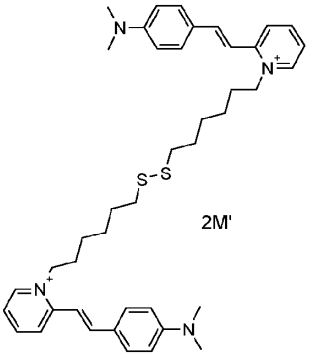
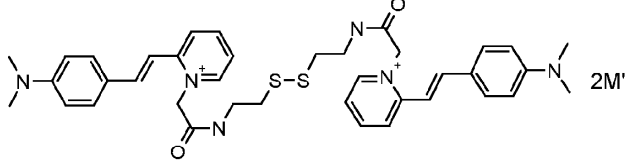
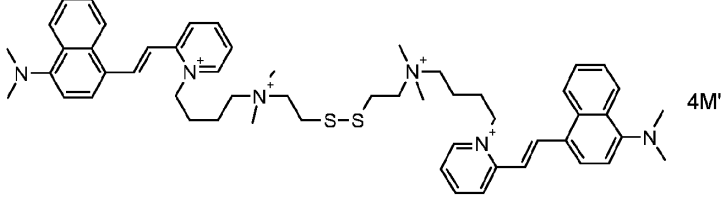
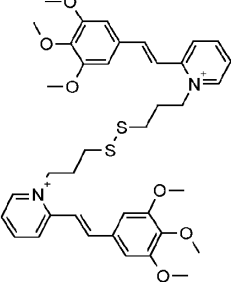
| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>1</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>2</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>3</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>4</u> |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> | <u>5</u> |

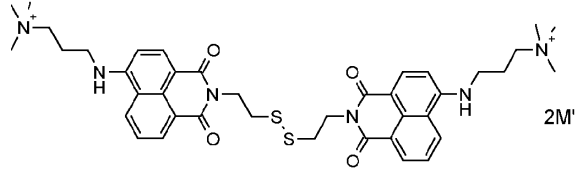
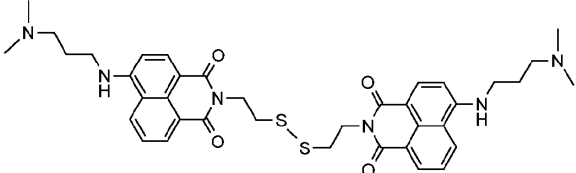
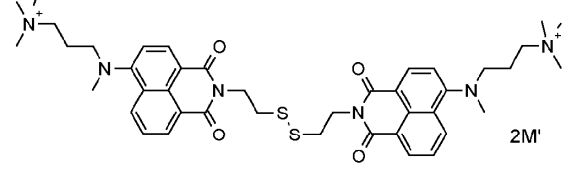
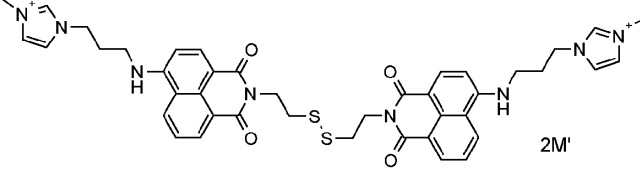
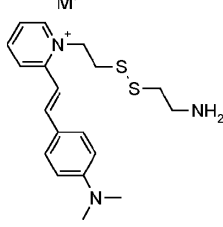
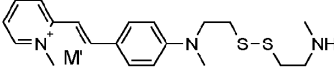
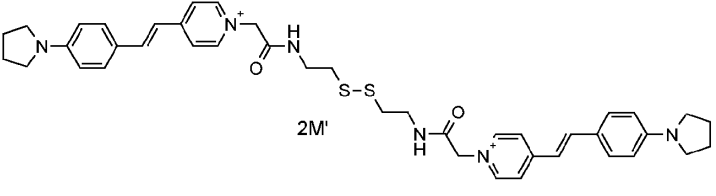
| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>6</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>7</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>8</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>9</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>10</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>11</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>12</u> |

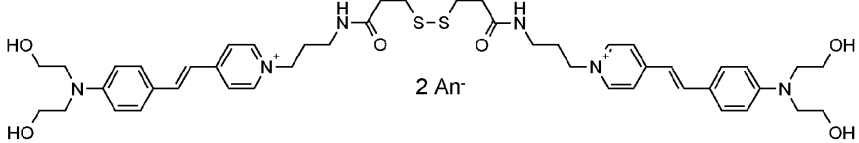
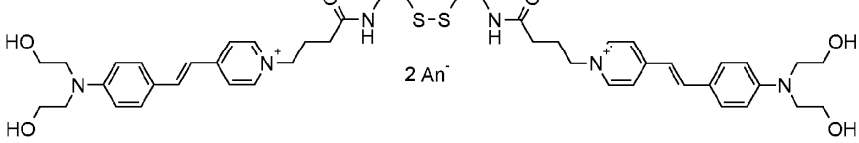
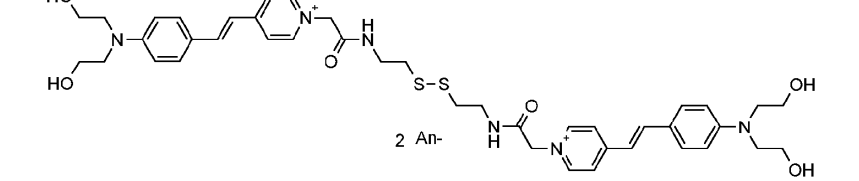
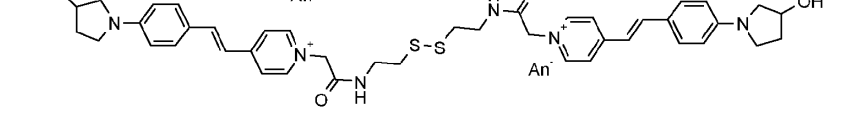
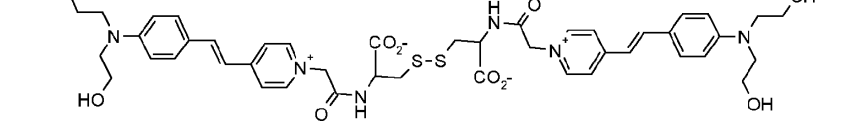
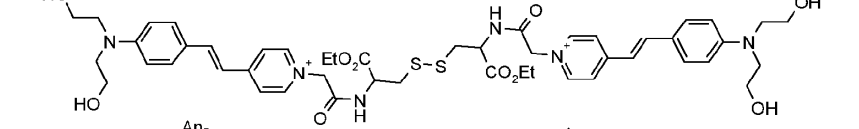
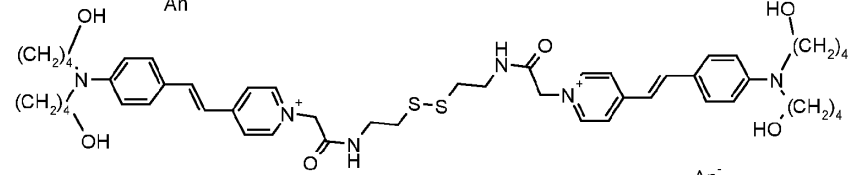
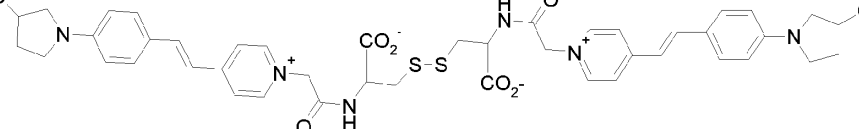
| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|  <p>2M'</p> | <u>13</u> |
|  <p>2M'</p> | <u>14</u> |
|  <p>2M'</p> | <u>15</u> |
|  <p>4M'</p> | <u>16</u> |
|  <p>4M'</p> | <u>17</u> |
|  <p>2M'</p> | <u>18</u> |
|  <p>2M'</p> | <u>19</u> |
|  <p>2M'</p> | <u>20</u> |
|  <p>2M'</p> | <u>21</u> |
|  <p>2M'</p> | <u>22</u> |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>23</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>24</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>25</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>26</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>27</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>28</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>29</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>30</u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u>31</u> |

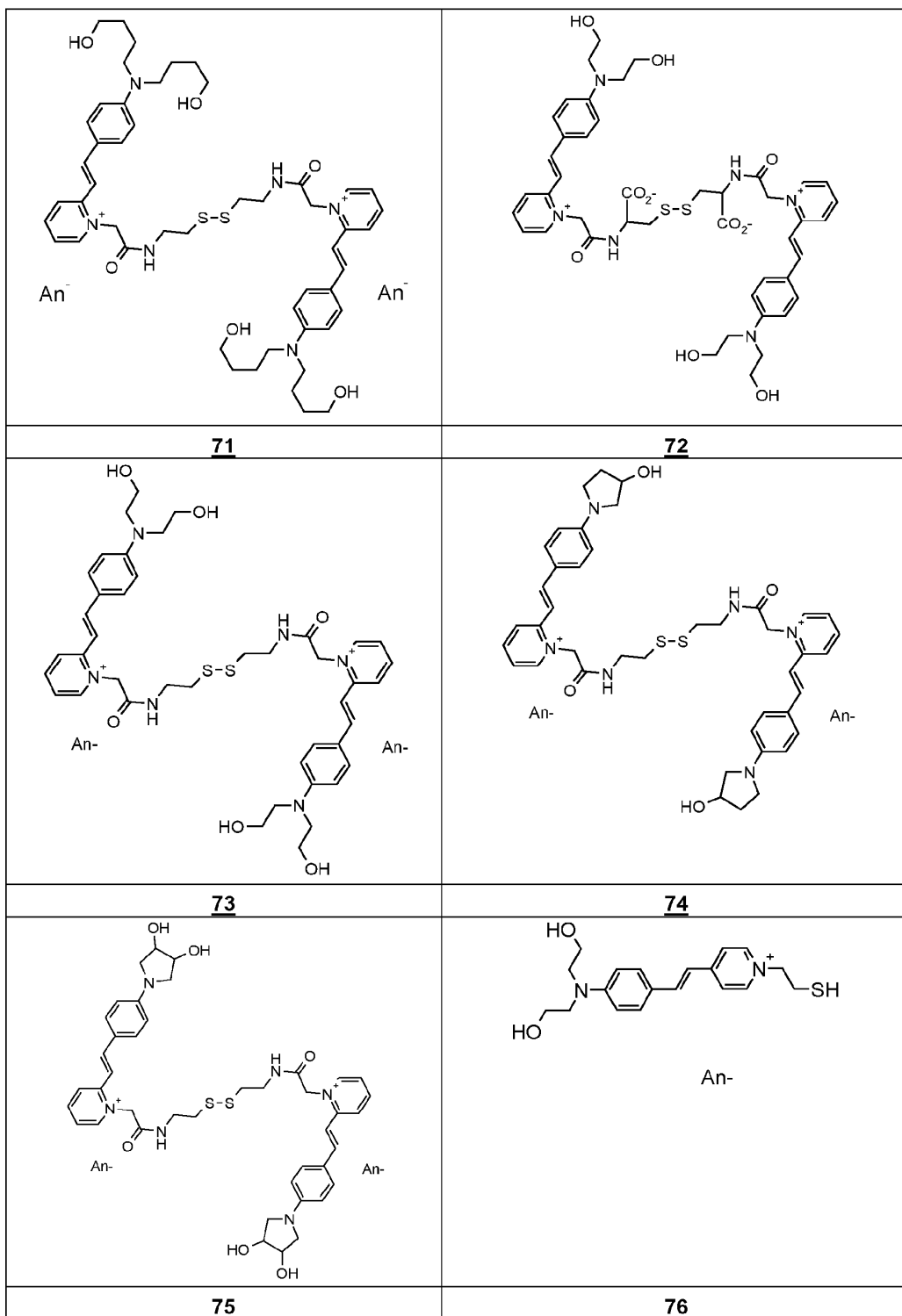
| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>2M'</p> | <p><u>32</u></p> | |
|  <p>4M'</p> | <p><u>33</u></p> | |
|  <p>2M'</p> | <p><u>34</u></p> | |
|  <p>2M'</p> | <p><u>35</u></p> | |
|  <p>2M'</p> | <p><u>36</u></p> | |
|  <p>4M'</p> | <p><u>37</u></p> | |
|  <p>2M'</p> | <p><u>38</u></p> | |
|  <p>2M'</p> |  <p>2M'</p> |  <p>2M'</p> |
| <p><u>39</u></p> | <p><u>40</u></p> | <p><u>41</u></p> |

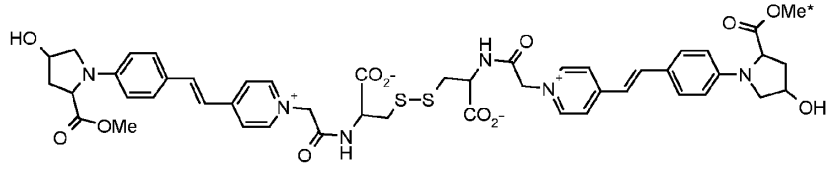
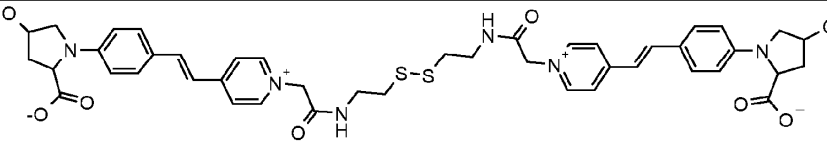
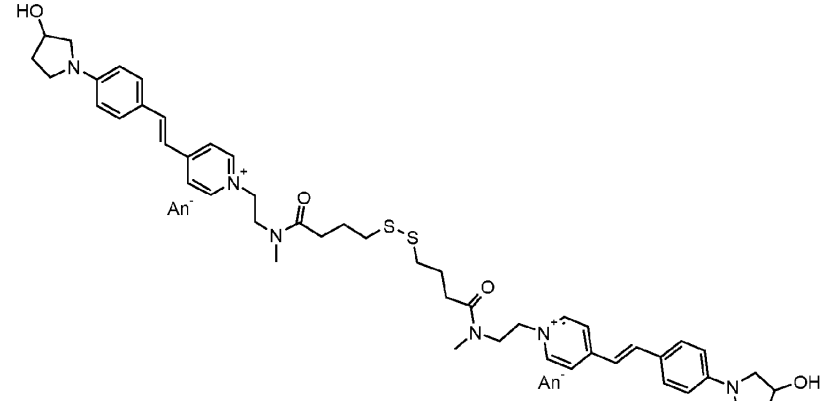
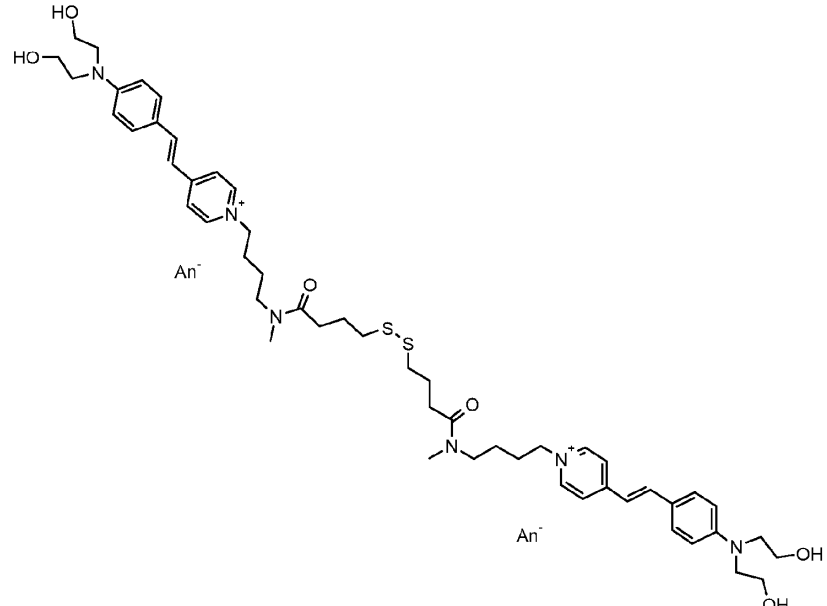
| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>2M'</p> |  <p>2M'</p> |  <p>2M'</p> |
|  <p>2M'</p> | | <p>45</p> |
|  <p>2M'</p> | | <p>46</p> |
|  <p>4M'</p> | | <p>47</p> |
|  | | <p>48</p> |

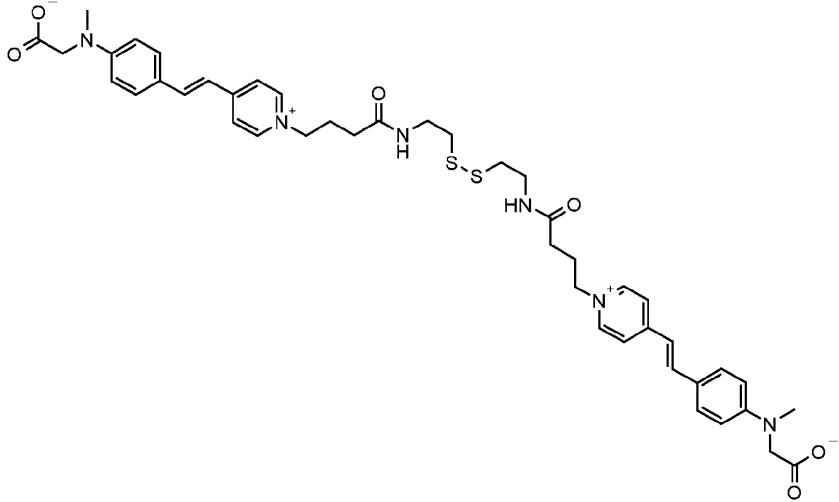
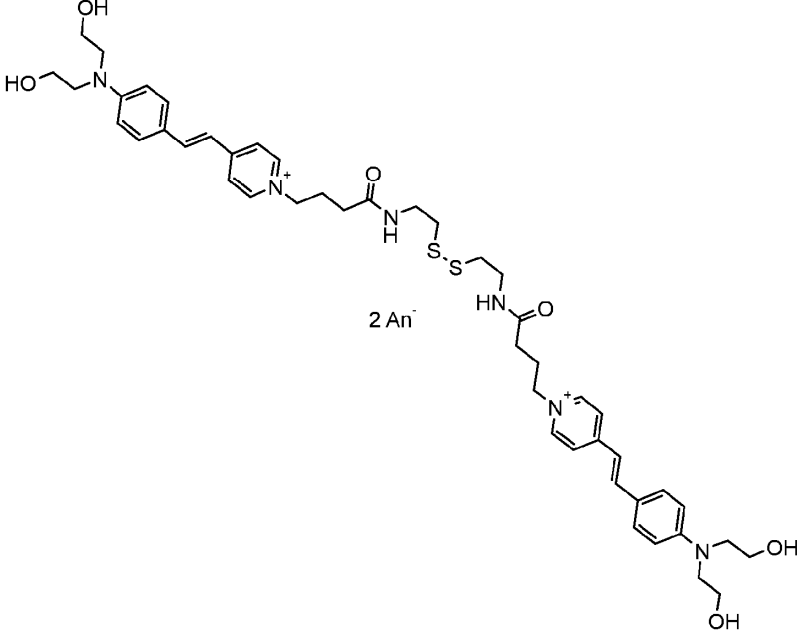
| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
|  | <u>49</u> |
|  | <u>49a</u> |
|  | <u>50</u> |
|  | <u>51</u> |
|  | <u>52</u> |
|  | <u>53</u> |
|  | <u>54</u> |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|  <p>2 An⁺</p> | <u>55</u> |
|  <p>2 An⁺</p> | <u>56</u> |
|  <p>2 An⁺</p> | <u>57</u> |
|  <p>An⁺</p> <p>An⁺</p> | <u>58</u> |
|  | <u>59</u> |
|  <p>An⁺</p> <p>An⁺</p> | <u>60</u> |
|  <p>An⁺</p> <p>An⁺</p> | <u>61</u> |
|  <p>An⁺</p> <p>An⁺</p> | <u>62</u> |

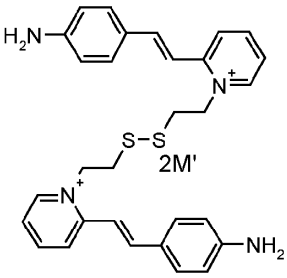
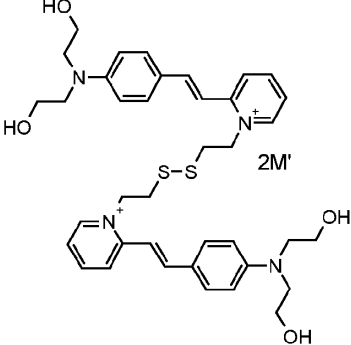
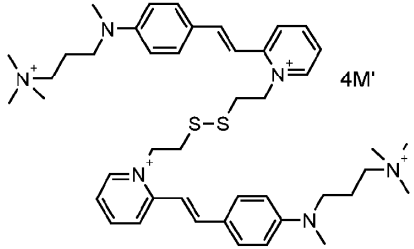
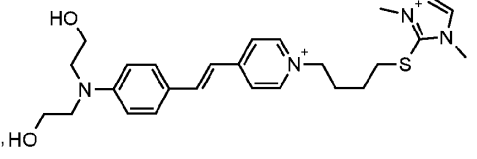
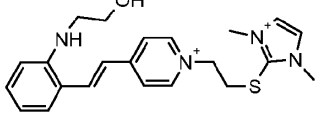
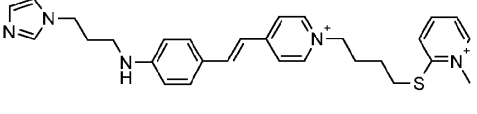
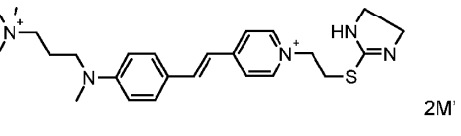
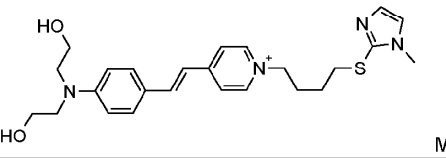
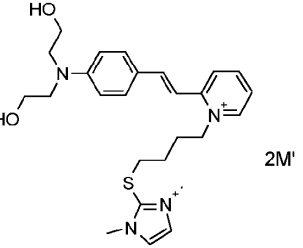
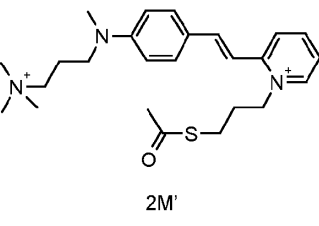
| | |
|--|------------------|
| | <u>63</u> |
| | <u>64</u> |
| | <u>65</u> |
| | <u>66</u> |
| | <u>67</u> |
| | <u>68</u> |
| | <u>69</u> |
| | <u>70</u> |

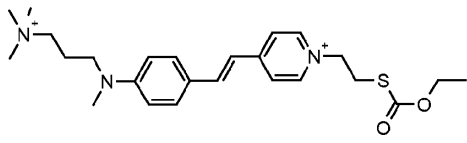
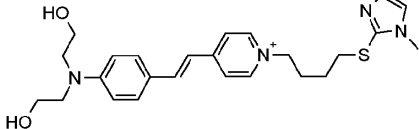
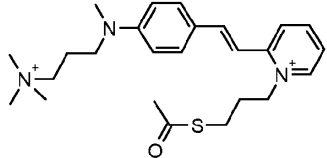
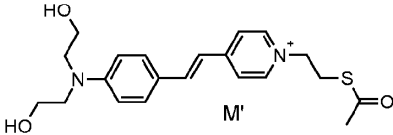
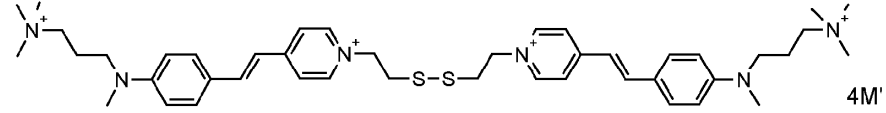
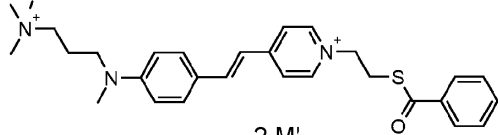
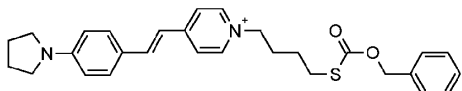
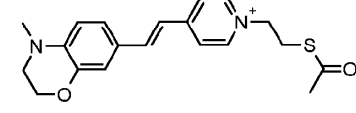
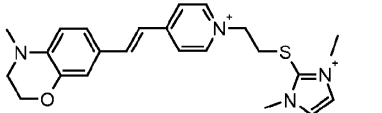
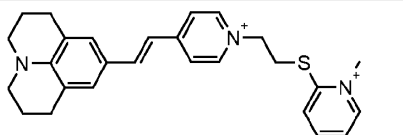


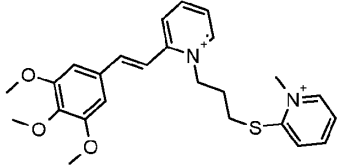
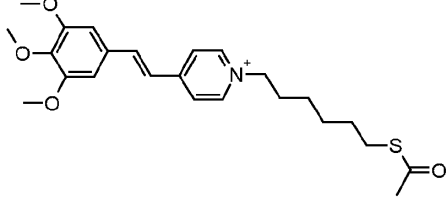
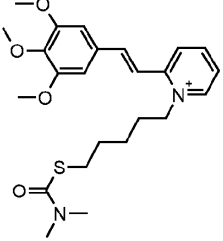
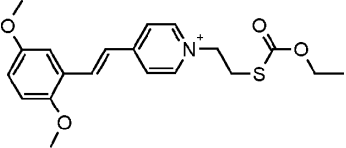
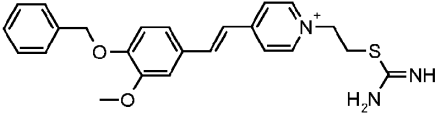
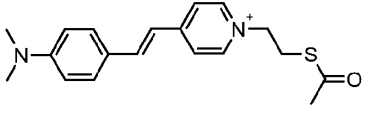
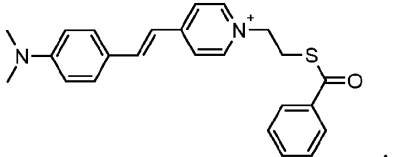
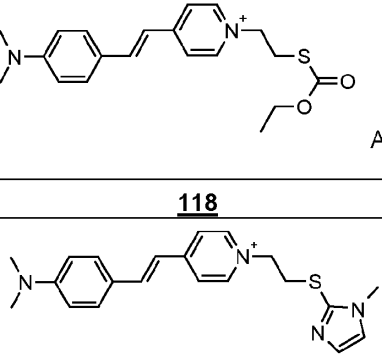
| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|  <p>Me* representa un metal alcalino o 1/2 metal alcalinotérreo; o un metilo</p> | <p>77</p> |
|  | <p>78</p> |
|  | <p>79</p> |
|  | <p>80</p> |

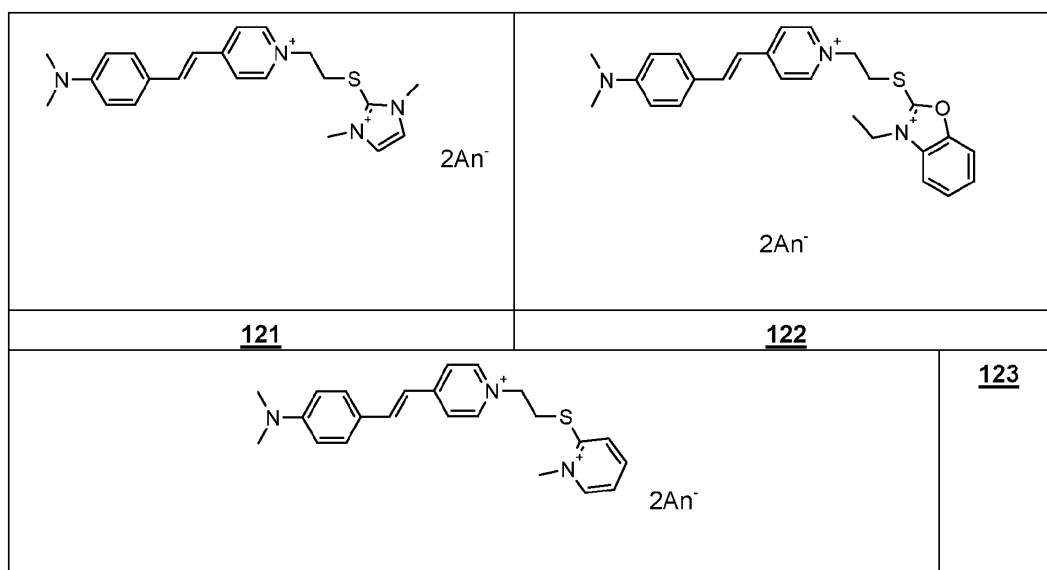
| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|  | 81 |
|  | 82 |

| | |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| | <p style="text-align: center;">2 An⁻</p> |
| 83 | 84 |
| <p style="text-align: right;">2M'</p> | 85 |
| <p style="text-align: right;">2M'</p> | 86 |
| <p style="text-align: right;">2M'</p> | 87 |
| <p style="text-align: right;">4M'</p> | <p style="text-align: right;">2M'</p> |
| 88 | 89 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p style="text-align: center;">90</p> |  <p style="text-align: center;">91</p> |
|  <p style="text-align: center;">92</p> |  <p style="text-align: center;">93</p> |
|  <p style="text-align: center;">94</p> |  <p style="text-align: center;">95</p> |
|  <p style="text-align: center;">96</p> |  <p style="text-align: center;">97</p> |
|  <p style="text-align: center;">98</p> |  <p style="text-align: center;">99</p> |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>2M'</p> |  <p>M'</p> |
| <p style="text-align: center;">100</p>  <p>2M'</p> | <p style="text-align: center;">101</p>  <p>M'</p> |
| <p style="text-align: center;">102</p> | <p style="text-align: center;">102</p> |
|  <p>4M'</p> | <p style="text-align: center;">103</p> |
|  <p>2 M'</p> | <p style="text-align: center;">104</p> |
| <p style="text-align: center;">M'</p>  <p style="text-align: center;">105</p> |  <p>M'</p> <p style="text-align: center;">106</p> |
|  <p>M'</p> <p style="text-align: center;">107</p> |  <p>2M'</p> <p style="text-align: center;">108</p> |
| <p style="text-align: center;">109</p> | <p style="text-align: center;">110</p> |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p style="text-align: right;">2An^-</p> |  <p style="text-align: right;">An^-</p> |
| 111 | 112 |
|  <p style="text-align: right;">An^-</p> |  <p style="text-align: right;">An^-</p> |
| 113 | 114 |
|  <p style="text-align: right;">An^-</p> |  <p style="text-align: right;">An^-</p> |
| 115 | 116 |
|  <p style="text-align: right;">An^-</p> |  <p style="text-align: right;">An^-</p> |
| 117 | 118 |
| 119 | 120 |



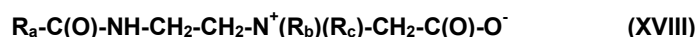
con An⁻ y M⁺, que pueden ser idénticos o diferentes, de manera preferente idénticos, representando contraiones aniónicos; en particular, el contraión aniónico se elige de iones de haluro tales como cloruro, sulfatos de alquilo tales como sulfato de metilo, mesilato y 1/2 SO₄²⁻; de manera preferente los tintes **44, 49, 49a** y **55**.

5 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que *ii*) el (los) tensioactivo(s) no iónico(s) se eligen de:

- alcoholes grasos;
- α-dioles;
- 10 - alquilfenoles, estando estos tres tipos de compuesto polietoxilados, polipropoxilados y/o poliglicerolados, y que contienen una cadena grasa que comprende particularmente de 8 a 22 átomos de carbono, oscilando el número de grupos de óxido de etileno o óxido de propileno posiblemente especialmente de 2 a 50, y estando el número de grupos glicerol particularmente inclusivamente entre 2 y 30;
- copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, condensados de óxido de etileno y óxido de propileno en alcoholes grasos;
- 15 - amidas grasas polietoxiladas que contienen preferentemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno;
- amidas grasas poligliceroladas que comprenden en promedio 1 a 5 y en particular 1,5 a 4 grupos glicerol;
- ésteres oxietilenados de ácidos grasos de sorbitano que contiene de 2 a 30 moles de óxido de etileno;
- ésteres de ácidos grasos de sacarosa;
- ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol;
- 20 - alquilpoliglucósidos;
- derivados de N-alquilglucamina, óxidos de amina tales como óxidos de alquil (C₁₀-C₁₄)amina u óxido de N-acilaminopropilmorfolina.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que *ii*) el (los) tensioactivo(s) no iónico(s) se eligen de alcoholes grasos (poli)etoxilados; alcoholes grasos glicerolados; alquilpoliglucósidos.

25 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que *iii*) el (los) tensioactivo(s) anfótero(s) se eligen de (alquil C₈-C₂₀)betaínas, (alquil C₈-C₂₀)amido(alquil C₂-C₈)betaínas y los productos que tienen las estructuras respectivas **(XVIII)** y **(XIX)** a continuación:

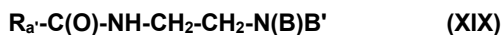


en cuya fórmula **(XVIII)**:

- 30 • R_a representa un grupo alquilo C₁₀-C₃₀ o alqueno derivado de un ácido R_a-C(O)-OH preferentemente presente en aceite de coco hidrolizado, o un grupo heptilo, nonilo o undecilo;

- R_b representa un grupo β -hidroxietilo; y
- R_c representa un grupo carboximetilo;

y



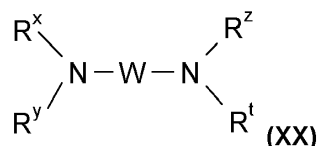
5 en cuya fórmula (XIX):

- B representa $-CH_2CH_2OX'$;
- B' representa $-(CH_2)_z-Y'$, con $z = 1$ o 2 ;
- X' representa el grupo $-CH_2-C(O)-OH$, $-CH_2-C(O)-OZ'$, $-CH_2CH_2-C(O)-OH$, $-CH_2-CH_2-C(O)-OZ'$, o un átomo de hidrógeno;
- Y' representa $-C(O)-OH$, $-C(O)-OZ'$ o el grupo $-CH_2-CH(OH)-SO_3H$ o $-CH_2-CH(OH)-SO_3Z'$;
- Z' representa un ión derivado de un metal alcalino o alcalinotérreo, tal como sodio, potasio o magnesio; un ión amonio; o un ión derivado de una amina orgánica y en particular de un aminoalcohol, tal como mono-, di- y trietanolamina, mono-, di- o trisopropanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol y tris(hidroximetil)aminometano.
- R_a representa un grupo alquilo $C_{10}-C_{30}$ o alqueno de un ácido $R_aC(O)-OH$ preferentemente presente en aceite de coco o en aceite de linaza hidrolizado, un grupo alquilo, especialmente de C_{17} y su isoforma, o un grupo C_{17} insaturado

y mezclas de los mismos.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que *iii*) el (los) tensioactivo(s) anfótero(s) se eligen de cocoilamidopropilbetaína y cocoilbetaína y el glicinato de N-cocoilamidocarboximetilo de un metal alcalino.

16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que *iv*) el (los) agente(s) alcalino(s) se eligen de amoníaco acuoso, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos tales como carbonatos de sodio o potasio y bicarbonatos de sodio o potasio, hidróxidos de sodio o potasio, o mezclas de los mismos, alcanolaminas, etilendiaminas oxietilenadas y/u oxipropilenadas, aminoácidos y los compuestos de la fórmula (XX) a continuación:



en cuya fórmula (XX):

- W es un radical alqueno C_1-C_6 divalente opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_6 , y/u opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos tales como oxígeno o NR^u ;
- R^x , R^y , R^z , R^t y R^u , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un alquilo C_1-C_6 , hidroxialquilo C_1-C_6 o radical aminoalquilo C_1-C_6 ;

preferentemente, el (los) agente(s) alcalino(s) se eligen de alcanolaminas tales como monoetanolamina.

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que *v*) el (los) agente(s) reductor(es) se eligen de ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, ácido 2,3-dimercaptosuccínico, cisteína, N-glicil-L-cisteína, L-cisteinilglicina y también ésteres y sales de los mismos, tioglicerol, cisteamina y derivados de acilo C_1-C_4 de la misma, N-mesilcisteamina, N-acetilcisteína, N-mercaptoalquilamidas de azúcares tales como N-(mercapto-2-etil)gluconamida, panteteína, N-(mercaptoalquil)- ω -hidroxialquilamidas, N-mono- o N,N-dialquilmercapto-4-butiramidas, aminomeraptoalquilamidas, ácidos N-(mercaptoalquil)succinámicos y N-(mercaptoalquil)succinimidas, alquilaminomeraptoalquilamidas, la mezcla azeotrópica de tioglicolato de 2-hidroxiopropilo y de tioglicolato de (2-hidroxi-1-metil)etilo, meraptoalquilaminoamidas, y N-mercaptoalquilalcanodiamidas, y preferentemente de ácido tioglicólico y cisteína, o sales de los mismos.

18. Proceso para teñir fibras de queratina, especialmente fibras de queratina oscuras, que comprende la etapa de aplicar a las fibras de queratina:

- i) al menos un tinte directo que lleva una función disulfuro, tiol o tiol protegido como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
- ii) al menos un tensioactivo no iónico como se define en la reivindicación 1, 12 o 13;
- iii) al menos un tensioactivo anfótero como se define en la reivindicación 1, 14 o 15;
- 5 iv) al menos un agente alcalino como se define en la reivindicación 1 o 16; y
- v) al menos un agente reductor como se define en la reivindicación 1 o 17; y
- vi) opcionalmente al menos un agente de oxidación química; y
- vii) opcionalmente al menos un polímero espesante orgánico;

siendo los componentes *i)* a *vii)* posiblemente aplicados tanto juntos sobre dichas fibras como por separado.

10 19. Proceso según la reivindicación precedente, aplicando a dichas fibras una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

15 20. Proceso según la reivindicación 19, aplicando a las fibras de queratina una composición reductora que comprende los componentes *iv)* a *v)* como se define en las reivindicaciones 1, 16 y 17, seguido de la aplicación de una composición de tinte que comprende los componentes *i)* a *iii)* como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 y opcionalmente *vii)* al menos un polímero espesante orgánico.

20 21. Proceso para el aclaramiento de fibras de queratina oscuras, en particular con una profundidad del tono inferior o igual a 6 y en particular inferior o igual a 4, según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, que comprende la etapa de aplicar a las fibras de queratina, en el que el (los) componente(s) *i)* son de las fórmulas (XIII), (XIII'), (XIV), (XIV'), (XVa), (XV'a), (XV) a (XV'), (XVI), (XVI'), (XVIa) y (XVI'a) como se define en las reivindicaciones 9 o 10 y 11, y en particular los tintes fluorescentes *i)* se eligen de los compuestos 44, 49, 49a y 55 como se define en la reivindicación 11.

22. Dispositivo de teñido multi-compartimento o "kit" en el que:

- el primer compartimento contiene una composición de tinte que comprende la composición que contiene el componente *i)* como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
- 25 - el segundo compartimento contiene un agente reductor *v)* como se define en la reivindicación 1 o 17; y opcionalmente el dispositivo comprende un tercer compartimento;
- comprendiendo el tercer compartimento *vi)* al menos un agente de oxidación química;

siendo entendido que los componentes *ii)* a *iv)* y opcionalmente *vii)* como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 12 a 16 se dividen entre los dos primeros compartimentos.