

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 616**

51 Int. Cl.:

<b>A61K 8/41</b>	(2006.01) <b>C09B 29/08</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/46</b>	(2006.01) <b>C09B 29/09</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/49</b>	(2006.01) <b>C09B 49/00</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/60</b>	(2006.01) <b>C09B 29/01</b>	(2006.01)
<b>A61Q 5/10</b>	(2006.01) <b>C09B 29/036</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/73</b>	(2006.01) <b>C09B 29/095</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/22</b>	(2006.01) <b>C09B 57/08</b>	(2006.01)
<b>C09B 23/10</b>	(2006.01)	
<b>C09B 23/14</b>	(2006.01)	
<b>C09B 29/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2012 PCT/EP2012/052746**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12113720**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2012 E 12711117 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2677996**

54 Título: **Composición para teñir fibras queratinosas que comprende un tinte directo que tiene un grupo funcional disulfuro/tiol, un polímero espesante, un alcohol graso etoxilado y/o un tensioactivo no iónico, un agente alcalino y un agente reductor**

30 Prioridad:

**25.02.2011 FR 1151554**  
**25.02.2011 FR 1151553**  
**03.03.2011 US 201161448759 P**  
**03.03.2011 US 201161448755 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.03.2018**

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 2 657 616 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 queratinosas que comprende un tinte directo que tiene un grupo funcional disulfuro/tiol, un polímero espesante, un alcohol graso etoxilado y/o un tensioactivo no iónico, un agente alcalino y un agente reductor

5 Una materia de la invención es un método para teñir y/o aclarar fibras queratinosas partiendo de tintes directos.

Es una práctica conocida teñir fibras queratinosas mediante teñido directo o teñido semipermanente. El teñido directo o el teñido semipermanente consiste en introducir color a través de una molécula coloreada que se adsorbe sobre la superficie del pelo o que penetra en el pelo. Así, el método usado convencionalmente en el teñido directo  
10 consiste en aplicar, a las fibras queratinosas, tintes directos que son moléculas coloreadas o colorantes que tienen afinidad para las fibras, en dejar las fibras en contacto con las moléculas colorantes y a continuación en enjuagar opcionalmente las fibras. Generalmente, esta técnica conduce a coloraciones cromáticas.

15 Se ha efectuado investigación científica durante varios años para modificar el color de las sustancias queratinosas, especialmente fibras queratinosas, y en particular para ocultar fibras blancas, para modificar el color de las fibras permanentemente o temporalmente y para satisfacer nuevos deseos y necesidades en cuanto a los colores y la durabilidad.

20 Se da una descripción, en las Solicitudes EP 1 647 580, WO 2005/097051, EP 2 004 759, EP 2 075 289, WO 2007/110541, WO 2007/110540, WO 2007/110539, WO 2007/110538, WO 2007/110537, WO 2007/110536, WO 2007/110535, WO 2007/110534, WO 2007/110533, WO 2007/110532, WO 2007/110531, EP 2 070 988, WO 2009/040354 y WO 2009/034059, de tintes directos que tienen un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido que hace posible colorear el pelo. Los colores obtenidos no son suficientemente satisfactorios, en particular en cuanto a la intensidad de la coloración, la selectividad del color entre la raíz y la punta y la cromaticidad del color. Por otra  
25 parte, el documento WO 2009/109457 divulga una composición para teñir fibras de queratina que comprende al menos un tinte de tiol protegido, tiol o disulfuro y al menos un derivado de silicona con funcionalidad tiol y el documento FR 921 380 divulga tintes piridocicloalquílicos de tiol protegido, tiol o disulfuro para aclarar fibras de queratina oscuras.

30 El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas para teñir pelo, siendo este el caso incluso sin el uso de un agente oxidante químico, que hace posible obtener coloraciones mejoradas, en particular en cuanto a la persistencia con respecto a agentes externos, homogeneidad en la coloración (baja selectividad entre la raíz y la punta de las fibras queratinosas), intensidad y/o que no afectan perjudicialmente a las propiedades cosméticas de las fibras queratinosas.

35 Este objetivo se consigue con la presente invención, una primera materia de la cual es una composición cosmética que comprende:

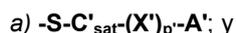
*j*) al menos un tinte directo que tiene un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I):



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

fórmula (I) en la que:

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



45 b)  $\mathbf{-Y}$ ;

- **A** y **A'**, que son idénticos o diferentes, representan un radical que comprende al menos un cromóforo catiónico cuaternizado o al menos un cromóforo que soporta un grupo catiónico cuaternizado o cuaternizable;
- **Y** representa i) un átomo de hidrógeno o ii) un grupo protector para el grupo funcional tiol;

- **X y X'**, que son idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> divalente saturada o insaturada y lineal o ramificada que está opcionalmente interrumpida y/o opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos por uno o más grupos divalentes o sus combinaciones elegidos de:
  - -N(R)-, -N<sup>+</sup>(R)(R)-, -O-, -S-, -CO- o -SO<sub>2</sub>- con R, que son idénticos o diferentes, elegidos de un hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical hidroxialquilo o un radical aminoalquilo;
  - un radical (hetero)cíclico condensado o no condensado, saturado o insaturado y aromático o no aromático que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos idénticos o diferentes y que está opcionalmente sustituido;
- **p y p'**, que son idénticos o diferentes, tienen el valor 0 o 1;
- **C<sub>sat</sub> y C'<sub>sat</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan una cadena alquilénica C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificada o cíclica que está opcionalmente sustituida;

**ii)** al menos un polímero orgánico espesante;

**iii)** al menos un alcohol graso (poli)etoxilado y/o al menos un tensioactivo no iónico preferiblemente distinto del alcohol o los alcoholes (poli)etoxilados;

**iv)** al menos un agente alcalino, que comprende preferiblemente al menos un grupo amino; y

**v)** al menos un agente reductor.

Otra materia de la invención es un método para teñir y/o aclarar fibras queratinosas, en particular fibras queratinosas oscuras, al aplicar, a dichas fibras, los ingredientes **i)** a **v)** según se definen anteriormente, aplicándose dichos ingredientes conjuntamente o separadamente.

Otra materia de la invención es el uso de la composición que comprende **i)**, **ii)**, **iii)**, **iv)** y **v)** según se definen anteriormente en el teñido y/o el aclarado de fibras queratinosas.

Otra materia de la invención es un estuche de múltiples compartimentos que comprende **i)**, **ii)**, **iii)**, **iv)** y **v)** según se definen anteriormente.

Las coloraciones obtenidas son atractivas, estéticas, intensas, fuertes, cromáticas y muy firmes o persistentes con respecto a factores de ataque comunes o ataques diarios tales como el sol, el sebo y especialmente con respecto a la transpiración, y otros tratamientos capilares tales como lavados sucesivos con champú, mientras que al mismo tiempo respetan las fibras de queratina. La intensidad obtenida es particularmente notable. Lo mismo es cierto para la homogeneidad cromática o la selectividad del color.

Dentro del significado de la presente invención y a menos que se indique otra cosa:

- un "*tinte directo que tiene un grupo funcional disulfuro*" es un tinte directo que comprende uno o más cromóforos catiónicos que absorben luz en el espectro visible y que comprenden un enlace disulfuro: -S-S- entre dos átomos de carbono que preferiblemente está conectado indirectamente al cromóforo o los cromóforos del tinte, es decir, al menos un grupo metileno está presente entre los cromóforos y el grupo funcional -S-S-;
- un "*tinte directo que tiene un grupo funcional tiol protegido*" es un tinte directo que comprende un cromóforo y que comprende un grupo funcional tiol protegido -SY, donde Y es un grupo protector conocido por el experto en la técnica, tal como, por ejemplo, los descritos en los trabajos "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, publicado por John Wiley & Sons, NY, 1981, pp. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5; y Ullmann's Encyclopedia, "Peptide Synthesis", pp. 4-5, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a19157; entendiéndose que dicho grupo funcional tiol protegido preferiblemente está conectado indirectamente al cromóforo del tinte, es decir al menos un grupo metileno está presente entre el cromóforo y el grupo funcional -SY;
- un "*tinte directo que tiene un grupo funcional tiol*" es un tinte directo que comprende un cromóforo y que comprende un grupo funcional tiol -SY', donde Y' es i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio N<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup> o un grupo fosfonio P<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, representando R<sup>α</sup>, R<sup>β</sup>,

$R^y$  y  $R^{\delta}$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ) que comprende preferiblemente un grupo funcional tiol -SH, entendiéndose que dicho grupo funcional tiol preferiblemente está conectado indirectamente al cromóforo del tinte, es decir al menos un grupo metileno está presente entre el cromóforo y el grupo funcional -SY';

- 5
- una "*cromóforo*" es un radical resultante de un tinte, es decir un radical resultante de una molécula que absorbe luz en la región visible de la radiación perceptible visualmente por el hombre, es decir que tiene una longitud de onda de absorción  $\lambda_{abs}$  de entre 400 y 800 nm inclusive; el cromóforo puede ser fluorescente, es decir es capaz de absorber en la región UV y visible a una longitud de onda  $\lambda_{abs}$  de entre 250 y 800 nm inclusive y es capaz de reemitir en la región visible a una longitud de onda de emisión  $\lambda_{em}$  de entre 400 y 800 nm inclusive;
- 10
- se dice que un "*cromóforo*" es "*catiónico cuaternizado*" o "*que tiene un grupo catiónico cuaternizado*" si comprende, en su estructura, al menos una carga catiónica permanente compuesta por al menos un átomo de nitrógeno cuaternizado (amonio) o por fósforo cuaternizado (fosfonio), preferiblemente por nitrógeno;
- 15
- se dice que un grupo está "*soportando un grupo catiónico cuaternizable*" cuando comprende, en su estructura, al menos una amina terciaria o una fosfina terciaria al final de una cadena hidrocarbonada, preferiblemente una cadena alquílica  $C_1-C_{10}$ , y en particular tal como  $-(CR'R'')_p-N(R_a)-R_b$ , representando  $R'$  y  $R''$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ); representando  $R_a$  y  $R_b$ , que son idénticos o diferentes, un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ), un grupo monohidroxi-alquilo( $C_1-C_6$ ) o un grupo polihidroxi-alquilo( $C_1-C_6$ ) o bien  $R_a$  y  $R_b$  forman, junto con el átomo de nitrógeno que los soporta, 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 piperacino, que, una vez cuaternizado, se convertirá en piperacinio; y representando  $p$  un número entero entre 1 y 10 inclusive; preferiblemente, representando  $R'$  y  $R''$  un átomo de hidrógeno,  $R_a$  y  $R_b$  representan un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ) y  $p$  está entre 2 y 5;
- 20
- 25
- los tintes según la invención comprenden uno o más cromóforos y estos tintes son capaces de absorber luz a una longitud de onda  $\lambda_{abs}$  de en particular entre 400 y 700 nm inclusive;
- 30
- los tintes "*fluorescentes*" según la invención son tintes que comprenden al menos un cromóforo fluorescente, y estos son capaces de absorber en la región visible a una longitud de onda  $\lambda_{abs}$  de en particular entre 400 y 800 nm inclusive y de reemitir en la región visible a una longitud de onda  $\lambda_{em}$  mayor que la absorbida de entre 400 y 800 nm inclusive. La diferencia en la longitud de onda de absorción y emisión, también conocida como desplazamiento de Stoke, está entre 1 nm y 100 nm inclusive. Más preferiblemente, los tintes fluorescentes son tintes capaces de absorber a una longitud de onda  $\lambda_{abs}$  de entre 420 nm y 550 nm inclusive y de reemitir en la región visible a una longitud de onda  $\lambda_{em}$  de entre 470 y 600 nm inclusive;
- 35
- se dice que los cromóforos son "*diferentes*" cuando difieren en su estructura química y pueden ser cromóforos resultantes de diferentes familias o de la misma familia con la condición de que se exhiban diferentes estructuras químicas: por ejemplo, los cromóforos se pueden elegir de la familia de los tintes azoicos pero pueden diferir en la estructura química de los radicales que los constituyen o en las posiciones respectivas de estos radicales;
- 40
- una "*cadena alquilénica*" representa una cadena hidrocarbonada divalente  $C_1-C_{20}$  acíclica; particularmente una cadena  $C_1-C_6$  y más particularmente una cadena  $C_1-C_2$  cuando la cadena es lineal; opcionalmente sustituida con uno o más grupos idénticos o diferentes elegidos de i) hidroxilo, ii) alcoxi ( $C_1-C_2$ ), iii) (poli)hidroxi-alcoxi( $C_2-C_4$ )-(di)(alquil)( $C_1-C_2$ )-amino, iv)  $R^a-Z^a-C(Z^b)-Z^c-$  y v)  $R^a-Z^a-S(O)_t-Z^c-$ , representando  $Z^a$  y  $Z^b$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo  $NR^{at}$ , representando  $Z^c$  un enlace, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo  $NR^a$ , representando  $R^a$  un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o bien está ausente si otra parte de la molécula es catiónica, representando  $R^{at}$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y teniendo  $t$  el valor 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  $H_2N-C(NH)-NH-$ , amidino  $H_2N-C(NH)-$ , (tio)urea  $H_2N-C(O)-NH-$  y  $H_2N-C(S)-NH-$ , aminocarbonilo  $-C(O)-NR^{at}_2$  o aminotiocarbonilo  $-C(S)-NR^{at}_2$ , carbamoilo  $R^{at}-C(O)-NR^{at}-$  o tiocarbamoilo  $R^{at}-C(S)-NR^{at}-$ , representando  $R^{at}$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ );
- 45
- 50
- una "*cadena hidrocarbonada  $C_1-C_{30}$  divalente saturada o insaturada que está opcionalmente sustituida*" representa una cadena hidrocarbonada, en particular una cadena hidrocarbonada  $C_1-C_8$ , que comprende opcionalmente uno o más dobles enlaces  $\pi$  conjugados o no conjugados; en particular, la cadena hidrocarbonada está saturada; dicha cadena está opcionalmente sustituido con uno o más grupos idénticos o diferentes elegidos de i) hidroxilo, ii) alcoxi ( $C_1-C_2$ ), iii) (poli)hidroxi-alcoxi( $C_2-C_4$ )-(di)(alquil)( $C_1-C_2$ )-amino, iv)  $R^a-Z^a-C(Z^b)-Z^c-$  y v)  $R^a-Z^a-S(O)_t-Z^c-$ , representando  $Z^a$  y  $Z^b$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de
- 55

- oxígeno o azufre o un grupo  $\text{NR}^{\text{a}}$ , representando  $\text{Z}^{\text{c}}$  un enlace, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo  $\text{NR}^{\text{a}}$ , representando  $\text{R}^{\text{a}}$  un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o bien está ausente si otra parte de la molécula es catiónica, representando  $\text{R}^{\text{a}}$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y teniendo  $t$  el valor 1 o 2; más particularmente, los grupos  $iv$ ) se eligen de carboxilato  $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$  o  $-\text{C}(\text{O})\text{OMetal}$  (Metal = metal alcalino), carboxilo  $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ , guanidino  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}-$ , amidino  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-$ , (tio)urea  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$  y  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-$ , aminocarbonilo  $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^{\text{a}_2}$  o aminotiocarbonilo  $-\text{C}(\text{S})-\text{NR}^{\text{a}_2}$ , carbamoilo  $\text{R}^{\text{a}_1}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^{\text{a}_1}$  o tiocarbamoilo  $\text{R}^{\text{a}_1}-\text{C}(\text{S})-\text{NR}^{\text{a}_1}$ , representando  $\text{R}^{\text{a}}$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ );
- 5
- los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la parte arílica o heteroarílica de un radical pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente soportado por un átomo de carbono, elegido de:
    - 10
      - un radical alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{16}$ , preferiblemente  $\text{C}_1-\text{C}_8$ , opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: hidroxilo, alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_2$ , (poli)hidroxi-alcoxi( $\text{C}_2-\text{C}_4$ ), acilamino o amino sustituido con dos radicales alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$  idénticos o diferentes que opcionalmente soportan al menos un grupo hidroxilo o siendo posible que los dos radicales formen, con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros, preferiblemente de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado que opcionalmente está sustituido y que opcionalmente comprende otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
      - 15
        - un átomo de halógeno;
        - un grupo hidroxilo;
        - 20
          - un radical alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_2$ ;
          - un radical (poli)hidroxi-alcoxi( $\text{C}_2-\text{C}_4$ );
          - un radical amino;
          - un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
          - 25
            - un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros que es opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y que opcionalmente está sustituido con un radical alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ), preferiblemente un radical metilo;
            - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  idénticos o diferentes que opcionalmente soportan al menos:
              - 30
                - i) un grupo hidroxilo,
                - ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_3$  opcionalmente sustituidos, formando posiblemente dichos radicales alquilo junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno,
                - 35
                  - iii) un grupo amonio cuaternario  $-\text{N}^+\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{M}^-$ , para el que  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  y  $\text{R}'''$ , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$  y  $\text{M}^-$  representa el ion conjugado del ácido orgánico o inorgánico correspondiente o del haluro correspondiente,
                  - iv) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros que opcionalmente es catiónico, preferiblemente imidazolio, y que opcionalmente está sustituido con un radical alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ), preferiblemente un radical metilo;
                  - 40
                    - un radical acilamino ( $-\text{NR}-\text{C}(\text{O})-\text{R}'$ ) en el que el radical  $\text{R}$  es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$  que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical  $\text{R}'$  es un radical alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_2$ ;
                    - un radical carbamoilo ( $(\text{R})_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-$ ) en el que los radicales  $\text{R}$ , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$  que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
                    - 45

- un radical alquilsulfonilamino (R'-S(O)<sub>2</sub>-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical fenilo;
- 5 - un radical aminosulfonilo ((R)<sub>2</sub>N-S(O)<sub>2</sub>-) en el que los radicales R, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo,
- un radical carboxilo en la forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
- un grupo ciano;
- 10 - un grupo nitro o nitroso;
- un grupo polihaloalquilo, preferentemente 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;
- 15 - alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o (poli)hidroxi-alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>);
- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- alquilcarbonilamino (R-C(O)-N(R')-), en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o un radical amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes que soportan ellos mismos opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que está opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
- 20 - alquilcarboniloxi (R-C(O)-O-), en el que el radical R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes que soportan ellos mismos opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que está opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
- 25 - alcoxicarbonilo (R-G-C(O)-), en el que el radical R es un radical alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y G es un átomo de oxígeno o un grupo amino opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que soporta él mismo opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que dicho radical alquilo forme, con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que está opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
- 30 - un radical cíclico o heterocíclico o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo radical también pueden estar sustituidos con uno o más grupos oxo;
- una cadena hidrocarbonada está insaturada cuando comprende uno o más dobles enlaces y/o uno o más triples enlaces;
- 40 - un radical "arilo" representa un grupo a base de carbonos monocíclico o condensado o policíclico no condensado que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, al menos un anillo del cual es aromático; preferiblemente, el radical arilo es fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- un "radical heteroarilo" representa un grupo de 5 a 22 miembros monocíclico o condensado o policíclico no condensado que es opcionalmente catiónico y que tiene de 1 a 6 heteroátomos elegidos de átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, al menos un anillo del cual es aromático; preferiblemente un radical
- 45

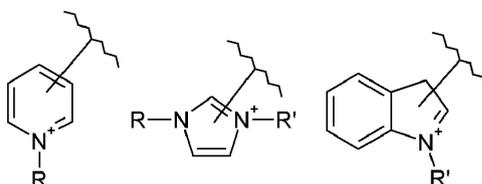
5 heteroarilo se elige de acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridacinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenacínilo, fenooxazolilo, piracínilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriacilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantilo y su sal amónica;

- un "radical heterocíclico" es un radical de 5 a 22 miembros monocíclico o condensado o policíclico no condensado que puede comprender una o dos insaturaciones no aromáticas y que comprende de 1 a 6 heteroátomos elegidos de átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio;

10 ▪ un "radical heterocicloalquilo" es un radical heterocíclico que comprende al menos un anillo saturado;

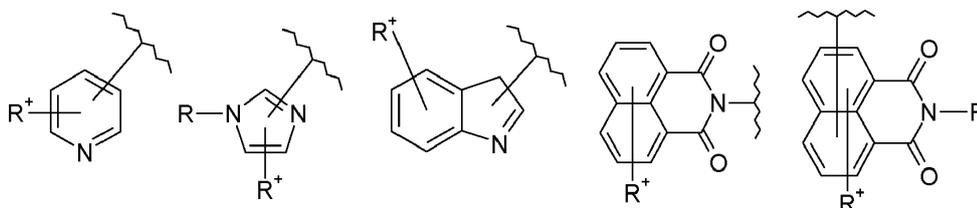
- a "radical heteroarilo catiónico" es un grupo heteroarilo según se define anteriormente que comprende un grupo catiónico cuaternizado endocíclico o exocíclico,

- cuando la carga catiónica es endocíclica, está incluida en la deslocalización electrónica mediante resonancia; se refiere, por ejemplo, a un grupo piridinio, imidazolio o indolinio:



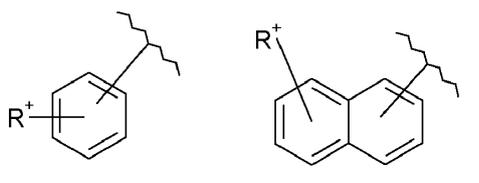
siendo R y R' un sustituyente de heteroarilo según se define anteriormente y en particular un grupo (hidroxi)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), tal como metilo;

20 ◦ cuando la carga catiónica es exocíclica, se refiere, por ejemplo, a un sustituyente amonio o fosfonio R<sup>+</sup>, tal como trimetilamonio, que está presente fuera del heteroarilo, tal como piridinilo, indolilo, imidazolilo, o naftalimidilo, en cuestión:



representando R un sustituyente de heteroarilo según se define anteriormente y R<sup>+</sup> un grupo amonio R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>N<sup>+</sup>, fosfonio R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>P<sup>+</sup> o amonio R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>N<sup>+</sup>-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino, representando R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub>, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), tal como metilo;

25 ▪ se entiende que un "arilo catiónico que tiene una carga exocíclica" significa un anillo arílico, cuyo grupo catiónico cuaternizado está presente fuera de dicho anillo; se refiere en particular a un sustituyente amonio o fosfonio R<sup>+</sup>, tal como trimetilamonio, que está presente fuera del arilo, tal como fenilo o naftilo:



- un "radical alquilo" es un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lineal o ramificado;

- un "*radical alquenileno*" es un radical hidrocarbonado divalente insaturado según se define anteriormente que puede comprender de 1 a 4 dobles enlaces -C=C- conjugados o no conjugados; en particular, el grupo alquenileno comprende 1 o 2 insaturaciones;
- 5 ▪ la expresión "*opcionalmente sustituido*" asignada al radical alquilo implica que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los soporta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno; o v) un grupo amonio cuaternario -N<sup>+</sup>R'R''R''' M<sup>-</sup> para el que R', R'' y R''', que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bien -N<sup>+</sup>R'R''R''' forma un heteroarilo, tal como imidazolio, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y M<sup>-</sup> representa el ion conjugado del ácido orgánico o inorgánico correspondiente o del haluro correspondiente;
- 10 ▪ un "*radical alcoxi*" es un radical alquilo para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lineal o ramificado;
- 15 ▪ cuando el grupo alcoxi está opcionalmente sustituido, esto implica que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido según se define anteriormente;
- la "*altura de tono*" es la unidad conocida por los profesionales de la peluquería y está publicada en el trabajo "Science des traitements capillaires" [Science of Hair Treatments] de Charles Zviak, 1988, publicado por Masson, pp. 215 y 278, las alturas de tono varían de 1 (negro) a 10 (rubio platino), correspondiendo una unidad a un tono; cuanto mayor es la cifra, más claro es el matiz;
- 20 ▪ la fibra queratinosa "*oscura*" es una fibra queratinosa que exhibe una claridad L\*, calculada en el sistema C.I.E.L\*a\*b\*, de menos de o igual a 45 y preferiblemente de menos de o igual a 40, sabiéndose además que L\* = 0 es equivalente a negro y L\* = 100 es equivalente a blanco;
- 25 ▪ pelo "*naturalmente oscuro u oscurecido artificialmente*" es pelo cuya altura de tono es menor que o igual a 6 (rubio oscuro) y preferiblemente menor de o igual a 4 (castaño). Pelo coloreado artificialmente es pelo cuyo color se ha modificado mediante un tratamiento colorante, por ejemplo una coloración con tintes directos o tintes de oxidación;
- 30 ▪ se entiende que "*polímero espesante*" significa un polímero que, introducido al 1% en peso en una solución acuosa o una solución acuosa/alcohólica que comprende 30% de etanol y a pH = 7 o en un aceite elegido de vaselina líquida, miristato de isopropilo o ciclopentadimetilsiloxano, hace posible alcanzar una viscosidad de al menos 100 cPs, preferiblemente 500 cPs, a 25°C y a una velocidad de cizalladura de 1 s<sup>-1</sup>. Esta viscosidad se puede medir usando un viscosímetro de cono/placa (reómetro Haake R600 o similares). Los polímeros espesantes pueden ser espesantes de la fase acuosa y/o de la fase grasa, preferiblemente de la fase acuosa;
- 35 ▪ se entiende que polímero espesante "*orgánico*" significa un polímero espesante según se define anteriormente que está compuesto por carbono, hidrógeno y opcionalmente nitrógeno, oxígeno, azufre, halógenos, tales como flúor, cloro o bromo, y 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;
- 40 ▪ se entiende que alcohol graso "*(poli)etoxilado*" significa un alcohol graso que comprende uno o más grupos hidroxilo y que soporta, en su molécula, uno o más grupos óxido de etileno -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-; se entiende que alcohol graso significa los alcoholes grasos que comprenden entre 10 y 200 átomos de carbono, preferiblemente alcoholes grasos C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>;
- 45 ▪ se entiende que "sal de ácido *orgánico o inorgánico*" significa más particularmente las sales elegidas de una sal derivada i) de ácido clorhídrico HCl, ii) de ácido bromhídrico HBr, iii) de ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iv) de ácidos alquilsulfónicos Alq-S(O)<sub>2</sub>OH, tales como ácido metilsulfónico y etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos Ar-S(O)<sub>2</sub>OH, tales como ácido bencenosulfónico y toluenosulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tartárico; ix) de ácido láctico; x) de ácidos alcoxisulfónicos Alc-O-S(O)OH, tales como ácido metoxisulfónico y etoxisulfónico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos, tales como ácido toluenooxisulfónico y ácido fenoxisulfónico; xii) de ácido fosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; xiii) de ácido acético CH<sub>3</sub>C(O)OH; xiv) de ácido tríflico CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H y xv) de ácido tetrafluorobórico HBF<sub>4</sub>;
- 50

- se entiende que "*ion conjugado aniónico*" significa un anión o un grupo aniónico resultante de un ácido orgánico o inorgánico que contrarresta la carga catiónica del tinte; más particularmente, el ión conjugado aniónico se elige de i) haluros, tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, incluyendo alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-sulfonatos Alq-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, tales como metilsulfonato o mesilato y etilsulfonato; iv) arilsulfonatos Ar-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos Alq-O-S(O)O<sup>-</sup>, tales como metilsulfato y etilsulfato; x) arilsulfatos Ar-O-S(O)O<sup>-</sup>, tales como bencenosulfato y toluenosulfato; xi) alcoxisulfatos Alc-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos Ar-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>; xiii) fosfatos O=P(OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, O=P(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>-OH O=P(O<sup>-</sup>)<sub>3</sub> y HO-[P(O)(O<sup>-</sup>)]<sub>w</sub>-P(O)(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, siendo w un número entero; xiv) acetato; xv) triflato; xvi) boratos, tales como tetrafluoroborato, xvii) sulfato (O=)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub> o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e hidrogenosulfato HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>;

el ion conjugado aniónico resultante de un ácido orgánico o inorgánico proporciona la neutralidad eléctrica de la molécula; así, se entiende que, cuando el anión comprende varias cargas aniónicas, entonces el mismo anión se puede usar para la neutralidad eléctrica de varios grupos catiónicos en la misma molécula o bien se puede usar para la neutralidad eléctrica de varias moléculas; por ejemplo, un tinte de disulfuro de fórmula (I), que comprende dos cromóforos catiónicos, puede comprender bien dos iones conjugados aniónicos "*cargados individualmente*" o bien un ion conjugado aniónico "*doblemente cargado*", tal como (O=)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub> u O=P(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>-OH;

- por otra parte, las sales por adición que se pueden usar en el contexto de la invención se eligen en particular de las sales por adición con una base cosméticamente aceptable, tal como los agentes basicantes que se definen posteriormente, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico o hidróxido potásico, amoníaco acuoso, aminas o alcanolaminas;

- la expresión "*al menos uno*" es equivalente a "*uno o más*"; y
- la expresión "*inclusive*" para un intervalo de concentraciones significa que los límites del intervalo entran dentro del intervalo definido.

#### 1). La composición de la invención

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

- i)* al menos un tinte directo catiónico que tiene un grupo funcional disulfuro o un grupo funcional tiol o tiol protegido;
- ii)* al menos un polímero orgánico espesante;
- iii)* al menos un alcohol (poli)etoxilado y/o al menos un tensioactivo no iónico;
- iv)* al menos un agente alcalino; y
- v)* al menos un agente reductor.

El medio cosmético:

Se entiende que "*medio cosmético*" significa un medio apropiado para el teñido de fibras queratinosas, también conocido como vehículo de teñido, que es un medio cosmético compuesto generalmente por agua o por una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos o por una mezcla de disolventes orgánicos. Preferiblemente, la composición comprende agua y en un contenido de en particular entre 5% y 95% inclusive, con respecto al peso total de la composición.

Se entiende que "*disolvente orgánico*" significa una sustancia orgánica capaz de disolver otra sustancia sin modificarla químicamente.

Los disolventes orgánicos:

Se puede hacer mención, como disolvente orgánico, por ejemplo, a alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> inferiores, tales como etanol e isopropanol; polioles y éteres poliólicos, tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol y éter monometílico de dietilenglicol, alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol, y sus mezclas.

Los disolventes orgánicos están presentes preferiblemente en proporciones preferiblemente de entre aproximadamente 0,1 y 40% en peso inclusive, con respecto al peso total de la composición de teñido, y más preferiblemente entre 1 y 30% en peso aproximadamente y más particularmente aún de entre 5 y 25% en peso inclusive, con respecto al peso total de la composición.

5 i) Tintes directos que tienen un grupo funcional disulfuro o tiol de la invención:

El tinte o los tintes directos que tienen un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido empleados en la invención son de fórmula (I) según se define anteriormente.

10 Según una forma específica de la invención, los tintes (I) son tintes de disulfuro, es decir tintes para los que **U** representa el siguiente radical a)  $-\text{S}-\text{C}'_{\text{sat}}(\text{X}')_p-\text{A}'$ , y más particularmente los tintes de fórmula (I) son simétricos, es decir son tales que  $\text{A} = \text{A}'$ ,  $\text{C}_{\text{sat}} = \text{C}'_{\text{sat}}$ ,  $\text{X} = \text{X}'$  y  $p = p'$ .

15 Según otra forma específica de la invención, los tintes de fórmula (I) que tiene el grupo funcional tiol son según se definen anteriormente, es decir, representando **U** el radical b) **Y**.

Otra realización específica de la invención trata de tintes fluorescentes que tiene un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido.

*j)- 1) Y:*

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

25 Según otra realización específica de la invención, en la susodicha fórmula (I), **Y** es un grupo protector conocido para un experto en la técnica, tal como, por ejemplo, los descritos en los trabajos "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, publicado por John Wiley & Sons, NY, 1981, pp. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª 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.

En particular, **Y** representa un grupo protector para el grupo funcional tiol elegido de los siguientes radicales:

- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
- 30 ▪ alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tiocarbonilo;
- alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
- alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tiocarbonilo;
- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tíotiocarbonilo;
- (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminocarbonilo;
- 35 ▪ (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril-alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
- (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
- 40 ▪ (alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-arilaminocarbonilo;
- carboxilo;

▪  $\text{SO}_3^-\text{M}^+$ , representando  $\text{M}^+$  un metal alcalino, tal como sodio o potasio, o bien un ion conjugado del cromóforo catiónico **A** y  $\text{M}^+$  están ausentes;

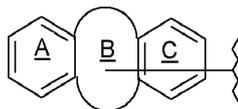
▪ arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo, dibenzosuberilo o 1,3,5-ciclo-heptatrienilo;

5 ➤ heteroarilo opcionalmente sustituido; incluyendo en particular los siguientes heteroarilos catiónicos o no catiónicos que comprenden de 1 a 4 heteroátomos:

10 i) monociclo de 5, 6 o 7 miembros, tal como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolío, isoxazolilo, isoxazolío, tiazolilo, tiazolío, isotiazolilo, isotiazolío, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolío, pirilo, tiopiridilo, piridinio, pirimidinilo, pirimidinio, piracinilo, piracinio, piridacinilo, piridacinio, triacinilo, triacinio, tetracinilo, tetracinio, acepinilo, acepinio, oxacepinilo, oxacepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo o imidazolío;

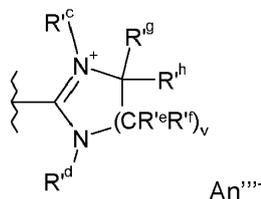
15 ii) biciclo de 8 a 11 miembros, tal como indolilo, indolinio, bencimidazolilo, bencimidazolío, benzoxazolilo, benzoxazolío, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolío, piridoimidazolilo, piridoimidazolío o tienocicloheptadienilo, estando opcionalmente sustituidos estos grupos mono- o bicíclicos con uno o más grupos, tales como grupos alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), por ejemplo el grupo metilo, o grupos polihalo-alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), tales como el grupo trifluorometilo;

iii) o el siguiente grupo ABC tricíclico:



20 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 comprende al menos un heteroátomo, tal como piperidilo o piranilo;

25 ➤ heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y opcionalmente catiónico, representando en particular el grupo heterocicloalquilo 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/tetrahidrofuranilo, di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropiranilo, di/tetra/hexahidrotiopiranilo, dihidropiridilo, piperacinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidinilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroacepinilo o di/tetrahidropirimidinilo, estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, tales como alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), oxo o tioxo; o representando el heterociclo el siguientes grupo:



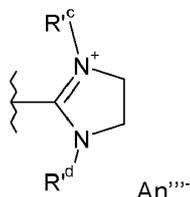
35 en el que  $\text{R}^c$ ,  $\text{R}^d$ ,  $\text{R}^e$ ,  $\text{R}^f$ ,  $\text{R}^g$  y  $\text{R}^h$ , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), o bien dos grupos,  $\text{R}^g$  con  $\text{R}^h$  y/o  $\text{R}^e$  con  $\text{R}^f$ , forman un grupo oxo o tioxo, o bien  $\text{R}^g$  con  $\text{R}^e$  forman juntos un cicloalquilo; y  $v$  representa un número entero entre 1 y 3 inclusive; preferiblemente,  $\text{R}^c$  a  $\text{R}^h$  representan un átomo de hidrógeno; y  $\text{An}'''$  representa un ion conjugado;

➤  $-\text{C}(\text{NR}^c\text{R}^d)=\text{N}^+\text{R}^e\text{R}^f \text{An}'''$ , representando  $\text{R}^c$ ,  $\text{R}^d$ ,  $\text{R}^e$  y  $\text{R}^f$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ); preferiblemente,  $\text{R}^c$  a  $\text{R}^f$  representan un átomo de hidrógeno; y  $\text{An}'''$  representa un ion conjugado;

- $-C(NR^cR^d)=NR^e$ , con  $R^c$ ,  $R^d$  y  $R^e$  según se definen anteriormente;
- (di)aril-alquilo( $C_1-C_4$ ) opcionalmente sustituido, tal como 9-antracnilmetilo, fenilmetilo o difenilmetilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos en particular de alquilo ( $C_1-C_4$ ), alcoxi ( $C_1-C_4$ ), tal como metoxi, hidroxilo, alquilcarbonilo o (di)(alquil)( $C_1-C_4$ )-amino, tal como dimetilamino;
- 5 ➤ (di)heteroaril-alquilo( $C_1-C_4$ ) opcionalmente sustituido; el grupo heteroarilo es en particular catiónico o no catiónico, es monocíclico y comprende 5 o 6 miembros de anillo y de 1 a 4 heteroátomos elegidos de nitrógeno, oxígeno y azufre, tales como el pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, N-óxido de piridilo, tal como 4-piridilo o N-óxido de 2-piridilo, grupos pirilio, piridinio o triacnilo, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, tales como alquilo, particularmente metilo; ventajosamente, el
- 10 (di)heteroaril-alquilo( $C_1-C_4$ ) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;
- $CR^1R^2R^3$ , representando  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo elegido de:
  - alquilo ( $C_1-C_4$ );
  - alcoxi ( $C_1-C_4$ );
  - 15 - arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos, tales como alquilo ( $C_1-C_4$ ), alcoxi ( $C_1-C_4$ ) o hidroxilo;
  - heteroarilo opcionalmente sustituido, tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo, piridilo, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ );
  - 20 -  $P(Z^1)R^1R^2R^3$ , representando  $R^1$  y  $R^2$ , que son idénticos o diferentes, un grupo hidroxilo, alcoxi o alquilo ( $C_1-C_4$ ), representando  $R^3$  un grupo hidroxilo o alcoxi ( $C_1-C_4$ ) y representando  $Z^1$  un átomo de oxígeno o azufre;
- un anillo estéricamente impedido; y
- alcóxialquilo opcionalmente sustituido, tal como metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) e isobutoximetilo.

25 Según una realización específica, los tintes de tiol protegido de fórmula (I) comprenden un grupo Y elegido de i) heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros aromático, catiónico que comprende de 1 a 4 heteroátomos elegidos de oxígeno, azufre y nitrógeno, tal como oxazolío, isoxazolío, tiazolío, isotiazolío, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolío, pirilio, piridinio, pirimidinio, piracnilo, piracnio, piridacnio, triacnio, tetracnio, oxacepinio, tiepinilo, tiepinio o imidazolío; ii) heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros, tal como indolinio, bencimidazolío, benzoxazolío o benzotiazolío, estando estos grupos heteroarilo mono- o bicíclicos opcionalmente sustituidos con uno

30 o más grupos, tales como alquilo, por ejemplo metilo, o polihalo-alquilo( $C_1-C_4$ ), por ejemplo trifluorometilo; iii) o el siguiente grupo heterocíclico:

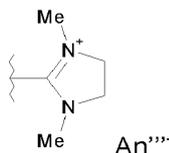


35 en el que  $R^c$  y  $R^d$ , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ); preferiblemente,  $R^c$  a  $R^d$  representan un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ), tal como metilo; y  $An^m-$  representa un ion conjugado.

40 En particular, Y representa un grupo elegido de oxazolío, isoxazolío, tiazolío, isotiazolío, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolío, pirilio, piridinio, pirimidinio, piracnio, piridacnio, triacnio, imidazolío, bencimidazolío, benzoxazolío o benzotiazolío, estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo ( $C_1-C_4$ ), en particular metilo.

En particular, Y representa un grupo protector, tal como:

- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo, tal como metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
- alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- 5 ➤ aril-alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
- (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-arilaminocarbonilo;
- arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo;
- heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros, tal como imidazolilo o piridilo;
- 10 ➤ heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros, tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, piracnio, piridacnio, triacnio o imidazolilo; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) idénticos o diferentes, tales como metilo;
- heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros, tal como bencimidazolilo o benzoxazolilo; estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) idénticos o diferentes, tales como metilo;
- 15 ➤ heterociclo catiónico de la siguiente fórmula:



- $-C(NH_2)=N^+H_2An''''$ ; siendo  $An''''$  un ion conjugado aniónico según se define anteriormente;
- $-C(NH_2)=NH$ ;
- 20 ➤  $SO_3^-M^+$ , representando  $M^+$  un metal alcalino, tal como sodio o potasio.

**i).2) C<sub>sat</sub> y C'<sub>sat</sub>:**

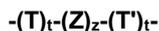
Según se indica anteriormente, en la fórmula (I), C<sub>sat</sub> y C'<sub>sat</sub>, representan, independientemente entre sí, un alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado o cíclico que está opcionalmente sustituido.

- 25 Se puede hacer mención, como sustituyente, de los siguientes grupos: i) amino, ii) alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, iii) dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino o iv) R<sup>a</sup>-Z<sup>a</sup>-C(Z<sup>b</sup>)-Z<sup>c</sup>-, en el que Z<sup>a</sup> y Z<sup>b</sup>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR<sup>a</sup>, Z<sup>c</sup> representa un enlace, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR<sup>a</sup>, R<sup>a</sup> representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sup>a</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; más particularmente, los grupos iv) se eligen de carboxilato -C(O)O<sup>-</sup> o
- 30 -C(O)OMetal (Metal = metal alcalino), carboxilo -C(O)-OH, guanidino H<sub>2</sub>N-C(NH)-NH-, amidino H<sub>2</sub>N-C(NH)-, (tio)urea H<sub>2</sub>N-C(O)-NH- y H<sub>2</sub>N-C(S)-NH-, aminocarbonilo -C(O)-NR<sup>a</sup><sub>2</sub> o aminotiocarbonilo -C(S)-NR<sup>a</sup><sub>2</sub>, carbamoilo R<sup>a</sup>-C(O)-NR<sup>a</sup>- o tiocarbamoilo R<sup>a</sup>-C(S)-NR<sup>a</sup>-, representando R<sup>a</sup>, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); dichos sustituyente o sustituyentes están presentes preferiblemente sobre el carbono en la posición β o la posición γ con respecto a los átomos de azufre del grupo disulfuro, tiol o tiol protegido.

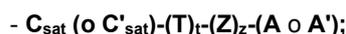
Preferiblemente, en el caso de la fórmula (I), C<sub>sat</sub> y C'<sub>sat</sub> representan una cadena de -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- siendo k un número entero entre 1 y 8 inclusive.

**i).3) X y X':**

5 Según una realización específica de la invención, en la susodicha fórmula (I), cuando p y p' son iguales a 1, X y X', que son idénticos o diferentes, representan la siguiente secuencia:



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



en la que:

15 • T y T', que son idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones elegidas de: -O-; -S-; -N(R)-; -N<sup>+</sup>(R)(R<sup>o</sup>)-; -S(O)-; -S(O)<sub>2</sub>-; -C(O)-; representando R y R<sup>o</sup>, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); y un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico que es preferiblemente monocíclico, que comprende preferiblemente dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y que  
20 comprende preferiblemente de 5 a 7 miembros de anillo, más preferiblemente imidazolio; los índices t y t', que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;

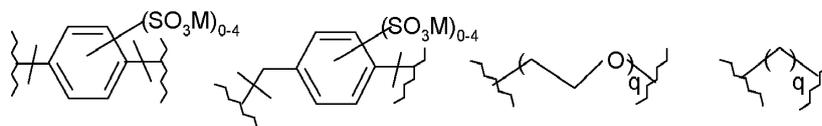
• Z representa:

- -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, con m un número entero entre 1 y 8;
- -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>- o -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, en los que q es un número entero entre 1 y 5 inclusive;

25 ➤ un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo, cuyo radical alquilo es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y cuyo radical arilo es preferiblemente un radical arilo C<sub>6</sub>, que está sustituido opcionalmente con al menos un grupo SO<sub>3</sub>M representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineales o ramificados idénticos o diferentes que soportan al menos un hidroxilo;

30 • z es 0 o 1.

Por otra parte, según una realización particular de la invención, Z representa:



35 donde M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineales o ramificados idénticos o diferentes que soportan opcionalmente al menos un hidroxilo; 0-4 representa un número entero entre 0 y 4 inclusive y q representa un número entero entre 1 y 6 inclusive.

**i).4). A y A':**

40 Los radicales A y/o A' de la fórmula (I) comprenden un al menos un cromóforo catiónico cuaternizado o al menos un cromóforo que soporta un grupo catiónico cuaternizado o cuaternizable.

Según una realización preferida de la invención, el tinte (I) según la invención es un disulfuro y comprende cromóforos catiónicos cuaternizados A y A' idénticos.

45 Más particularmente, el tinte de fórmula (I) según la invención es un disulfuro y es simétrico, es decir comprende un eje de simetría C<sub>2</sub>, es decir la fórmula (I) es tal que:



5 Se puede hacer mención, como cromóforos de uso en la presente invención, a lo que resultan de los siguientes tintes: acridinas; acridonas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; acinas; (poli)azos; hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinos; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazolonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisacinas; bisoindolininas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas, tales como azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianinas o tetraazacarbocianinas; diacinas; dicetopirrolpirroles; dioxacinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiacinas; flavonoides, tales como flavantronas y flavonas; fluorindinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudoindigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolininas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinos, tales como dimetinos de tipo estilbeno o estirilo; naftalimidias; naftanilidas; naftolactamas; naftoquinonas; nitro, en particular compuestos nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxacinas; perilonas; perinonas; perilenos; fenacinas; fenoxacinas; fenotiaccinas; ftalocianinas; polienos/carotenoides; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazonas; pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolinas; quinoftalonas; escuarainas; tetrazolios; tiacinas; tioíndigos; tiopironinas; triarilmetanos o xantenos.

10 Se puede hacer mención en particular, para cromóforos azoicos catiónicos, a los resultantes de los tintes catiónicos descritos en the Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Dyes, Azo", J. Wiley & Sons, actualizado el 19/04/2010.

20 Se puede hacer mención, entre los cromóforos azoicos **A** y/o **A'** que se pueden usar según la invención, a los radicales resultantes de tintes azoicos catiónicos descritos en las Solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714 954.

25 Según una realización preferida de la invención, el cromóforo coloreado **A** y/o **A'** se elige de cromóforos catiónicos, preferiblemente los resultantes de los tintes conocidos como "tintes básicos".

30 Se puede hacer mención, entre los cromóforos azoicos, a los descritos en the Colour Index International, 3ª edición, en particular los siguientes compuestos:

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

Entre los cromóforos de quinona catiónicos **A** y/o **A'**, se puede hacer mención a los mencionados en el susodicho Colour Index International como adecuados y se puede hacer mención, entre estos, entre otros, a los radicales resultantes de los siguientes tintes:

- 40 - Basic Blue 22
- Basic Blue 99

Entre los cromóforos acínicos catiónicos **A** y/o **A'**, son adecuados los listados en the Colour Index International, por ejemplo los radicales resultantes de los siguientes tintes:

- 45 - Basic Blue 17
- Basic Red 2.

Se puede hacer mención, entre los de cromóforos de triarilmetano catiónicos **A** y/o **A'** que se pueden usar según la invención, además de los listados en the Colour Index, a los radicales resultantes de los siguientes tintes:

- Basic Green 1

- Basic Violet 3
- Basic Violet 14
- Basic Blue 7
- Basic Blue 26.

5 Se puede hacer mención a los cromóforos catiónicos resultantes de los tintes descritos en los documentos US 5 888 252, EP 1 133 975, WO 03/029359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714 954. También se puede hacer mención a los listados en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dyes", de K. Venkataraman, 1952, Academic Press, Vol. 1 a 7, en "Kirk Othmer's Encyclopaedia of Chemical Technology", en el capítulo "Dyes and Dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, y en diversos capítulos de "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 7ª edición, Wiley and Sons.

Preferiblemente, los cromóforos **A** y/o **A'** se eligen de los resultantes de tintes de tipo azoico e hidroazono.

15 Según una realización específica, los radicales **A** y/o **A'** en la fórmula (I) comprenden al menos un cromóforo azoico catiónico resultantes de los tintes descritos en los documentos EP 850 636, FR 2 788 433, EP 920 856, WO 9948465, FR 2 757 385, EP 850 637, EP 918 053, WO 9744004, 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 0166646, US 5 708 151, WO 9501772, WO 515144, 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. (Milán) (1974), 56(9), 600-3; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79; Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.

25 Según a forma alternativa, **A** y/o **A'** de la fórmula (I) comprenden al menos un radical catiónico soportado por o incluido en al menos uno de los cromóforos.

30 Preferiblemente, el radical catiónico es un amonio cuaternario; más preferentemente, la carga catiónica es endocíclica.

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

- que tiene una carga de (di/tri)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amonio exocíclica, o
- que tiene una carga endocíclica, tal como los siguientes grupos heteroarilo catiónicos: acridinio, bencimidazolio, benzobistriazolío, benzopirazolio, benzopiridacínio, benzoquinolio, benzotiazolio, benzotriazolío, benzoxazolío, biperidínio, bistetrazolio, dihidrotiazolio, imidazopiridínio, imidazolío, indolío, isoquinolío, naftoimidazolío, naftooxazolío, naftopirazolio, oxadiazolio, oxazolío, oxazolopiridínio, oxonio, fenacínio, fenooxazolío, piracínio, pirazolío, pirazolotriazolío, piridínio, piridinoimidazolío, pirrolío, pirilío, quinolío, tetrazolio, tiadiazolio, tiazolio, tiazolopiridínio, tiazoilimidazolío, tiopirilío, triazolío o xantilio.

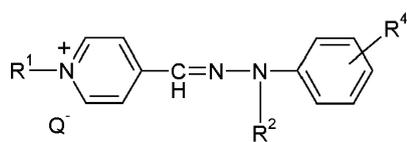
40 Se puede hacer mención a los siguientes cromóforos hidrazónicos catiónicos de fórmulas (II) a (III') y a los siguientes cromóforos azoicos catiónicos (IV), (IV'), (V) y (V'):



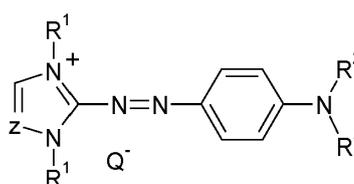
fórmulas (II) a (V'):

- representando **Het<sup>+</sup>** un radical heteroarilo catiónico, que tiene preferiblemente una carga catiónica endocíclica, tal como imidazolio, indolio o piridinio, opcionalmente sustituido preferiblemente con al menos un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), tal como metilo;
- 5 - representando **Ar<sup>+</sup>** un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que tiene una carga catiónica exocíclica, preferiblemente amonio, particularmente trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amonio, tal como trimetilamonio;
- representando **Ar** un grupo arilo, especialmente fenilo, opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos donantes de electrones, tales como i) alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituido, iii) (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino opcionalmente sustituido en el grupo o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) aril-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alquilamino, v) *N*-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-*N*-aril-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino opcionalmente sustituido o alternativamente **Ar** representa un grupo julolidina;
- 10 - siendo **Ar'** un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido, tal como fenileno, particularmente parafenileno o naftaleno, que están opcionalmente sustituidos, preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), hidroxilo o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>);
- siendo **Ar''** un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo o pirazolilo, que están opcionalmente sustituidos, preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), hidroxilo, (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) o fenilo;
- 15 - representando **R<sup>a</sup>** y **R<sup>b</sup>**, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo hidroxilo; o alternativamente el sustituyente **R<sup>a</sup>** con un sustituyente de **Het<sup>+</sup>** y/o **R<sup>b</sup>** con un sustituyente de **Ar** que forma, junto con los átomos que los soportan, un (hetero)cicloalquilo;
- 20 - representando **R<sup>a</sup>** y **R<sup>b</sup>** particularmente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;
- representando **Q<sup>-</sup>** un ion conjugado aniónico orgánico o inorgánico, tal como un haluro o un alquilsulfato;
- representando (\*) la parte del cromóforo conectada al resto de la molécula de fórmula (I).

25 Se puede hacer mención en particular a los cromóforos que tienen una carga catiónica de azo o hidrazono endocíclica de fórmulas (II) a (IV'), según se definen anteriormente, más particularmente los de fórmula (II) a (IV') resultantes de los tintes descritos en las Solicitudes de Patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714954. Preferiblemente, los siguientes cromóforos:



(II-1)



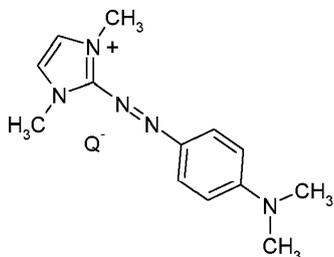
(IV-1)

30 fórmulas (II-1) y (IV-1):

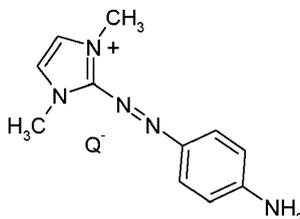
- representando **R<sup>1</sup>** un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), tal como metilo;
- representando **R<sup>2</sup>** y **R<sup>3</sup>**, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), tal como metilo; y
- 35 - representando **R<sup>4</sup>** un átomo de hidrógeno o un grupo donante de electrones, tal como alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), opcionalmente sustituido, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), opcionalmente sustituido, y (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino, opcionalmente sustituido en el grupo o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo; en particular **R<sup>4</sup>** es un átomo de hidrógeno;
- representando **Z** un grupo CH o un átomo de nitrógeno, preferentemente CH,
- siendo **Q<sup>-</sup>** según se define anteriormente;

entendiéndose que el cromóforo (II-1) o (IV-1) está conectado al resto de la molécula de fórmula (I) a través de R<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> o R<sup>4</sup>, en cuyo caso uno de los átomos de hidrógeno de R<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> o R<sup>4</sup> se reemplaza por X o X', si p = 1 o p' = 1, o bien con C<sub>sat</sub> o C<sub>sat</sub>', si p = 0 o p'=0.

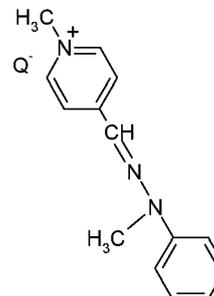
- 5 En particular, los cromóforos (II-1) y (IV-1) resultan de Basic Red 51, Basic Yellow 87 y Basic Orange 31, o sus derivados:



Basic Red 51



Basic Orange 31



Basic Yellow 87

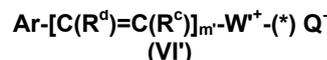
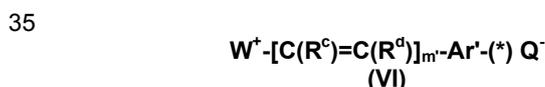
- 10 con Q<sup>-</sup> un ion conjugado aniónico según se define anteriormente, particularmente un haluro, tal como cloruro, o un alquilsulfato, tal como metilsulfato o mesilato.

Según una realización específica de la invención, el tinte de fórmula (I) es fluorescente, es decir comprende al menos un cromóforo fluorescente según se define anteriormente.

- 15 Se puede hacer mención, como cromóforos fluorescentes A y/o A' de uso en la presente invención, de los radicales resultantes de los siguientes tintes: acridinas, acridonas, benzantronas, bencimidazoles, bencimidazolonas, bencindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, cumarinas, difluoro{2-[(2H-pirrol-2-íliiden-kN)metil]-1H-pirrolato-kN}boros (BODIPY®), dicetopirrolpirroles, fluorindinas, (poli)metinos (en particular cianinas y estirilos/hemicianinas), naftalimidas, naftanilidas, naftilamina (tal como dansilos), oxadiazoles, oxacinas, perilonas, perinonas, perilenos, polienos/carotenoides, escuarainas, estilbenos o xantenos.

- 25 También se puede hacer mención a los tintes fluorescentes A y/o A' descritos en los documentos EP 1 133 975, WO 03/029359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714 954 y los listados en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dyes", de K. Venkataraman, 1952, Academic Press, Vol 1 a 7, en "Kirk Othmer's Encyclopaedia of Chemical Technology", en el capítulo "Dyes and Dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, 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.

- 30 Según una forma alternativa preferida de la invención, el cromóforo fluorescente A y/o A' es catiónico y comprende al menos un radical amonio cuaternario, tal como los resultantes de los tintes de polimetino de las siguientes fórmulas (VI) y (VI'):



fórmulas (VI) y (VI') con:

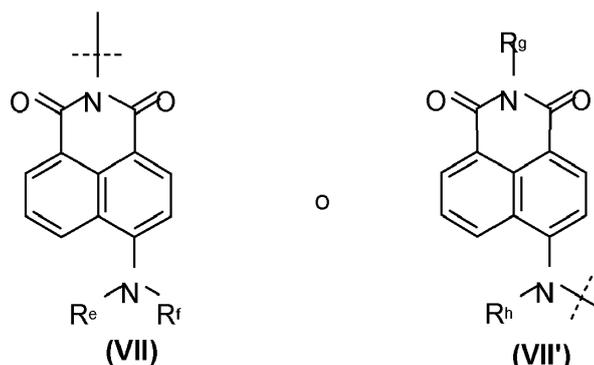
- 40
- W<sup>+</sup> que representa un grupo heterocíclico o heteroarilo catiónico, particularmente que comprende un amonio cuaternario opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituidos en particular con uno o más grupos hidroxilo;
  - W<sup>+</sup> que representa un radical heterocíclico o heteroarilo divalente según se definen para W<sup>+</sup>;
  - Ar que representa un grupo arilo, tal como fenilo o naftilo, opcionalmente sustituido preferiblemente con i) uno o más átomos de halógeno, tales como flúor o cloro; ii) uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), preferiblemente grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), tales como metilo; iii) uno o más grupos hidroxilo; iv) uno o más grupos alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), tales como metoxi; v) uno o más grupos hidroxil-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), tales como hidroxietilo; vi) uno o más grupos amino o (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-amino, preferiblemente la parte alquílica, un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), opcionalmente sustituido con uno o más hidroxilos, tales como (di)hidroxietilamino; vii)
- 45

uno o más grupos acilamino; viii) uno o más grupos heterocicloalquilo, tales como piperacínilo o piperidinilo, o grupos heteroarilo de 5 o 6 miembros, tales como pirrolidinilo, piridinilo e imidazolinilo;

- **Ar'** que es un radical arilo divalente según se define para **Ar**;
- 5 • **m'** que representa un número entero entre 1 y 4 inclusive; en particular, m tiene el valor 1 o 2, más preferiblemente 1;
- **R<sup>c</sup>** y **R<sup>d</sup>**, que son idénticos o diferentes, que representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), preferiblemente alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), opcionalmente sustituido o bien **R<sup>c</sup>**, contiguo con **W<sup>+</sup>** o **W<sup>+</sup>**, y/o **R<sup>d</sup>**, contiguo con **Ar** o **Ar'**, que forman, con los átomos que los soportan, un (hetero)cicloalquilo; en particular, **R<sup>c</sup>** es contiguo con **W<sup>+</sup>** o **W<sup>+</sup>** y forma un (hetero)cicloalquilo, tal como ciclohexilo;
- 10 • **Q<sup>-</sup>** que es un ion conjugado aniónico orgánico o inorgánico según se define anteriormente;
- (\*) que representa la parte del cromóforo conectada al resto de la fórmula (I).

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

15



fórmulas (VII) y (VII') en las que:

- 20 • **R<sup>e</sup>**, **R<sup>f</sup>**, **R<sup>g</sup>**, y **R<sup>h</sup>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino o trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amonio, tal como trimetilamonio;

- representa el enlace que conecta el radical naftalimidilo al resto de la molécula a través de X o X', si p = 1 o p' = 1, o bien a través de C<sub>sat</sub> o C<sub>sat</sub>' si p = 0 o p'=0.

25 Según una realización de la invención, p = 1, z = t' = 0, t = 1 y **T** representa -N(R)-, preferiblemente en la posición para sobre **Ar** con respecto al grupo funcional olefina -C(R<sup>c</sup>)=C(R<sup>d</sup>)-

En una forma alternativa en particular, p = 1, z = t' = 0, t = 1 y **T** representa -N(R)-, preferiblemente en la posición para sobre **Ar** con respecto al grupo funcional estirilo -C(R<sup>c</sup>)=C(R<sup>d</sup>)-, y **T'** representa un grupo -N(R)-, -N<sup>+</sup>(R)(R<sup>e</sup>)- o imidazolio.

30

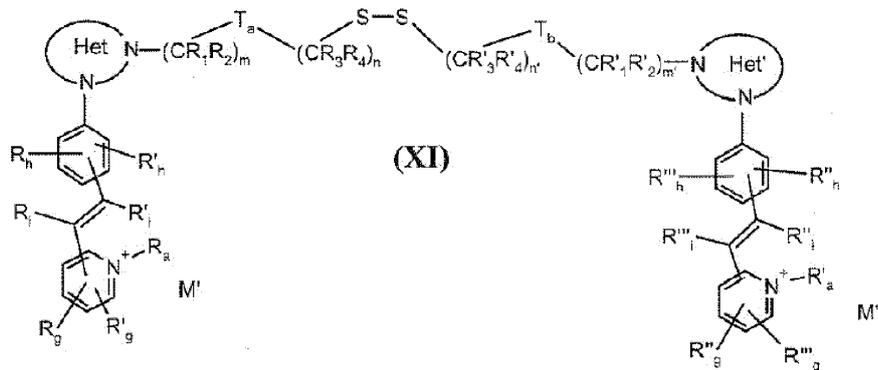
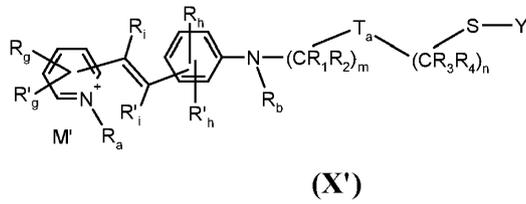
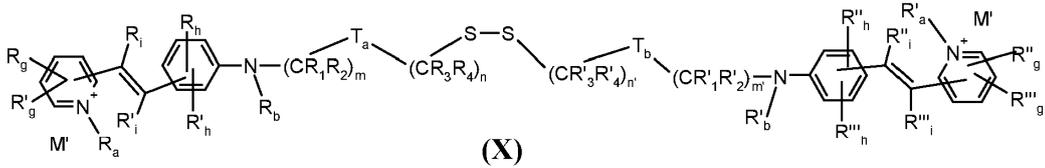
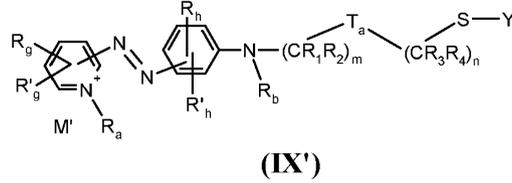
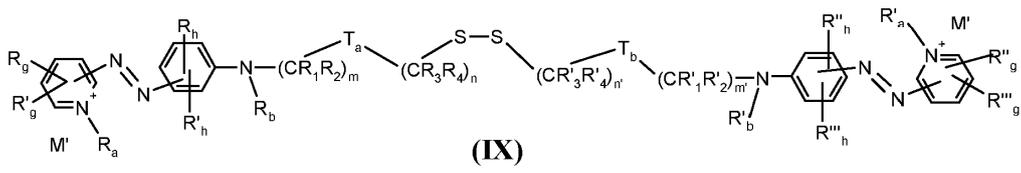
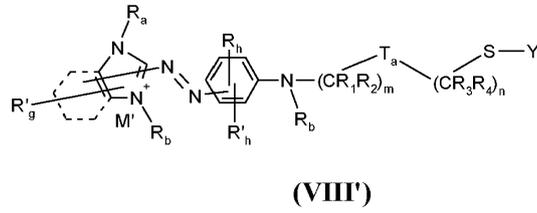
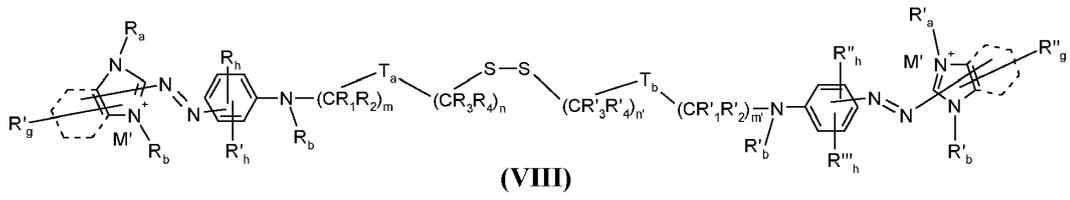
Preferiblemente, **W<sup>+</sup>** o **W<sup>+</sup>** es un imidazolio, piridinio, bencimidazolio, pirazolio, benzotiazolio y quinolinio opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes.

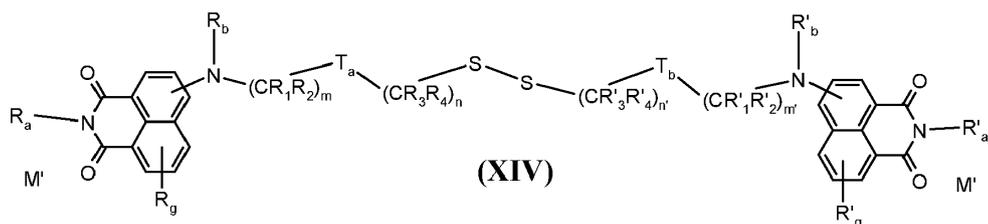
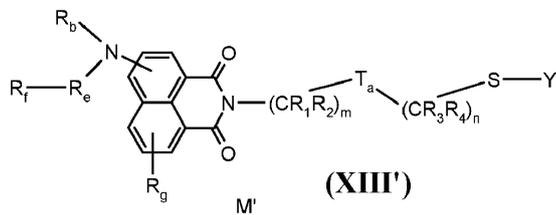
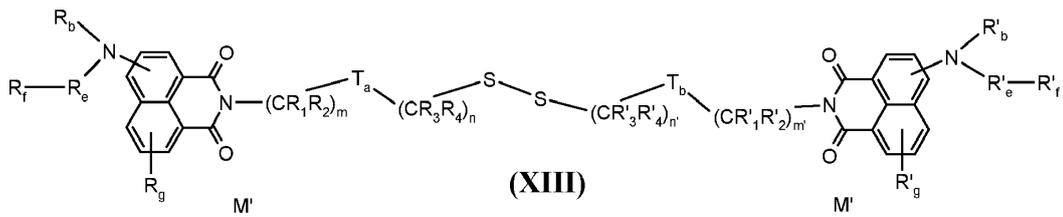
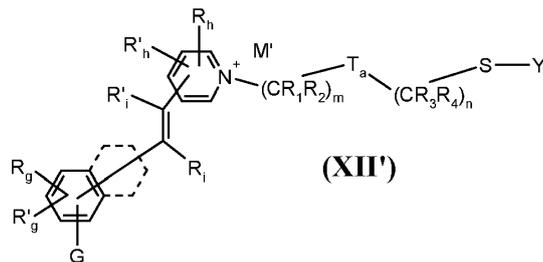
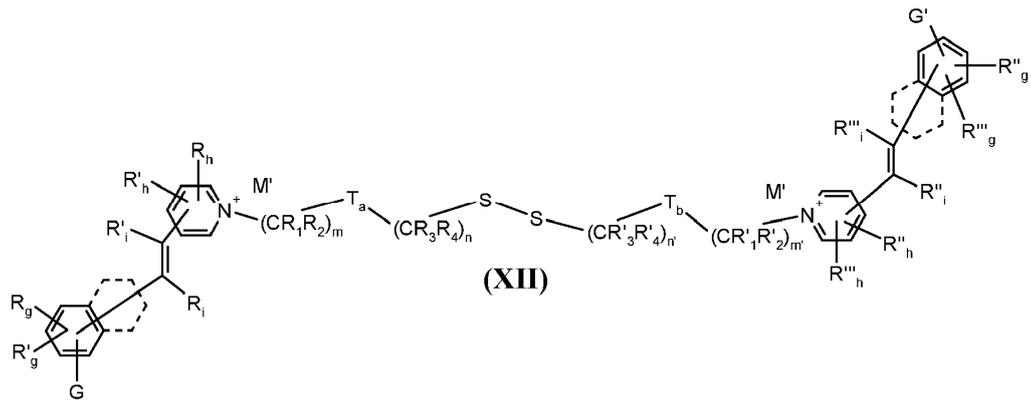
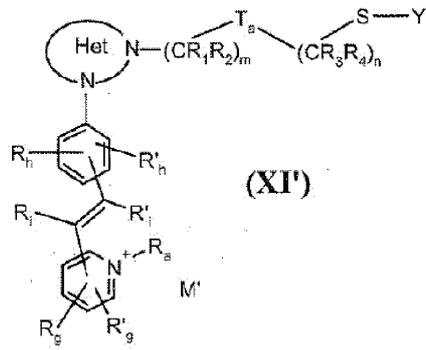
35

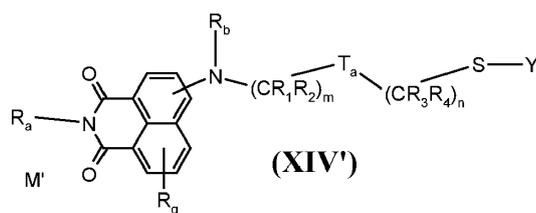
Según una realización particularmente preferida de la invención, **A** y/o **A'** representan el cromóforo (VI') según se define anteriormente, con **m'** = 1, representando **Ar** un grupo fenilo sustituido en la posición para con respecto al grupo estirilo -C(R<sup>d</sup>)=C(R<sup>c</sup>)- con un grupo (di)(hidroxi)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino, tal como dihidroxi-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, y representando **W<sup>+</sup>** un grupo imidazolio o piridinio, preferiblemente un grupo piridinio orto o para.

40

Se puede hacer mención, como ejemplos de tintes de la invención, a los tintes de disulfuro elegidos de las fórmulas (VIII) a (XIV) y los tintes de tiol o tiol protegido elegidos de las siguientes fórmulas (VIII') a (XIV'):







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

- 5
- G y G', que son idénticos o diferentes, representan un grupo  $-NR_cR_d$ ,  $-NR'_cR'_d$  o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que está opcionalmente sustituido pero preferiblemente no está sustituido; preferiblemente, G y G' representan un grupo  $-NR_cR_d$  y  $-NR'_cR'_d$ , respectivamente;
  - R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente un átomo de hidrógeno;

10

  - R<sub>a</sub> y R'<sub>a</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un grupo aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino o di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los soporta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente de o idéntico a nitrógeno; preferiblemente, R<sub>a</sub> y R'<sub>a</sub> representan un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo, o un grupo bencilo;

15

  - R<sub>b</sub> y R'<sub>b</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que está opcionalmente sustituido; preferiblemente R<sub>b</sub> y R'<sub>b</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o bencilo;
  - R<sub>c</sub>, R'<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> y R'<sub>d</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que está opcionalmente sustituido; R<sub>c</sub>, R'<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> y R'<sub>d</sub> representan preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, amino o (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-amino, o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> opcionalmente sustituido con i) un grupo hidroxilo, ii) un grupo amino, iii) un grupo (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-amino o iv) un grupo amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N)<sup>+</sup>; o bien dos radicales adyacentes, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub> o R'<sub>c</sub> y R'<sub>d</sub>, soportados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo; preferiblemente, el heterociclo o el heteroarilo es monocíclico y comprende entre 5 y 7 miembros de anillo; más preferiblemente, los grupos se eligen de imidazolilo y pirrolidinilo;

20

  - R<sub>e</sub> y R'<sub>e</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado o una cadena hidrocarbonada de alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> que está opcionalmente insaturada;

25

  - R<sub>f</sub> y R'<sub>f</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un grupo di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, (R'')(R''')N- o amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N)<sup>+</sup> donde R'', R''' y R'''' que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bien (R'')(R''')(R''''N)<sup>+</sup> representa un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido, preferiblemente un grupo imidazolinio opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

30

  - R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R''<sub>g</sub>, R'''<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R''<sub>h</sub> y R'''<sub>h</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poli)hidroxi-alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> opcionalmente sustituido con un grupo elegido de alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino y di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, o bien los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno; preferiblemente, R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R''<sub>g</sub>, R'''<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R''<sub>h</sub> y R'''<sub>h</sub> representan un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

35

  - o bien dos grupos R<sub>g</sub> y R'<sub>g</sub>, R''<sub>g</sub> y R'''<sub>g</sub>, R<sub>h</sub> y R'<sub>h</sub> y R''<sub>h</sub> y R'''<sub>h</sub>, soportados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un anillo de benzo o indeno o 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(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poli)hidroxi-alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>),

40

45

5 alquilcarboniloxi alcoxicarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> opcionalmente sustituido con un grupo elegido de alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino y di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, o bien los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno; preferiblemente, R<sub>g</sub> y R'<sub>g</sub> y R''<sub>g</sub> y R'''<sub>g</sub> forman juntos un grupo benzo;

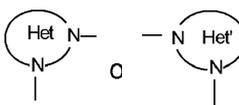
• o bien dos grupos R<sub>i</sub> y R<sub>g</sub>, R''<sub>i</sub> y R'''<sub>g</sub>, R'<sub>i</sub> y R'<sub>h</sub> y/o R''<sub>i</sub> y R''<sub>h</sub> forman juntos un (hetero)cicloalquilo condensado, preferiblemente cicloalquilo, tal como ciclohexilo;

10 • o bien, cuando G representa -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub> y G' representa -NR'<sub>c</sub>R'<sub>d</sub>, dos grupos R<sub>c</sub> y R'<sub>g</sub>, R'<sub>c</sub> y R''<sub>g</sub>, R<sub>d</sub> y R<sub>g</sub> y R'<sub>d</sub> y R'''<sub>g</sub> forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado opcionalmente sustituido con uno o más grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente un heterociclo que comprende uno o dos heteroátomos elegidos de nitrógeno y oxígeno y que comprende entre 5 y 7 miembros de anillo; más preferiblemente, el heterociclo se elige de los grupos morfolinilo, piperacínilo, piperidinilo y pirrolidinilo;

15 • R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub> y R'''<sub>i</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

20 • R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub> y R'<sub>4</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino o di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los soporta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente de o idéntico a nitrógeno; preferiblemente R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub> y R'<sub>4</sub> son átomos de hidrógeno o un grupo amino; más preferiblemente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub> y R'<sub>4</sub> representan un átomo de hidrógeno;

25 • T<sub>a</sub> y T<sub>b</sub>, que son idénticos o diferentes, representan i) bien un enlace covalente σ, ii) bien uno o más radicales o sus combinaciones elegidos de -SO<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -N(R)-, -N<sup>+</sup>(R)(R<sup>o</sup>)- o -CO-, representando R y R<sup>o</sup>, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); preferiblemente, T<sub>a</sub> es idéntico a T<sub>b</sub> y representa un enlace covalente σ o un grupo elegido de -N(R)-, -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- y -N<sup>+</sup>(R)(R<sup>o</sup>)-, representando R y R<sup>o</sup>, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; más preferiblemente, T<sub>a</sub> y T<sub>b</sub> representan un enlace σ; iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico que son preferiblemente monocíclicos, que preferiblemente son idénticos, que preferiblemente comprenden dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y que comprenden preferiblemente de 5 a 7 miembros de anillo, tales como imidazolio;

30  , que son idénticos o diferentes, representan un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; preferiblemente, los heterociclos son idénticos, monocíclicos y saturados y comprenden, en total, dos átomos de nitrógeno y de 5 a 8 miembros de anillo;

35  representa un grupo arilo o heteroarilo condensado al anillo de imidazolio o fenilo; o bien está ausente del anillo de imidazolio o fenilo; preferiblemente, cuando está presente el anillo, el anillo es un benzo;

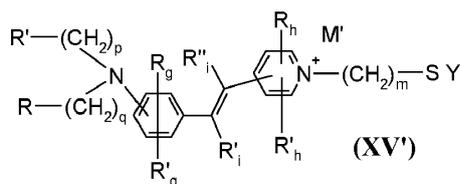
40 • m, m', n y n', que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 6 inclusive, representando m + n y m' + n', que son idénticos o diferentes, un número entero entre 1 y 10 inclusive; preferiblemente, m + n = m' + n' = un número entero entre 2 y 4 inclusive; más preferiblemente, m + n = m' + n' = un número entero igual a 2;

• Y es como se define anteriormente; en particular, Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo protector, tal como:

➤ alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo, tal como metilcarbonilo o etilcarbonilo;

45 ➤ arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;



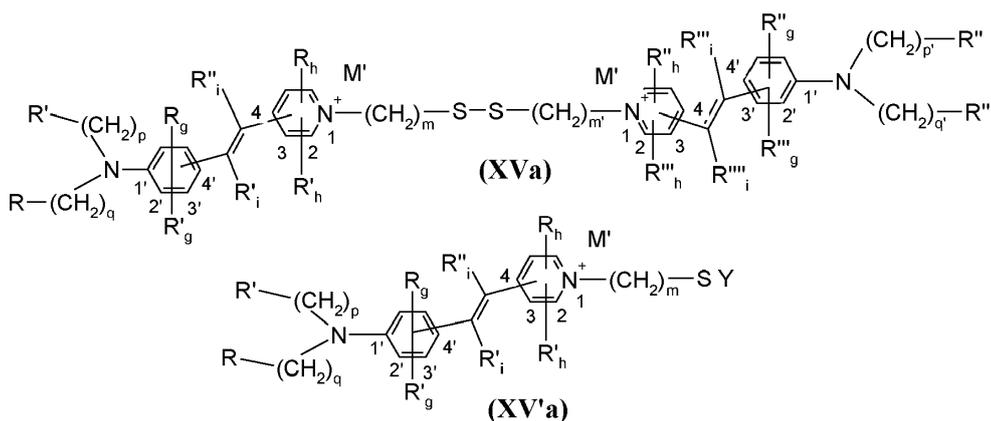


sus sales de ácidos orgánicos o inorgánicos, isómeros ópticos, isómeros geométricos y solvatos, tales como hidratos; fórmulas **(XV)** y **(XV')** en las que:

- 5
- R y R<sup>''</sup>, que son idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo o un grupo amino (NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>) o amonio (N<sup>+</sup>R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>) An<sup>-</sup>, preferiblemente un grupo hidroxilo, representando R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub>, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
- o bien dos grupos alquilo R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> del grupo amino o amonio forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno, tal como morfolinilo, piperacinilo, piperidinilo, pirrolilo, morfolinio, piperacino, piperidinio o pirrolinio, y representando An<sup>-</sup> un ion conjugado aniónico;
- 10
- R' y R'', que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo según se define para R para R<sup>''</sup>, respectivamente;
- 15
- R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R<sup>''</sup><sub>g</sub>, R<sup>'''</sup><sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R<sup>''</sup><sub>h</sub> y R<sup>'''</sup><sub>h</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, ciano, carboxilo, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poli)hidroxi-alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carboniloxi, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilamino, acilamino, carbamoilo o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) opcionalmente sustituido con un grupo elegido de alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), hidroxilo, ciano, carboxilo, amino o (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, o bien los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo que es idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno; en particular, R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R<sup>''</sup><sub>g</sub>, R<sup>'''</sup><sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R<sup>''</sup><sub>h</sub> y R<sup>'''</sup><sub>h</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
- 20
- R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R<sup>''</sup><sub>i</sub> y R<sup>'''</sup><sub>i</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); en particular, R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R<sup>''</sup><sub>i</sub> y R<sup>'''</sup><sub>i</sub> representan un átomo de hidrógeno;
- 25
- m, m', que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 10 inclusive, en particular un número entero entre 2 y 4 inclusive; preferiblemente m y m' tienen el valor 2;
  - p, p', q y q', que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 6 inclusive;
  - M' representa un ion conjugado aniónico; e
- 30
- Y es según se define anteriormente;

entendiéndose que, cuando el compuesto de fórmula **(XV)** o **(XV')** comprende otras partes catiónicas, se combina con uno o más iones conjugados aniónicos que hacen posible alcanzar la neutralidad eléctrica de la fórmula **(XV)** o **(XV')**.

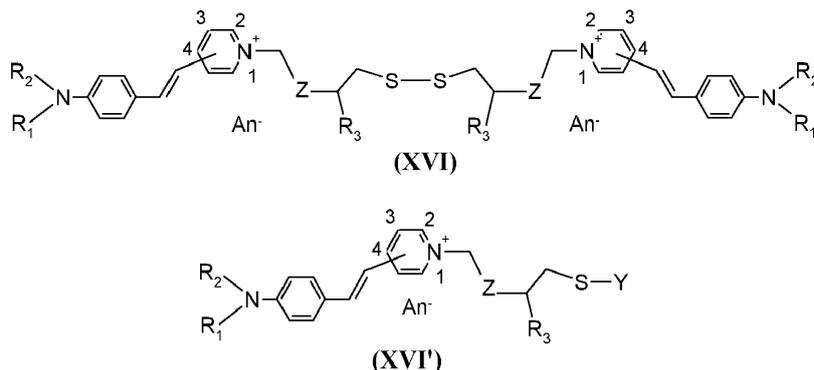
- 35
- Según una forma específica de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula **(XVa)** o **(XV'a)**, que tienen un grupo etenileno que conecta la parte de piridinio al fenilo en la posición orto o para del piridinio, es decir como 2,4', 4,2' o 4,4':



con R, R', R'', R''', R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R''<sub>g</sub>, R''''<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R''<sub>h</sub>, R''''<sub>h</sub>, R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, R''''<sub>i</sub>, m, m', p, p', q, q', Y y M' según se definen anteriormente en las fórmulas (XV) y (XV'). En particular, R<sub>h</sub> y R''<sub>h</sub> están en la posición orto del grupo piridinio y R'<sub>h</sub> y R''<sub>h</sub> representan un átomo de hidrógeno. Otro aspecto de la invención se refiere a los tintes de fórmula (XVa) o (XV'a) que tienen grupos R<sub>g</sub> y R''<sub>g</sub> en la posición 3' y grupos R'<sub>g</sub>/R''<sub>g</sub> que representan un átomo de hidrógeno.

Ventajosamente, los tintes de fórmula (XVa) y (XV'a) tienen su grupo etenileno en la posición para del fenilo que soporta el grupo amino R'(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-R y/o R''(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-R'', es decir en la posición 4', y preferiblemente tienen un grupo etenileno o estililo que conecta la parte de piridinio al fenilo en la posición orto del piridinio, es decir como 2,4'.

Según otra forma específica de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula (XVI) o (XVI'):



fórmula (XVI) o (XVI') en la que:

- **R<sub>1</sub>** representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido con uno o más grupos hidroxilo o -C(O)OR', representando R' un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bien un grupo -C(O)-O<sup>-</sup> y, en el último caso, un ion conjugado aniónico An<sup>-</sup> está ausente; en particular R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido con uno o más grupos hidroxilo y más específicamente con un solo grupo hidroxilo;
- **R<sub>2</sub>** representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- o bien los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman, junto con el átomo de nitrógeno que los soporta, un radical heterocíclico saturado sustituido al menos con un hidroxilo, (poli)hidroxi-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y/o -C(O)OR', representando R' un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o bien un grupo -C(O)-O<sup>-</sup> y, en este caso, un ion conjugado aniónico An<sup>-</sup> está ausente, tal como pirrolidinilo y piperidilo;
- **R<sub>3</sub>** representa un átomo de hidrógeno o un grupo -C(O)OR'', representando R'' un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o bien R<sub>3</sub> representa un grupo -C(O)-O<sup>-</sup> y, en este caso, un ion conjugado aniónico An<sup>-</sup> está ausente;
- **Z** representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)- o -N(R)-C(O)-, o un grupo alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> divalente interrumpido por un grupo amido -C(O)-N(R)- y -N(R)-C(O)-, tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C(O)-N(R)-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(R)-C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, representando n' un número entero entre 0 y 3 inclusive; preferiblemente, n' tiene un valor 0, 2, 3; representando p un número entero entre 0 y 4 inclusive, representando n'' un número entero

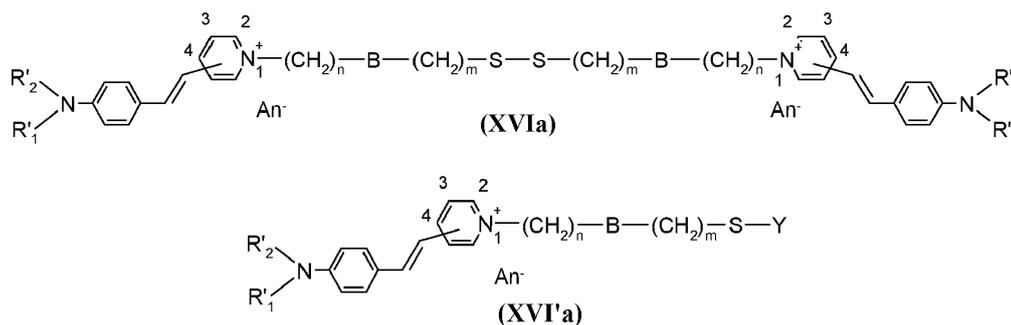
entre 0 y 3 inclusive y en particular  $n' = n'' = p = 0$ , y representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

- **An<sup>-</sup>** representa un ion conjugado aniónico;
- **Y** es según se define anteriormente;

5 entendiéndose que, cuando el compuesto de fórmula **(XVI)** o **(XVI')** comprende otras partes catiónicas, se combina con uno o más iones conjugados aniónicos lo que hace posible alcanzar la neutralidad eléctrica de la fórmula **(XVI)** o **(XVI')**.

Según una forma específica de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula **(XVIa)** o **(XVI'a)**:

10



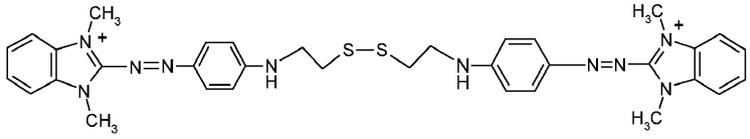
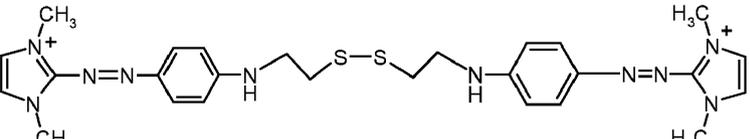
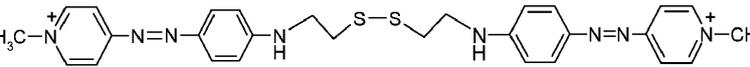
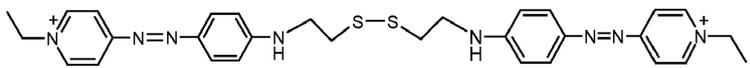
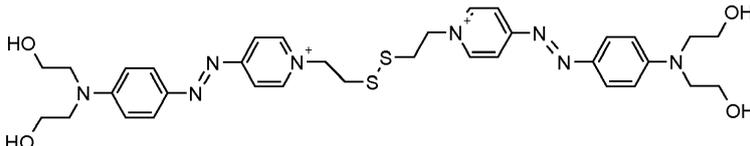
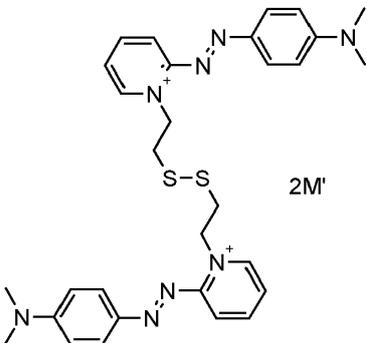
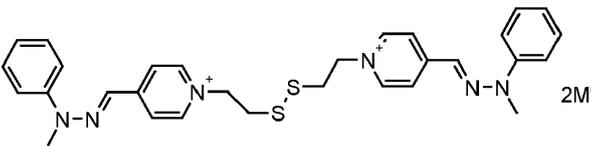
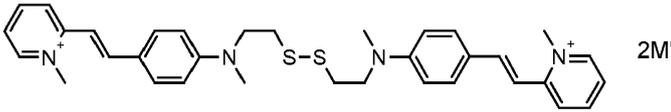
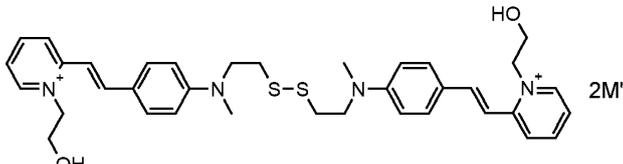
fórmulas **(XVIa)** y **(XVI'a)** en las que:

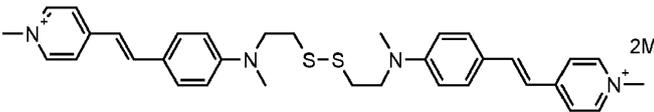
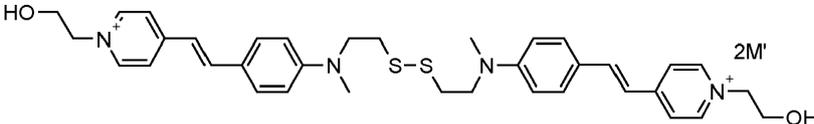
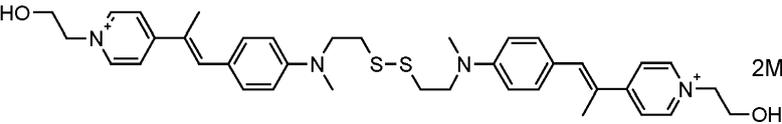
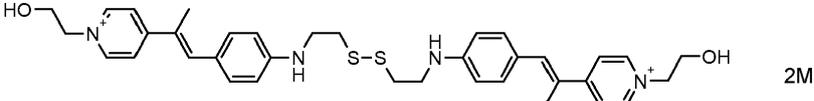
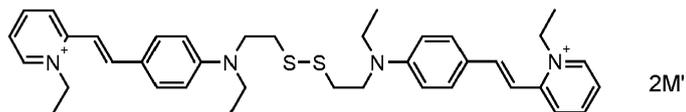
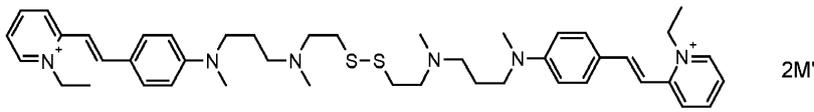
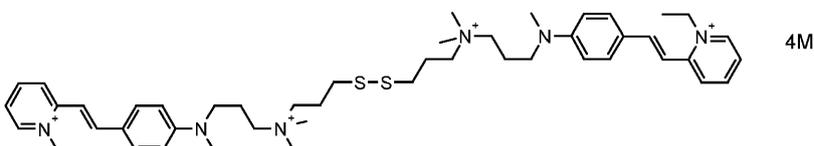
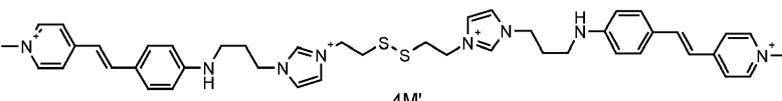
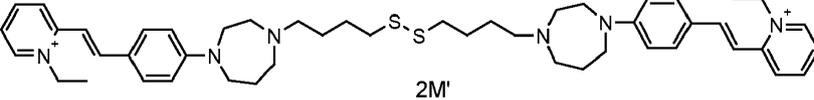
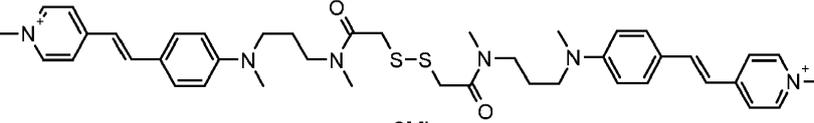
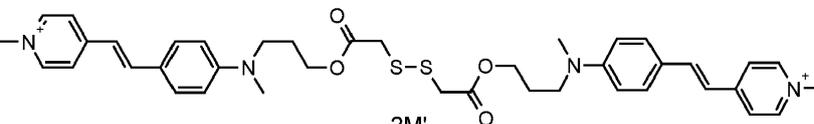
- 15
- **R'<sub>1</sub>** representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con uno o más grupos hidroxilo, particularmente con solo un grupo hidroxilo, o grupos -C(O)OR', representando R' un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o bien un grupo -C(O)-O<sup>-</sup> y, en el último caso, un ion conjugado aniónico An<sup>-</sup> está ausente; preferiblemente, **R'<sub>1</sub>** representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con un grupo hidroxilo;
- 20
- **R'<sub>2</sub>** representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, en con solo un grupo hidroxilo;
- más particularmente, R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> son idénticos;
- **An<sup>-</sup>** representa un ion conjugado aniónico según se define anteriormente;
  - **B** representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)- o -N(R)-C(O)-, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); preferiblemente, R = H;
- 25
- **n** y **m**, que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 4 inclusive; preferiblemente, n tiene un valor 3 y m tiene un valor 2;
  - **Y** es según se define anteriormente;

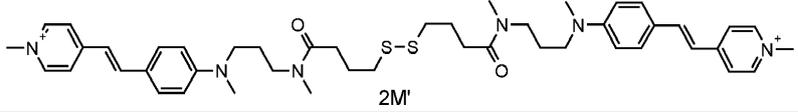
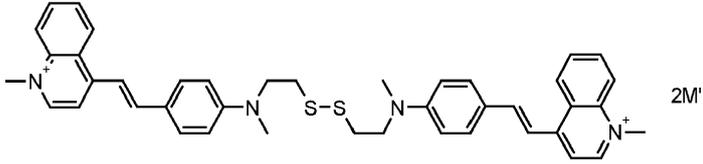
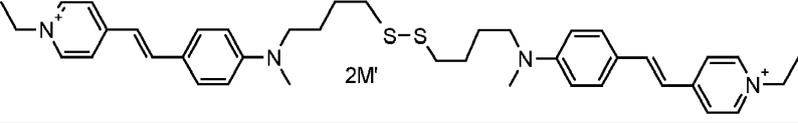
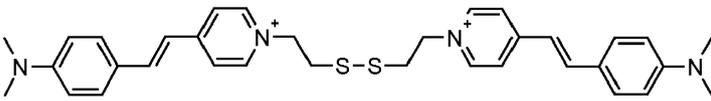
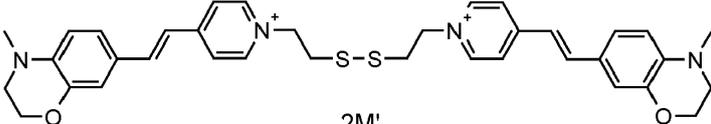
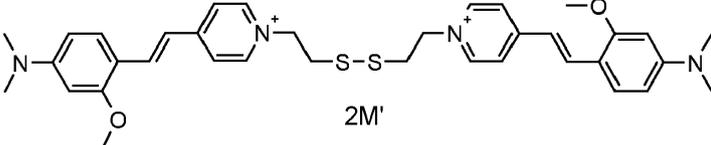
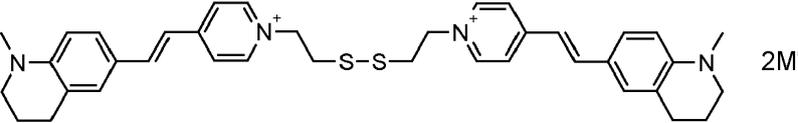
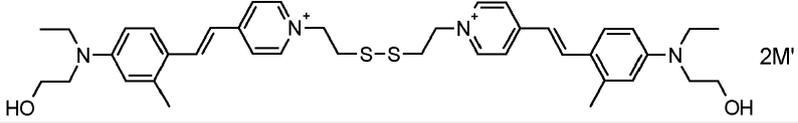
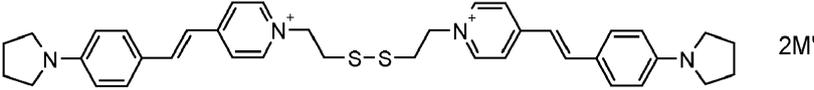
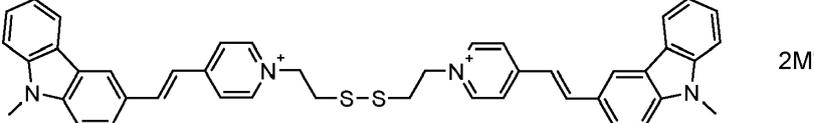
entendiéndose que el enlace entre el anillo de piridinio y el doble enlace del grupo etenileno o estirilo está situado en la posición 2 o 4 position del piridinio, preferiblemente en la posición 4.

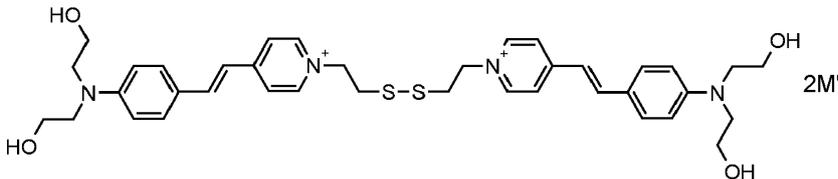
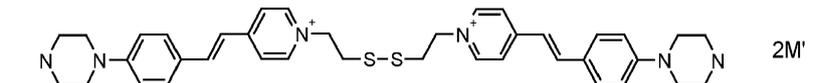
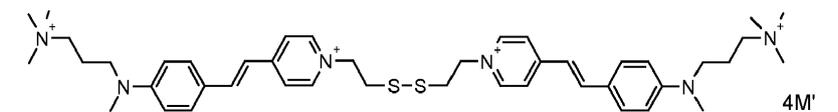
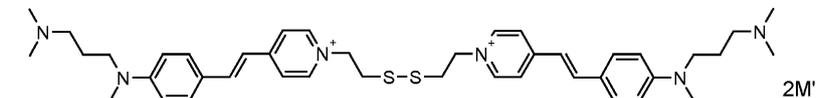
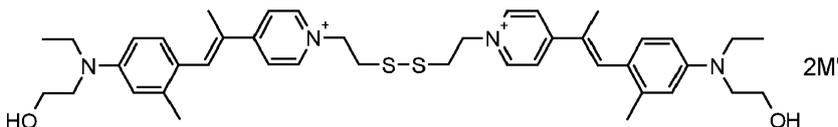
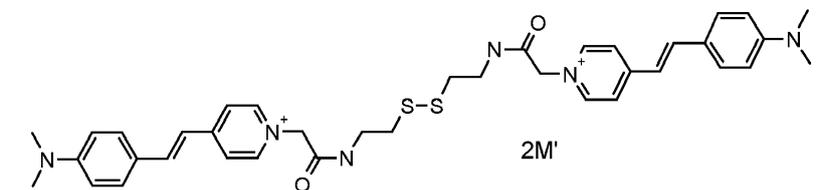
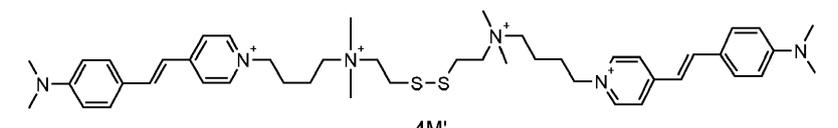
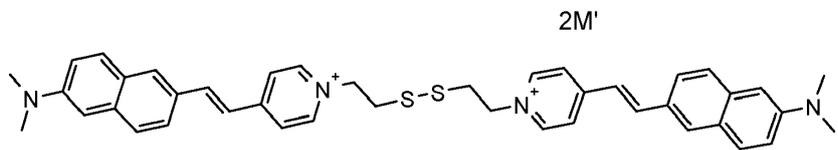
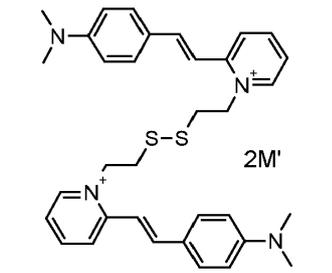
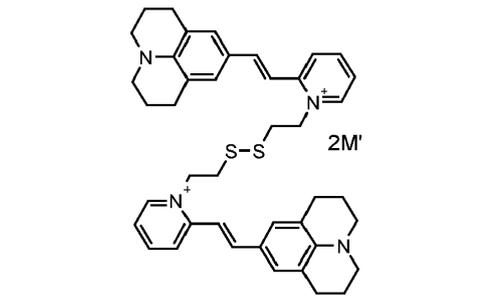
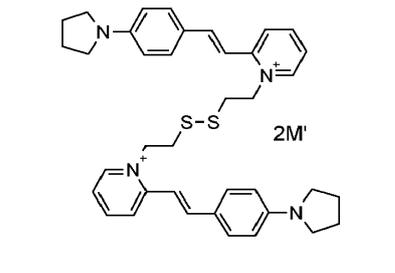
30

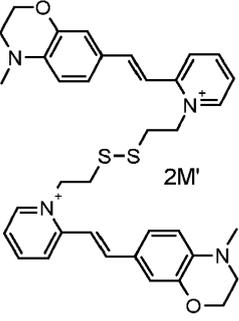
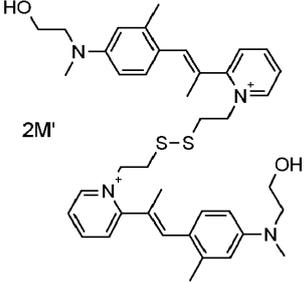
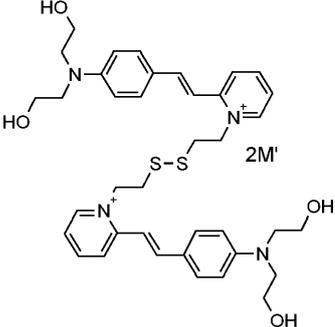
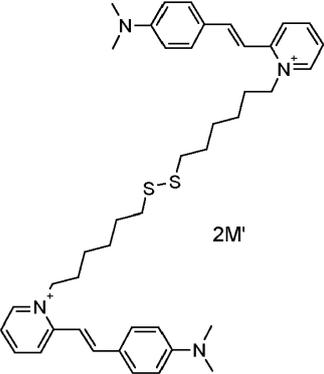
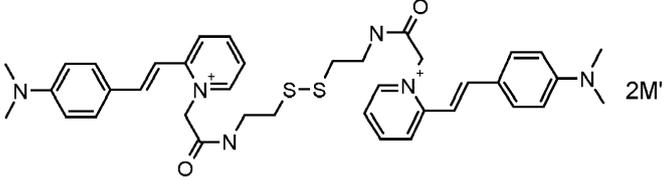
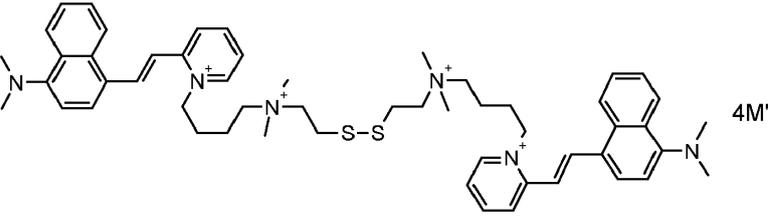
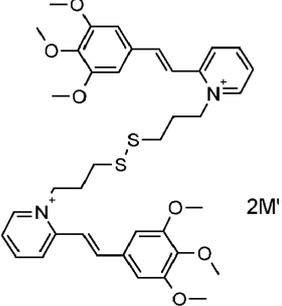
Se puede hacer mención, como ejemplos de tintes de disulfuro, tiol y tiol protegido de fórmula **(I)** de la invención, a aquellos con las siguientes estructuras químicas:

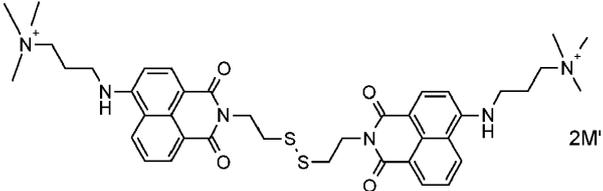
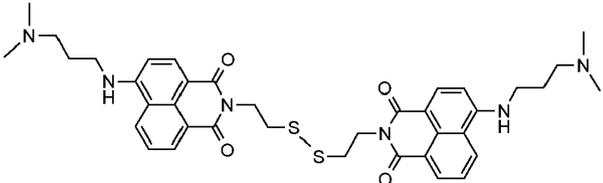
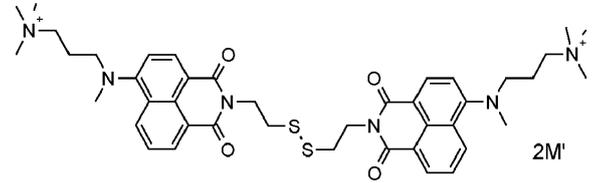
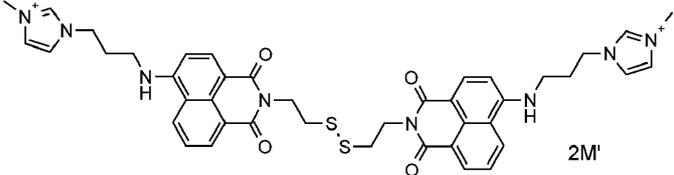
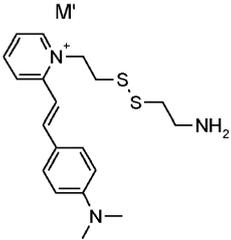
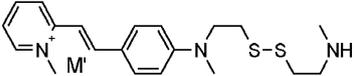
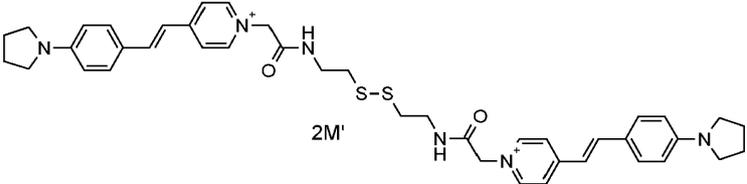
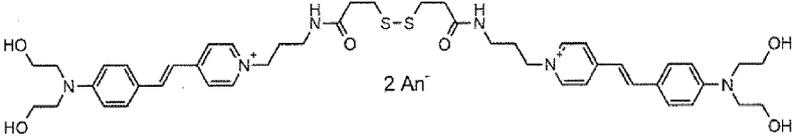
|  |                 |
|--|-----------------|
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>   | <u><b>1</b></u> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>   | <u><b>2</b></u> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>   | <u><b>3</b></u> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>   | <u><b>4</b></u> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>  | <u><b>5</b></u> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p> | <u><b>6</b></u> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p> | <u><b>7</b></u> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p> | <u><b>8</b></u> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p> | <u><b>9</b></u> |

|  |                  |
|--|------------------|
|     | <b><u>10</u></b> |
|    | <b><u>11</u></b> |
|     | <b><u>12</u></b> |
|    | <b><u>13</u></b> |
|    | <b><u>14</u></b> |
|  | <b><u>15</u></b> |
|  | <b><u>16</u></b> |
|   | <b><u>17</u></b> |
|  | <b><u>18</u></b> |
|  | <b><u>19</u></b> |
|  | <b><u>20</u></b> |

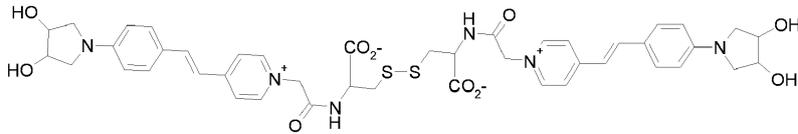
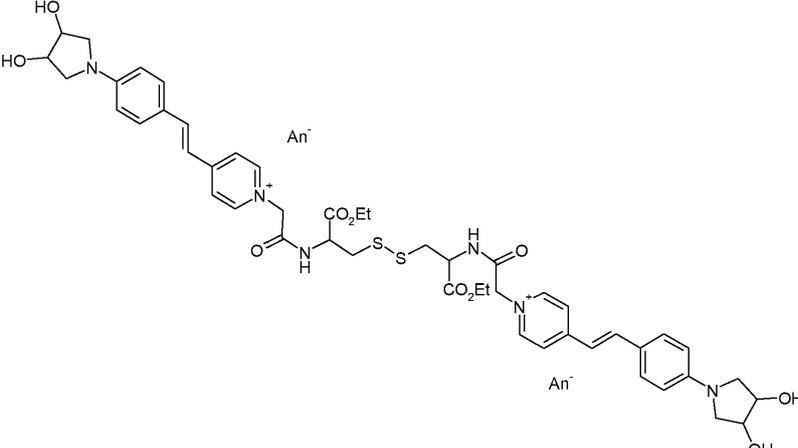
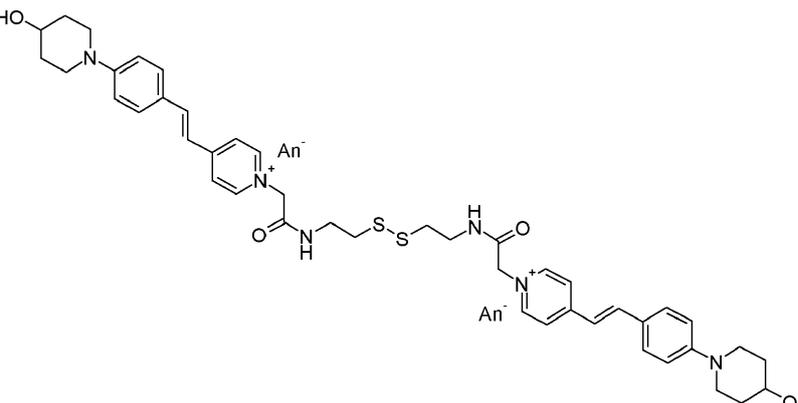
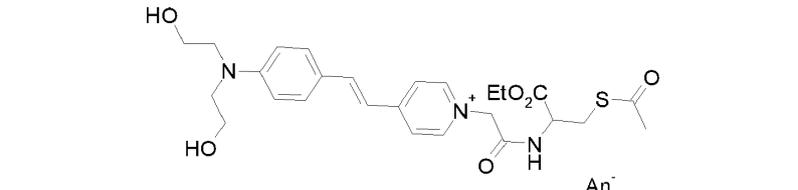
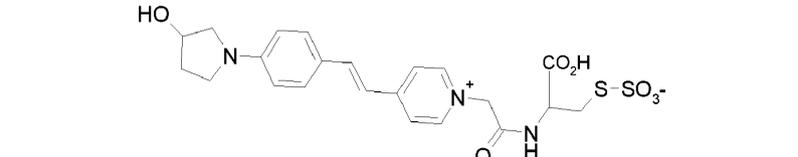
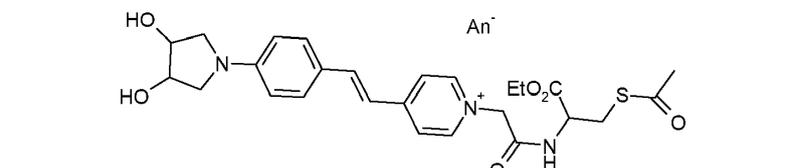
|  |                  |
|--|------------------|
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p>   | <b><u>21</u></b> |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p>    | <b><u>22</u></b> |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p>   | <b><u>23</u></b> |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p>    | <b><u>24</u></b> |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p>   | <b><u>25</u></b> |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p>  | <b><u>26</u></b> |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p> | <b><u>27</u></b> |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p> | <b><u>28</u></b> |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p> | <b><u>29</u></b> |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M'</math></p> | <b><u>30</u></b> |

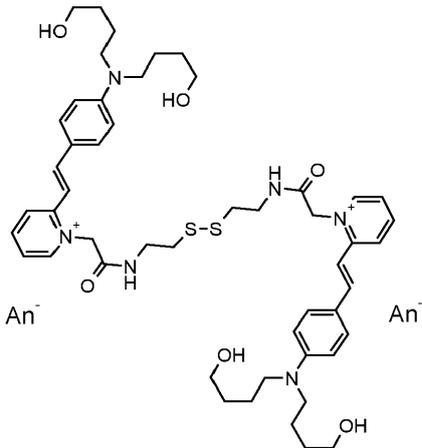
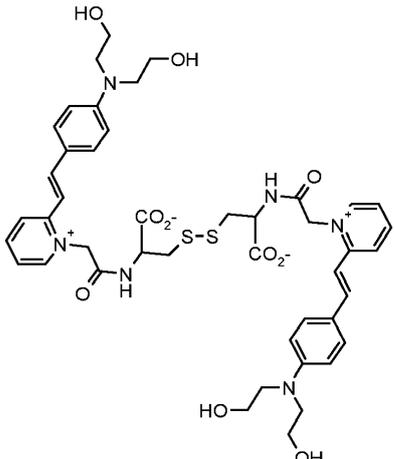
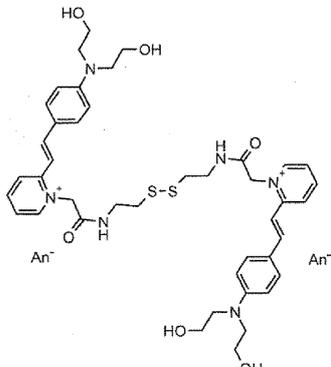
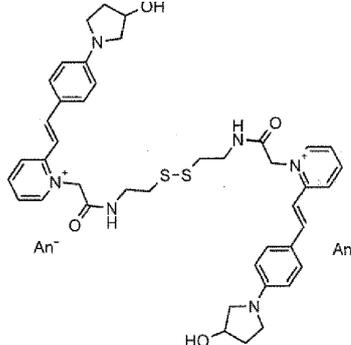
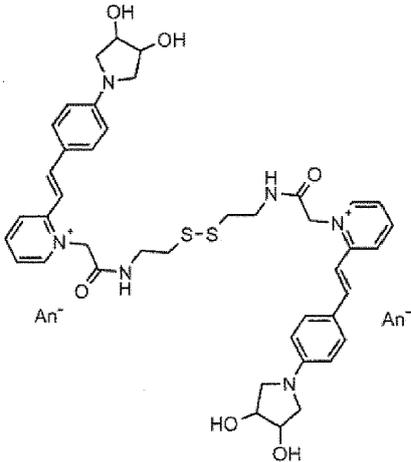
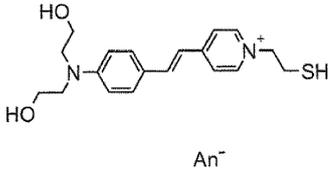
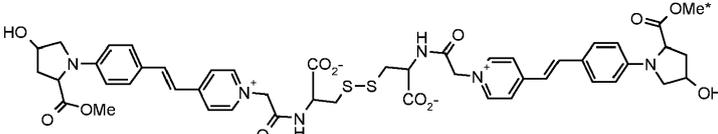
|  |   |
|--|---|
|  <p>2M'</p>    | <p><b><u>31</u></b></p>   |
|  <p>2M'</p>    | <p><b><u>32</u></b></p>   |
|  <p>4M'</p>    | <p><b><u>33</u></b></p>   |
|  <p>2M'</p>    | <p><b><u>34</u></b></p>   |
|  <p>2M'</p>   | <p><b><u>35</u></b></p>   |
|  <p>2M'</p>  | <p><b><u>36</u></b></p>   |
|  <p>4M'</p>  | <p><b><u>37</u></b></p>   |
|  <p>2M'</p>  | <p><b><u>38</u></b></p>   |
|  <p>2M'</p>   |  <p>2M'</p> |
| <p><b><u>39</u></b></p>  | <p><b><u>40</u></b></p>   |
|  <p>2M'</p> | <p><b><u>41</u></b></p>   |

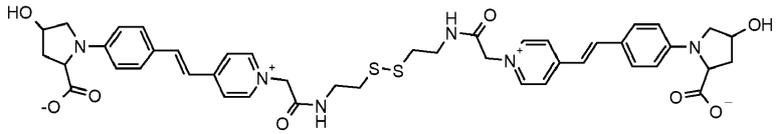
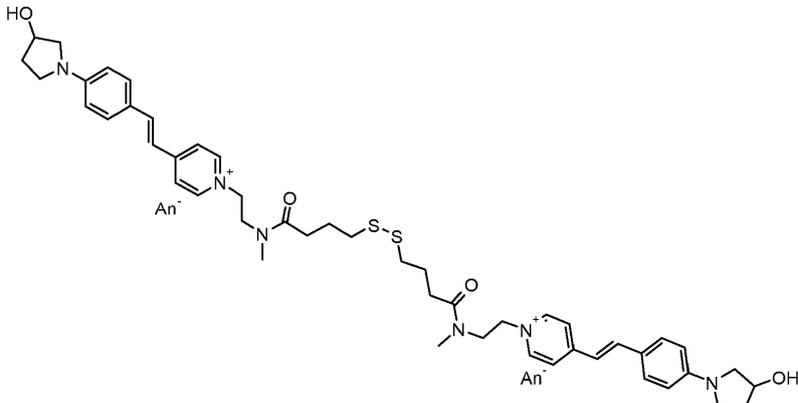
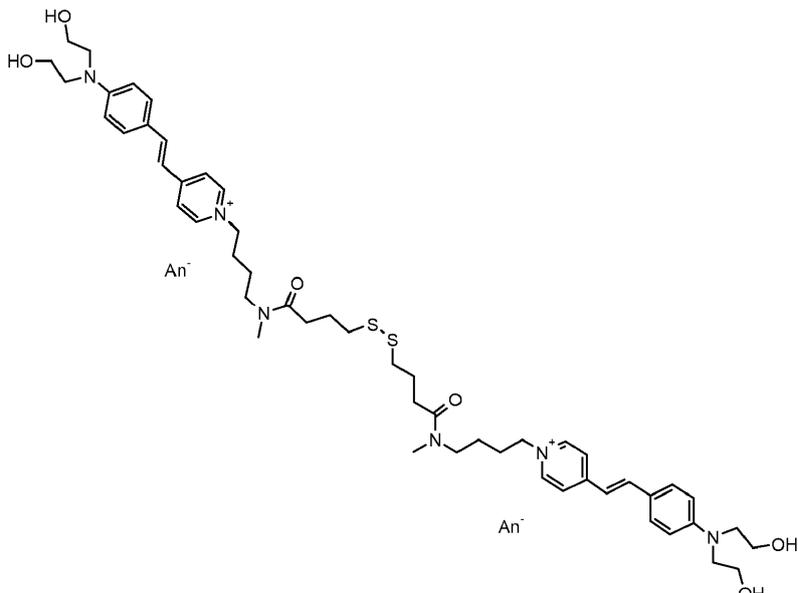
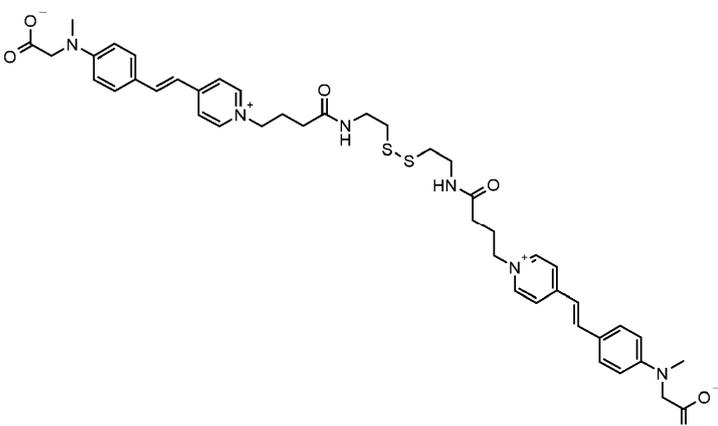
|  |  |  |
|--|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><b>42</b></p>   |  <p style="text-align: center;"><b>43</b></p> |  <p style="text-align: center;"><b>44</b></p> |
|  <p style="text-align: center;"><b>45</b></p>  | <p style="text-align: center;"><b>45</b></p>   |  |
|  <p style="text-align: center;"><b>46</b></p> | <p style="text-align: center;"><b>46</b></p>   |  |
|  <p style="text-align: center;"><b>47</b></p> | <p style="text-align: center;"><b>47</b></p>   |  |
|  <p style="text-align: center;"><b>48</b></p> | <p style="text-align: center;"><b>48</b></p>   |  |

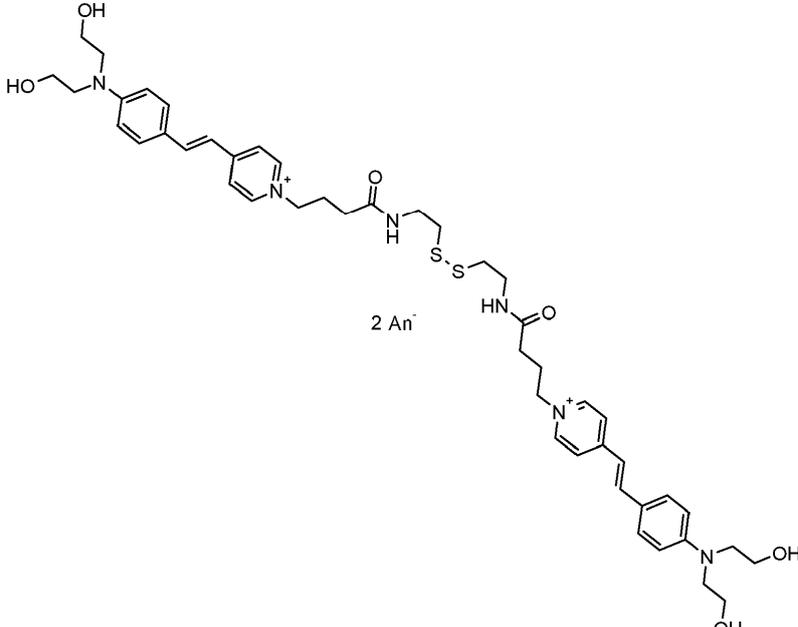
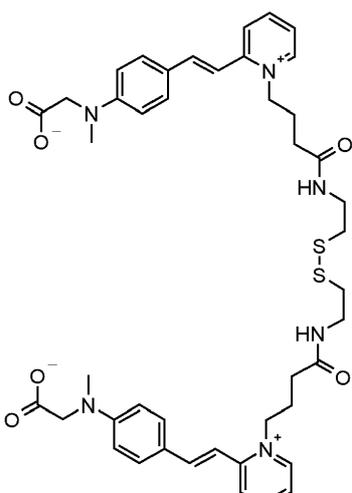
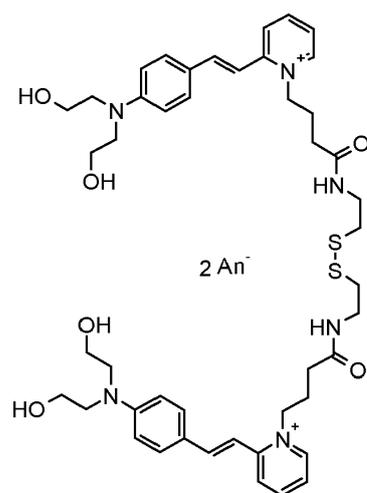
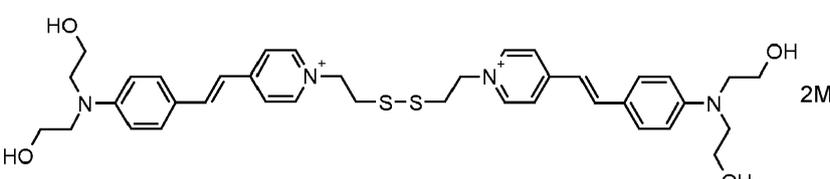
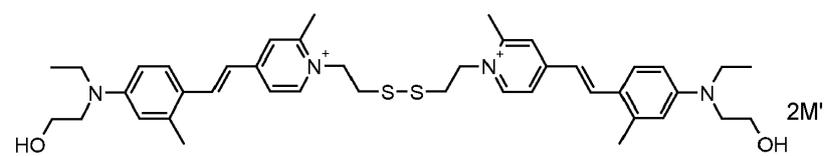
|   |                   |
|---|-------------------|
|  <p style="text-align: right;"><math>2M^+</math></p>       | <b><u>49</u></b>  |
|    | <b><u>49a</u></b> |
|  <p style="text-align: right;"><math>2M^+</math></p>       | <b><u>50</u></b>  |
|  <p style="text-align: right;"><math>2M^+</math></p>     | <b><u>51</u></b>  |
|  <p style="text-align: center;"><math>M^+</math></p>     | <b><u>52</u></b>  |
|  <p style="text-align: center;"><math>M^+</math></p>     | <b><u>53</u></b>  |
|  <p style="text-align: center;"><math>2M^+</math></p>    | <b><u>54</u></b>  |
|  <p style="text-align: center;"><math>2 Ar^+</math></p> | <b><u>55</u></b>  |

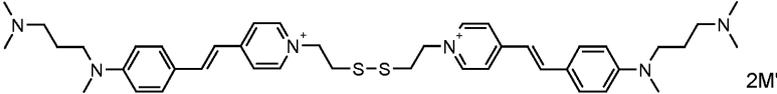
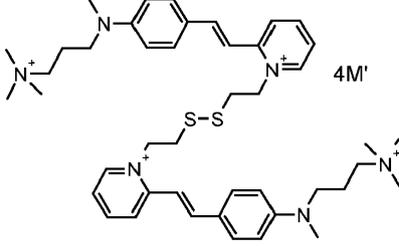
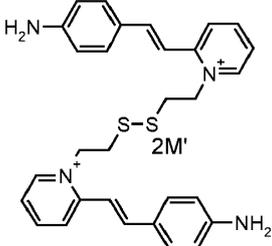
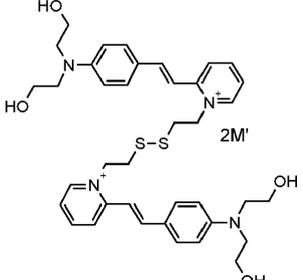
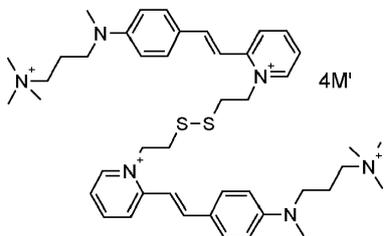
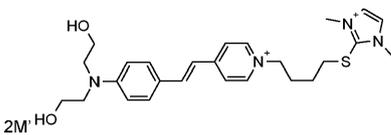
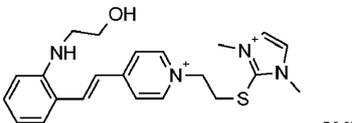
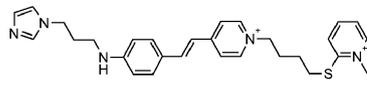
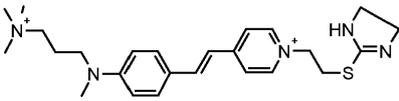
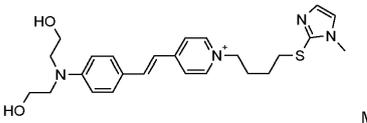
|  |                  |
|--|------------------|
|  | <b><u>56</u></b> |
|  | <b><u>57</u></b> |
|  | <b><u>58</u></b> |
|  | <b><u>59</u></b> |
|  | <b><u>60</u></b> |
|  | <b><u>61</u></b> |
|  | <b><u>62</u></b> |
|  | <b><u>63</u></b> |
|  | <b><u>64</u></b> |

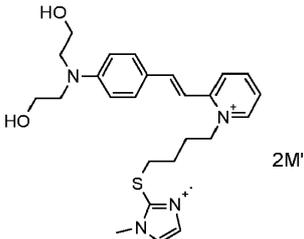
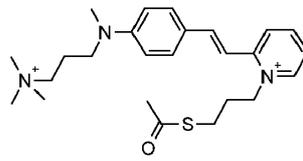
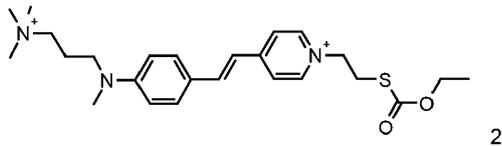
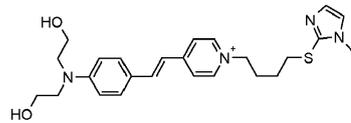
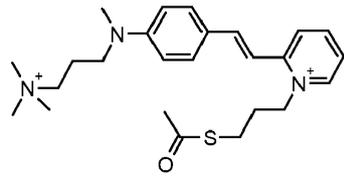
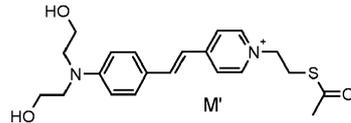
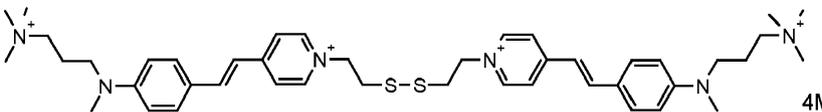
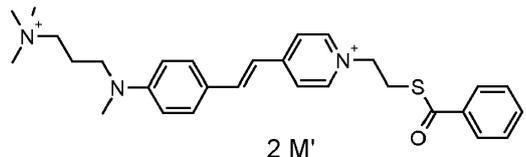
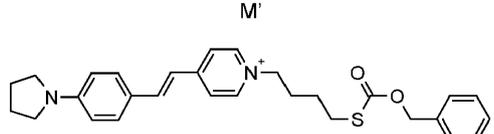
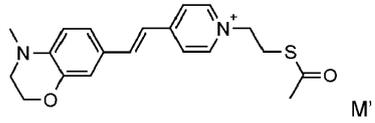
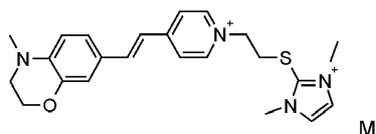
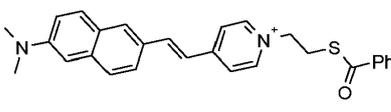
|  |                  |
|--|------------------|
|    | <b><u>65</u></b> |
|    | <b><u>66</u></b> |
|   | <b><u>67</u></b> |
|  | <b><u>68</u></b> |
|  | <b><u>69</u></b> |
|  | <b><u>70</u></b> |

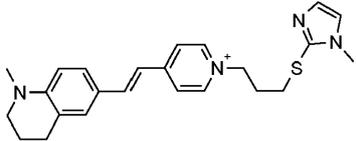
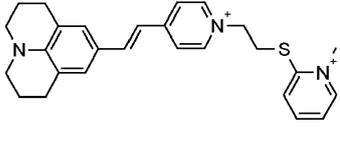
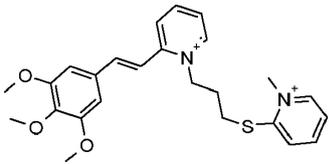
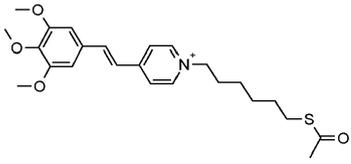
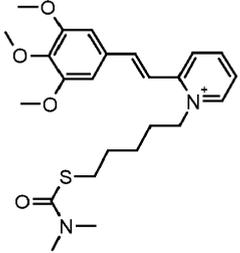
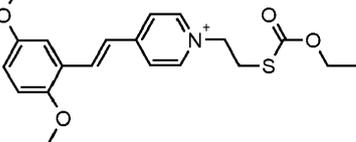
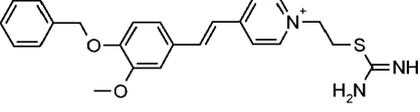
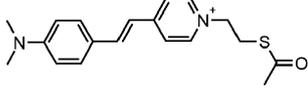
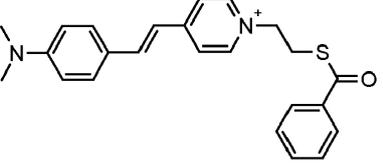
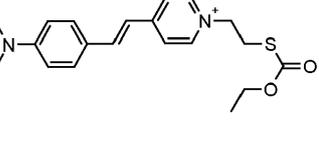
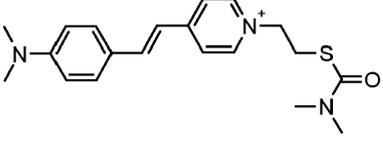
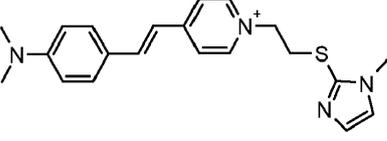
|   |   |
|---|---|
|    |    |
| <b>71</b>   | <b>72</b>   |
|   |   |
| <b>73</b>   | <b>74</b>   |
|    |  |
| <b>75</b>   | <b>76</b>   |
|  <p data-bbox="231 1989 981 2016">Me* representa un metal alcalino o ½ metal alcalinotérreo; o un metilo</p> | <b>77</b>   |

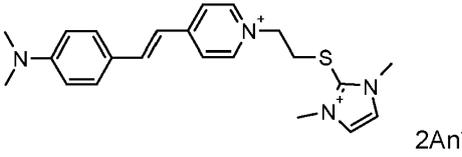
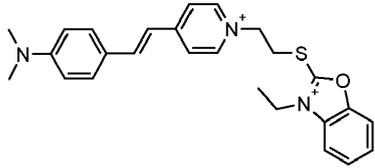
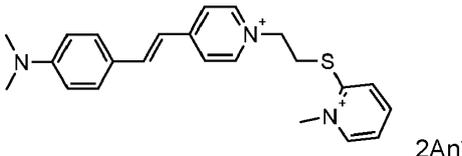
|   |                  |
|---|------------------|
|    | <b><u>78</u></b> |
|   | <b><u>79</u></b> |
|  | <b><u>80</u></b> |
|  | <b><u>81</u></b> |

|  |  |
|--|--|
|  <p>2 An<sup>-</sup></p> | <p><b><u>82</u></b></p>  |
|  <p>2 An<sup>-</sup></p> |  <p>2 An<sup>-</sup></p> |
| <p><b><u>83</u></b></p>  | <p><b><u>84</u></b></p>  |
|  <p>2M'</p>            | <p><b><u>85</u></b></p>  |
|  <p>2M'</p>            | <p><b><u>86</u></b></p>  |

|   |  |
|---|--|
|  <p style="text-align: right;">2M'</p>   | <p><b><u>87</u></b></p>  |
|  <p style="text-align: right;">4M'</p>   |  <p style="text-align: right;">2M'</p>      |
| <p><b><u>88</u></b></p>   | <p><b><u>89</u></b></p>  |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p>  |  <p style="text-align: right;">2M'</p>     |
| <p><b><u>90</u></b></p>   | <p><b><u>91</u></b></p>  |
|  <p style="text-align: right;">4M'</p> |  <p style="text-align: right;">2M' HO</p> |
| <p><b><u>92</u></b></p>   | <p><b><u>93</u></b></p>  |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> |  <p style="text-align: right;">2M'</p>    |
| <p><b><u>94</u></b></p>   | <p><b><u>95</u></b></p>  |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> |  <p style="text-align: right;">M'</p>     |
| <p><b><u>96</u></b></p>   | <p><b><u>97</u></b></p>  |

|   |   |
|---|---|
|  <p>2M'</p>    |  <p>2M'</p>  |
| <p><b>98</b></p>  | <p><b>99</b></p>  |
|  <p>M' 2</p>   |  <p>M'</p>   |
| <p><b>100</b></p>   | <p><b>101</b></p>   |
|  <p>2M'</p>   |  <p>M'</p>  |
| <p><b>102</b></p>   | <p><b>102</b></p>   |
|  <p>4M'</p> | <p><b>103</b></p>   |
|  <p>2 M'</p> | <p><b>104</b></p>   |
|  <p>M'</p>   |  <p>M'</p> |
| <p><b>105</b></p>   | <p><b>106</b></p>   |
|  <p>M'</p>   |  <p>Ph</p> |
| <p><b>107</b></p>   | <p><b>108</b></p>   |

|  |  |
|--|--|
|  <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>109</u></b></p>     |  <p style="text-align: right;"><math>2M'</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>110</u></b></p>    |
|  <p style="text-align: right;"><math>2An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>111</u></b></p>  |  <p style="text-align: right;"><math>An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>112</u></b></p>   |
|  <p style="text-align: right;"><math>An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>113</u></b></p>  |  <p style="text-align: right;"><math>An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>114</u></b></p>  |
|  <p style="text-align: right;"><math>An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>115</u></b></p> |  <p style="text-align: right;"><math>An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>116</u></b></p> |
|  <p style="text-align: right;"><math>An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>117</u></b></p> |  <p style="text-align: right;"><math>An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>118</u></b></p> |
|  <p style="text-align: right;"><math>An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>119</u></b></p> |  <p style="text-align: right;"><math>An^-</math></p> <p style="text-align: center;"><b><u>120</u></b></p> |

|   |   |
|---|---|
|  <p style="text-align: right;">2An<sup>-</sup></p> |  <p style="text-align: right;">2An<sup>-</sup></p> |
| <b><u>121</u></b>   | <b><u>122</u></b>   |
|  <p style="text-align: right;">2An<sup>-</sup></p> | <b><u>123</u></b>   |

representando An<sup>-</sup> y M', que son idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, iones conjugados aniónicos. Más particularmente, el ion conjugado aniónico se elige de haluros, tales como cloruro, alquilsulfato, tal como metilsulfato, mesilato y ½ (O=)₂SO<sup>2-</sup> o ½ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

5

Más preferiblemente, los tintes i) según se definen anteriormente se eligen de los compuestos **44**, **49**, **49a** y **55**, en particular **44**, **49** y **55**.

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

15 La composición según la invención comprende, en un medio cosmético, una cantidad de tintes que tienen un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido según se define anteriormente, en particular de fórmula (I) según se define anteriormente, generalmente de entre 0,001 y 30% inclusive, con respecto al peso total de la composición.

20 Preferiblemente, la cantidad de tintes que tienen un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido según se define anteriormente, en particular de fórmula (I) está entre 0,01 y 5% en peso inclusive, con respecto al peso total de la composición. A modo de ejemplo, el tinte o los tintes están presentes en una cantidad de entre 0,01 y 2% inclusive.

*i).5). La sal de ácido orgánico o inorgánico y el ion conjugado de los tintes de la invención que es cosméticamente aceptable.*

Se eligen de la "sal de ácido orgánico o inorgánico" y "el ion conjugado aniónico" según se definen anteriormente.

25 Por otra parte, las sales por adición que se pueden usar en el contexto de la invención se pueden elegir de sales por adición con una base cosméticamente aceptable, tal como los agentes basificantes que se definen posteriormente, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico o hidróxido potásico, amoníaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

*ii) Al menos un polímero orgánico espesante:*

30 La composición según la invención comprende *ii*) uno o más polímeros orgánicos espesantes.

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

35 Los polímeros espesantes pueden ser polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos que pueden ser asociativos o no.

Pueden ser espesantes en fase acuosa u oleosa.

40 Se puede hacer mención, como polímeros espesantes en fase acuosa, a polímeros espesantes no asociativos que tienen unidades sacáricas.

Se entiende que una unidad sacárica significa, dentro del significado de la presente invención, una unidad resultante de un carbohidrato de fórmula  $C_n(H_2O)_{n-1}$  o  $(CH_2O)_n$  que puede estar opcionalmente modificada por sustitución y/o por oxidación y/o por deshidratación.

- 5 Las unidades sacáricas que pueden participar en la composición de los polímeros espesantes de la invención resultan preferiblemente de los siguientes azúcares:
- glucosa;
  - galactosa;
  - arabinosa;
  - 10 ▪ ramnosa;
  - manosa;
  - xilosa;
  - fucosa;
  - anhidrogalactosa;
  - 15 ▪ ácido galacturónico;
  - ácido glucurónico;
  - ácido manurónico;
  - sulfato de galactosa;
  - sulfato de anhidrogalactosa y
  - 20 ▪ fructosa.

Se puede hacer mención en particular, como polímeros espesantes de la invención, a gomas naturales, tales como:

- a) exudados de árboles o arbustos, incluyendo:
- goma arábiga (polímero ramificado de galactosa, arabinosa, ramnosa y ácido glucurónico);
  - goma ghatti (polímero resultante de arabinosa, galactosa, manosa, xilosa y ácido glucurónico);
  - 25 ▪ goma karaya (polímero resultante de ácido galacturónico, galactosa, ramnosa y ácido glucurónico);
  - goma de tragacanto (polímero de ácido galacturónico, galactosa, fucosa, xilosa y arabinosa);
- b) gomas resultantes de algas, incluyendo:
- agar (polímero resultante de galactosa y anhidrogalactosa);
  - alginatos (polímeros de ácido manurónico y ácido y glucurónico);
  - 30 ▪ carrageninas y furcelaranos (polímeros de sulfato de galactosa y sulfato de anhidrogalactosa);
- c) gomas resultantes de semillas o tubérculos, incluyendo:

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

d) gomas microbianas, incluyendo:

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

10     e) extractos de plantas, incluyendo:

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

15     Estos polímeros se pueden modificar físicamente o químicamente. Un tratamiento físico que se puede mencionar especialmente es la temperatura.

20     Se puede hacer mención, como tratamientos químicos, a reacciones de esterificación, eterificación, amidación u oxidación. Estos tratamientos pueden conducir a polímeros que pueden ser especialmente no iónicos, aniónicos o anfóteros.

25     Preferiblemente, estos tratamientos químicos y físicos se aplican a gomas guar, gomas de algarrobo, almidones y celulosas.

30     Las gomas guar no iónicas que se pueden usar según la invención se pueden modificar mediante grupos (poli)hidroxi-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

35     Se puede hacer mención, entre los grupos (poli)hidroxi-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), a modo de ejemplo, a los grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo.

40     Estas gomas guar son muy conocidas en la técnica anterior y se pueden preparar, por ejemplo, al hacer reaccionar los óxidos de alqueno correspondientes, tales como, por ejemplo, óxidos de propileno, con la goma guar a fin de obtener una goma guar modificada con grupos hidroxipropilo.

45     El grado de hidroxialquilación varía preferiblemente de 0,4 a 1,2, y corresponde al número de moléculas de óxido de alqueno consumidas por el número de grupos funcionales hidroxilo presentes sobre la goma guar.

50     Estas gomas guar no iónicas opcionalmente modificadas con grupos hidroxialquilo son vendidas, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Jaguar HP8, Jaguar HP60 y Jaguar HP120 por la compañía Rhodia Chimie.

55     El origen botánico de las moléculas de almidón usadas en la presente invención pueden 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.

60     Los almidones se pueden modificar químicamente o físicamente, en particular mediante una o más de las siguientes reacciones: pregelatinización, oxidación, reticulación, esterificación, eterificación, amidación o tratamientos térmicos.

65     Se usarán preferentemente fosfatos de dialmidón o compuestos ricos en fosfato de dialmidón, a modo de ejemplo los productos vendidos bajo las referencias Prejel VA-70-T AGGL (fosfato de dialmidón de yuca hidroxipropílico gelatinizado), Prejel TK1 (fosfato de dialmidón de yuca gelatinizado) y Prejel 200 (fosfato de dialmidón de yuca

acetílico gelatinizado) por la compañía Avebe, o Structure Zea de National Starch (fosfato de dialmidón de maíz gelatinizado).

5 Según la invención, también se pueden usar almidones anfóteros, comprendiendo estos almidones anfóteros uno o más grupos aniónicos y uno o más grupos catiónicos. Los grupos aniónicos y catiónicos pueden estar ligados al mismo sitio reactivo de la molécula de almidón o a diferentes sitios reactivos; preferiblemente están ligados al mismo sitio reactivo. Los grupos aniónicos pueden ser de tipo carboxílico, fosfato o sulfato, preferiblemente de tipo carboxílico. Los grupos catiónicos pueden ser de tipo amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria.

10 Las moléculas de almidón se pueden derivar de cualquier fuente vegetal de almidón, especialmente tal como maíz, patata, avena, arroz, tapioca, sorgo, cebada o trigo. También es posible usar los hidrolizados de los almidones mencionados anteriormente. Preferiblemente, el almidón se deriva de patata.

15 Los polímeros espesantes no asociativos de la invención pueden ser polímeros de celulosa que no comprenden una cadena de ácido grasos C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> en su estructura.

20 Se entiende que polímero de "celulosa" significa, según la invención, cualquier compuesto polisacárico que tenga, en su estructura, secuencias de residuos de glucosa enlazados a través de enlaces β-1,4; además de celulosas no sustituidas, los derivados de celulosa pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos.

Así, los polímeros de celulosa de la invención se pueden elegir de celulosas no sustituidas, incluyendo bajo forma microcristalina, y éteres de celulosa.

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

30 Ésteres de celulosa incluyen ésteres inorgánicos de celulosa (nitratos, sulfatos o fosfatos de celulosa, y similares), ésteres orgánicos de celulosa (monoacetatos, triacetatos, amidopropionatos, acetato-butiratos, acetato-propionatos o acetato-trimetilatos de celulosa, y similares) y ésteres orgánicos/inorgánicos mixtos de celulosa, tales como acetato-butirato-sulfatos y acetato-propionato-sulfatos de celulosa. Entre los éteres de ésteres de celulosa, se puede hacer mención a ftalatos de hidroxipropilmetilcelulosa y sulfatos de etilcelulosa.

35 Se puede hacer mención, entre los éteres de celulosa no iónicos sin una cadena grasa C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, es decir éteres de celulosa "no asociativos", a alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-celulosas, tales como metilcelulosas y etilcelulosas (por ejemplo, Ethocel Standard 100 Premium de Dow Chemical); (poli)hidroxi-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-celulosas, tales como hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas (por ejemplo, Natrosol 250 HHR proporcionada por Aqualon) e hidroxipropilcelulosas (por ejemplo, Klucel EF de Aqualon); o celulosas mixtas de (poli)hidroxi-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-celulosa, tales como hidroxipropilmetilcelulosas (por ejemplo, Methocel E4M de Dow Chemical), hidroxietilmetilcelulosas, hidroxietilcelulosas (por ejemplo, Bermocoll E 481 FQ de Akzo Nobel) e hidroxibutilmetilcelulosas.

40 Se puede hacer mención, entre los éteres de celulosa aniónicos sin una cadena grasa, a (poli)carboxi-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-celulosas y sus sales. Ejemplos que se pueden mencionar incluyen carboximetilcelulosas, carboximetilmetilcelulosas (por ejemplo, Blanose 7M de la compañía Aqualon) y carboximetilhidroxietilcelulosas, y las sales sódicas de las mismas.

45 Se puede hacer mención, entre los éteres de celulosa catiónicos sin una cadena grasa, a derivados de celulosa catiónicos, tales como copolímeros de celulosa o derivados de celulosa injertados con un monómero de amonio cuaternario hidrosoluble y descritos en particular en la Patente de EE. UU. 4 131 576, tales como (poli)hidroxi-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-celulosas, por ejemplo hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropilcelulosas, injertadas en particular con una sal de metacrilóiltrimetilamonio, metacrilamidopropiltrimetilamonio, dimetildialilamonio. Los productos comerciales correspondientes a esta definición son más particularmente los productos vendidos bajo los nombres "Celquat® L 200" y "Celquat® H 100" por National Starch.

50 Entre los polímeros espesantes no asociativos que no soportan unidades sacáricas que se pueden usar, se puede hacer mención de homopolímeros o copolímeros acrílicos o metacrílicos reticulados, homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y copolímeros de acrilamida reticulados de los mismos, homopolímeros de acrilato amónico o copolímeros de acrilato amónico y de acrilamida, solos o como mezclas.

55 Una primera familia de polímeros espesantes no asociativos que es adecuada está representada por homopolímeros de ácido acrílico reticulados.

60 Entre los homopolímeros de este tipo, se puede hacer mención a los reticulados con un éter alílico de un alcohol de la serie sacárica, tales como, por ejemplo, los productos vendidos bajo los nombres Carbopol 980, 981, 954, 2984 y 5984 por la compañía Noveon o los productos vendidos bajo los nombres Synthalen M y Synthalen K por la compañía 3 VSA.

65

Los polímeros espesantes no asociativos también pueden ser copolímeros de ácidos (met)acrílico reticulados, tales como el polímero vendido bajo el nombre Aqua SF1 por la compañía Noveon.

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

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

De forma similar, la composición puede comprender, como polímeros espesantes no asociativos, homopolímeros de acrilato amónico o copolímeros de acrilato amónico y de acrilamida.

15 Entre los homopolímeros de acrilato amónico que se pueden mencionar a modo de ejemplo está el producto vendido bajo el nombre Microsap PAS 5193 por la compañía Hoechst. Entre los copolímeros de acrilato amónico y de acrilamida que se pueden mencionar está el producto vendido bajo el nombre Bozepol C Nouveau o el producto PAS 5193 vendido por la compañía Hoechst. También se puede hacer referencia especialmente a los documentos FR 2 416 723, US 2 798 053 y US 2 923 692 en lo relativo a la descripción y la preparación de estos compuestos.

20 También se puede hacer mención, entre los polímeros espesantes en fase acuosa, a polímeros no asociativos con celulosa muy conocidos por un experto en la técnica y en particular de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfótera.

25 Se debe recordar que los "polímeros asociativos" son polímeros capaces, en un medio acuoso, de combinarse reversiblemente con otra o con otras moléculas.

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

30 Se entiende que "grupo hidrófobo" significa un radical o polímero que tiene una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada y lineal o ramificada que comprende al menos 10 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono, en particular de 12 a 30 átomos de carbono y más preferiblemente de 18 a 30 átomos de carbono.

35 Preferentemente, el grupo hidrocarbonado se deriva de un compuesto monofuncional. A modo de ejemplo, el grupo hidrófobo se puede derivar de un alcohol graso, tal como alcohol estearílico, alcohol dodecílico o alcohol decílico. También puede indicar un polímero hidrocarbonado, a modo de ejemplo polibutadieno.

Entre los polímeros asociativos de tipo aniónico que se pueden mencionar están:

40 (a) los que comprenden al menos una unidad hidrófila y al menos una unidad de éter alílico que tiene una cadena grasa, más particularmente aquellos para los que la unidad hidrófila está compuesta por un monómero aniónico etilénico insaturado, o más particularmente por un ácido vinilcarboxílico y muy particularmente por un ácido acrílico o un ácido metacrílico o las mezclas de estos.

45 Se da preferencia particularmente entre estos polímeros asociativos aniónicos, según la invención, a los polímeros formados por de 20 a 60% en peso de ácido acrílico y/o metacrílico, de 5 a 60% en peso de (met)acrilatos de alquilo inferior, de 2 a 50% en peso de éter alílico que tiene una cadena grasa, y de 0 a 1% en peso de un agente de reticulación que es un monómero polietilénico insaturado copolimerizable bien conocido, tal como ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol y metilénbisacrilamida.

50 Entre los últimos, se da preferencia muy particularmente a terpolímeros reticulados de ácido metacrílico, acrilato de etilo y éter alquílico de éter polietilenglicólico (10 EO) de alcohol estearílico (Estearret 10), en particular los vendidos por Ciba bajo los nombres Salcare SC80® y Salcare SC90®, que son emulsiones al 30% de un terpolímero reticulado de ácido metacrílico, acrilato de etilo y éter alílico de estearret-10 (40/50/10).

(b) los que comprenden i) al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico olefínico insaturado y ii) al menos una unidad hidrófoba de éster alquílico (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de tipo ácido carboxílico insaturado.

55 Ésteres alquílicos (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de ácidos carboxílicos insaturados para el uso en la invención comprenden, por ejemplo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de dodecilo, y los correspondientes metacrilatos, 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 Se hará uso más particularmente, entre los polímeros asociativos aniónicos de este tipo, de los compuestos por de 95 a 60% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), de 4 a 40% en peso de acrilato de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (unidad hidrófoba) y de 0 a 6% en peso de monómero polimerizable de reticulación o bien los compuestos por de 98 a 96% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), de 1 a 4% en peso de acrilato de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (unidad hidrófoba) y de 0,1 a 0,6% en peso de monómero polimerizable de reticulación, tales como los descritos anteriormente.

10 Se da preferencia muy particularmente, entre dichos polímeros anteriores, según la presente invención, a los productos vendidos por Goodrich bajo los nombres comerciales Pemulen TR1®, Pemulen TR2® y Carbopol 1382®, aún más preferiblemente Pemulen TR1®, y el producto vendido por Seppic bajo el nombre Coatex SX®.

También se puede hacer mención al terpolímero de ácido acrílico/metacrilato de laurilo/vinilpirrolidona vendido bajo el nombre Acrylidone LM por ISP.

15 (c) terpolímeros de anhídrido maleico/α-olefina C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maleato de alquílico, tales como el producto (copolímero de anhídrido maleico/α-olefina C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maleato de isopropilo) vendido bajo el nombre Performa V 1608® por Newphase Technologies.

(d) terpolímeros acrílicos que comprenden:

- i) de aproximadamente 20% a 70% en peso de un ácido carboxílico que tiene una insaturación α,β-monoetilénica [A],
- 20 ii) de aproximadamente 20 a 80% en peso de un monómero no tensioactivo que tiene una insaturación α,β-monoetilénica distinta de [A],
- iii) de aproximadamente 0,5 a 60% en peso de un monouretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohidroxilado con un monoisocianato que tiene una insaturación monoetilénica,

25 tales como los descritos en la Solicitud de Patente EP-A-0 173 109 y más particularmente terpolímero descrito en el Ejemplo 3, a saber un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de metilo/isocianato de alcohol behenílico-dimetil(meta-isopropenil)bencilo etoxilado (40 EO), como una dispersión acuosa al 25%.

(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 oxialquilenado.

Preferentemente, estos compuestos también comprenden, como monómero, un éster de un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y de un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

30 Se puede hacer mención, como ejemplo de este tipo de compuesto, de Aculyl 22®, vendido por Rohm & Haas, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquilenado.

(f) polímeros anfífilicos que comprenden al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo sulfónico, en la forma libre o parcialmente o completamente neutralizada, y que comprende al menos una parte hidrófoba. Estos polímeros pueden estar reticulados o no reticulados. Preferiblemente, están reticulados.

35 Los monómeros etilénicamente insaturados que tienen un grupo sulfónico se eligen en particular de ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos (met)acrilamido-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-sulfónicos, ácidos N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-(met)acrilamido-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-sulfónicos, tales como ácido undecilacrilamidometanosulfónico, y sus formas parcialmente o completamente neutralizadas.

40 Se hará uso más preferiblemente de ácidos (met)acrilamido-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-sulfónicos, tales como, por ejemplo, ácido acrilamidometanosulfónico, ácido acrilamidoetanosulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-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 sus formas parcialmente o completamente neutralizadas.

45 Más particularmente, se usará ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y también las formas parcialmente o totalmente neutralizadas del mismo.

5 Los polímeros de esta familia se pueden elegir en particular de polímeros de AMPS anfífilicos aleatorios modificados por la reacción con una mono(n-alquil)amina o una di(n-alquil)amina en la que el grupo alquilo es un grupo alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, tales como los descritos en la solicitud de Patente WO 00/31154. Estos polímeros también pueden comprender otros monómeros etilénicamente insaturados hidrófilos elegidos, por ejemplo, de ácidos (met)acrílicos, sus derivados alquílicos sustituidos en β o sus ésteres obtenidos con monoalcoholes o mono- o polialquilenglicoles, (met)acrilamidas, vinilpirrolidona, anhídrido maleico, ácido itacónico o ácido maleico o las mezclas de estos compuestos.

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

15 Estos mismos copolímeros también pueden contener uno o más monómeros etilénicamente insaturados que no comprenden una cadena grasa, tales como ácidos (met)acrílicos, derivados alquílicos sustituidos en β 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 las mezclas de estos compuestos.

Estos copolímeros se describen en particular en la Solicitud de Patente EP-A-750899, la Patente US 5 089 578 y las siguientes publicaciones de Yotaro Morishima:

- 20
- «Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science, Vol. 18, No. 40 (2000), 323-336 »;
  - «Micelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules, Vol. 33, N° 10 (2000), 3694-3704»;
- 25
- «Solution properties of micelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - Langmuir, Vol. 16, N° 12 (2000), 5324-5332»;
  - «Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem., 40(2) (1999), 220-221».

Se puede hacer mención, entre estos polímeros, a:

- 30
- copolímeros neutralizados o no neutralizados y reticulados o no reticulados que comprenden de 15 a 60% en peso de unidades de AMPS y de 40 a 85% en peso de unidades de alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)-(met)acrilamida o de unidades de (met)acrilato de alquilo (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>), con respecto al polímero, según se describe en la Solicitud EP-A 750 899;
- 35
- terpolímeros que comprenden de 10 a 90% en moles de unidades de acrilamida, de 0,1 a 10% en moles de unidades de AMPS y de 5 a 80% en moles de unidades de n-alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-acrilamida, tales como los descritos en la Patente US-5 089 578.

También se puede hacer mención a copolímeros de AMPS completamente neutralizado y de metacrilato de dodecilo y copolímeros no reticulados y reticulados de AMPS y de n-dodecilmecrilamida, tales como los descritos en los susodichos artículos de Morishima.

40 Se puede hacer mención, entre los polímeros asociativos catiónicos, a:

- (I) poliuretanos asociativos catiónicos;

- (II) el compuesto vendido por Noveon bajo el nombre Aqua CC y que corresponde al nombre INCI Crosopolímero de Poliácrlato-1.

45 El Crosopolímero de Poliácrlato-1 es el producto de la polimerización de una mezcla de monómeros que comprende:

- un metacrilato de di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>),
- uno o más ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> de ácido (met)acrílico,

- un metacrilato de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> polietoxilado (20-25 moles de unidades de óxido de etileno),
- un éter alílico de polietilenglicol/polipropilenglicol 30/5,
- un metacrilato de hidroxialquilo (alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), y
- un dimetacrilato de etilenglicol.

5 - (III) (poli)hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como grupo alquilo, arilalquilo o alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o mezclas de estos. Los radicales alquilo soportados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores comprenden preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo indican preferiblemente grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo. Se pueden indicar, como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas que tienen cadenas grasas C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, los productos Quatrisoft LM 200®, Quatrisoft LM-X 529-18-A®, Quatrisoft LM-X 529-18-B® (alquilo C<sub>12</sub>) y Quatrisoft LM-X 529-8® (alquilo C<sub>18</sub>), vendidos por Aqualon, los productos Crodacel QM®, Crodacel QL® (alquilo C<sub>12</sub>) y Crodacel QS® (alquilo C<sub>18</sub>), vendidos por Croda y el producto Softcat SL 100® vendido por Aqualon.

10 - (IV) copolímeros de polivinil-lactama catiónicos.

Estos polímeros se describen, por ejemplo, en la Solicitud de Patente WO00/68282.

15 Se hace uso en particular, como polímeros de poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención, de terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato de dodecildimetilmetacrilamidopropilamonio, terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato de cocoildimetilmetacrilamidopropilamonio o terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato o cloruro de laurildimetilmetacrilamidopropilamonio.

20 Los polímeros asociativos anfóteros se eligen preferiblemente de los que comprenden al menos una unidad catiónica acíclica. Más particularmente aún, se da preferencia a los preparados a partir de o que comprenden de 1 a 20% en moles de monómero que comprende una cadena grasa, preferiblemente de 1,5 a 15% en moles y más particularmente aún de 1,5 a 6% en moles, con respecto al número total de moles de monómeros.

25 Polímeros asociativos anfóteros según la invención, por ejemplo, se describen y se preparan en la Solicitud de Patente WO 98/44012.

30 Se da preferencia, entre los polímeros asociativos anfóteros según la invención, a terpolímeros de ácido acrílico/cloruro de (met)acrilamidopropiltrimetilamonio/metacrilato de estearilo.

Los polímeros asociativos de tipo no iónico que se pueden usar según la invención se eligen preferiblemente de:

- (a) copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos que tienen una cadena grasa, ejemplos de los cuales que se pueden mencionar incluyen:

35 - los productos Antaron V216® y Ganex V216® (copolímero de vinilpirrolidona/hexadeceno) vendidos por la compañía ISP,

- los productos Antaron V220® o Ganex V220® (copolímero de vinilpirrolidona/eicoseno) vendido por ISP,

40 - (b) copolímeros de metacrilatos o acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de monómeros anfílicos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímeros de acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietileno vendido por Goldschmidt bajo el nombre 208®,

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

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

- (e) polímeros que tienen una cadena principal de éter de aminoplástico que posee al menos una cadena grasa, tales como los compuestos Pure Thix® proporcionados por Sud-Chemie,

- (f) celulosas o sus derivados, modificados por grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo o sus mezclas, donde los grupos alquilo son grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> y en particular:

5 \* alquilhidroxietilcelulosas no iónicas, tales como los productos Natrosol Plus Grade 330 CS y Polysurf 67 (alquilo C<sub>16</sub>) vendidos por Aqualon;

\* nonoxinilhidroxietilcelulosas no iónicas, tales como el producto Amercell HM-1500 vendido por Amerchol;

\* alquilcelulosas no iónicas, tales como el producto Bermocoll EHM 100 vendido por Berol Nobel;

10 - (g) derivados de guar asociativos, tales como hidroxipropilguares modificados por una cadena grasa, tales como el producto Esaflor HM 22 (modificado por una cadena alquílica C<sub>22</sub>) vendido por Lamberti; el producto Miracare XC 95-3 (modificado por una cadena alquílica C<sub>14</sub>) y el producto RE 205-146 (modificado por una cadena alquílica C<sub>20</sub>), que son vendidos por Rhodia Chimie.

15 Preferiblemente, los poliéteres de poliuretano comprenden al menos dos cadenas hidrocarbonadas lipófilas, que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por un bloque hidrófilo, siendo posible que las cadenas hidrocarbonadas sean cadenas colgantes o cadenas en el extremo del bloque hidrófilo. En particular, es posible que se proporcionen una o más cadenas colgantes. Además, el polímero puede comprender una cadena hidrocarbonada en un extremo o en ambos extremos de un bloque hidrófilo.

20 Los poliéteres de poliuretano pueden estar en forma de múltiples bloques, en particular de tres bloques. Los bloques hidrófobos pueden estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero de tres bloques que comprende un bloque hidrófilo central) o distribuidos ambos en los extremos y en la cadena (copolímero de múltiples bloques, por ejemplo). Estos mismos polímeros también pueden ser polímeros de injerto o polímeros de estrella.

25 Los poliéteres de poliuretano no iónicos que tienen una cadena grasa pueden ser copolímeros de tres bloques en los que el bloque hidrófilo es una cadena polioxi-etilenada que comprende de 50 a 1000 grupos oxietileno. Los poliéteres de poliuretano no iónicos comprenden un enlace uretano entre los bloques hidrófilos, de ahí el origen del nombre.

Por extensión, también se incluyen entre los poliéteres de poliuretano no iónicos que tienen una cadena grasa aquellos en los que los bloques hidrófilos están unidos a los bloques lipófilos a través de otros enlaces químicos.

30 Como ejemplos of poliéteres de poliuretano no iónicos que tienen una cadena grasa que se pueden usar en la invención, también es posible usar Rheolate 205® que contiene un grupo funcional urea, vendido por la compañía Rheox, o Rheolate® 208, 204 o 212, y también Acrysol RM 184®.

35 También se puede hacer mención al producto Elfacos T210® que tiene una cadena alquílica C<sub>12-14</sub> y al producto Elfacos T212® que tiene una cadena alquílica C<sub>18</sub> de Akzo.

También se puede usar el producto DW 1206B® de Rohm & Haas que tiene una cadena alquílica C<sub>20</sub> y que tiene un enlace uretano, proporcionado con un contenido de sólidos de 20% en agua.

40 También es posible usar soluciones o dispersiones de estos polímeros, especialmente en agua o en medio acuoso-alcohólico. Ejemplos de estos polímeros que se pueden mencionar son Rheolate® 255, Rheolate® 278 y Rheolate® 244, vendidos por la compañía Rheox. También se pueden usar los productos DW 1206F y DW 1206J, vendidos por la compañía Rohm & Haas.

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

50 Se prefiere aún más particularmente usar un poliéter de poliuretano que se pueda obtener mediante la 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.

55 Estos poliéteres de poliuretano son vendidos en particular por Rohm & Haas bajo los nombres Aculyn 46® y Aculyn 44® [Aculyn 46® es un policondensado de polietilenglicol que comprende 150 o 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metilénbis(isocianato de 4-ciclohexilo) (SMDI), en 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y agua (81%); Aculyn 44® es un policondensado de polietilenglicol que comprende 150 o 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de metilénbis(isocianato de 4-ciclohexilo) (SMDI), en 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y agua (26%)].

60 Se puede hacer uso de polímeros espesantes en fase grasa.

Preferiblemente, los polímeros que estructuran la fase oleosa a través de interacciones físicas que se eligen de poliamidas, poliamidas silicónicas, ésteres mono- o polialquílicos de sacárido o polisacárido, derivados de amida de aminoácido N-acilados, o copolímeros que comprenden un bloque de alquileno o estireno, siendo posible que estos copolímeros sean polímeros de dos bloques, de tres bloques, de múltiples bloques o de bloques radiales, conociéndose también los polímeros de bloques radiales como copolímeros estrellados, o también polímeros de tipo peine.

**1) Polímeros que soportan, en la cadena principal, al menos un bloque cristalizable**

También existen polímeros que son solubles o dispersables en la fase oleosa o grasa al calentar por encima de su punto de fusión p. f. Estos polímeros son especialmente copolímeros de bloques que consisten en al menos dos bloques de naturaleza química diferente, uno de los cuales es cristalizable.

Se puede hacer mención, como polímeros que soportan, en la cadena principal, al menos un bloque cristalizable adecuado para la puesta en práctica de la invención, de:

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

ii) los copolímeros de bloques de olefina o de cicloolefina que tienen una cadena cristalizable, tales como los resultantes de la polimerización en bloques de:

- ciclobuteno, ciclohexeno, cicloocteno, norborneno (es decir, biciclo[2.2.1]hept-2-eno), 5-metilnorborneno, 5-etilnorborneno, 5,6-dimetilnorborneno, 5,5,6-trimetilnorborneno, 5-etilidennorborneno, 5-fenilnorborneno, 5-bencilnorborneno, 5-vinilnorborneno, 1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahidronaftaleno, dicitlopentadieno y sus mezclas;

- 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 bloques pueden ser en particular copolímeros de bloques (etileno/norborneno) y terpolímeros de bloques (etileno/propileno/etiliden-norborneno).

También se puede hacer uso de los resultantes de la copolimerización en bloques de al menos 2  $\alpha$ -olefinas  $C_2$ - $C_{16}$  y mejor aún  $C_2$ - $C_{12}$ , tales como los mencionados anteriormente, en particular los bipolímeros de bloques de etileno y 1-octeno.

Los copolímeros exhiben al menos un bloque cristalizable, siendo amorfo el resto del copolímero (a temperatura ambiente). Estos copolímeros también pueden exhibir dos bloques cristalizables de naturaleza química diferente. Los copolímeros preferidos son los que contienen simultáneamente a temperatura ambiente un bloque cristalizable y un bloque amorfo que es tanto hidrófobo como lipófilo, distribuido en forma de bloques; se puede hacer mención, por ejemplo, a polímeros que contienen uno de los bloques cristalizables y uno de los bloques amorfos posteriores:

- Un bloque que es cristalizable por naturaleza: a) de tipo poliéster, a modo de ejemplo poli(tereftalato de alquileno), b) de tipo poliolefínico, a modo de ejemplo polietilenos o polipropilenos.

- Un bloque amorfo y lipófilo, a modo de ejemplo poliolefinas o copoli(olefina)s amorfas, tales como poli(isobutileno), polibutadieno hidrogenado o poli(isopreno) hidrogenado.

Como ejemplos de estos copolímeros que contienen un bloque cristalizable y un bloque amorfo, se puede hacer mención a:

a) Copolímeros de bloques de poli( $\delta$ -caprolactona)-b-poli(butadieno), usados preferiblemente hidrogenados, tales como los descritos en el artículo "Melting behavior of poly( $\delta$ -caprolactone)-block-polybutadiene copolymers" de S. Nojima, *Macromolecules*, 32, 3727-3734 (1999).

b) Copolímeros de bloques de poli(tereftalato de butileno)-b-poli(isopreno) hidrogenados de bloques o múltiples bloques, citados en el artículo "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin y cols., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995).

c) Copolímeros de bloques de poli(etileno)-b-copoli(etileno/propileno), citados en los artículos "Morphology of semi-crystalline block copolymers of etilene- (etilene-alt-propilene)" de P. Rangarajan y cols., *Macromolecules*, 26, 4640-4645 (1993), y "Polymer aggregates with crystalline cores: the system poly(etilene)- poly(etilene-propilene)", P. Richter y cols., *Macromolecules*, 30, 1053-1068, 25 (1997).

d) Copolímeros de bloques de poli(etileno)-b-poli(etilileno), citados en el artículo general "Crystallization in block copolymers" by I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol. 148, 113-137 (1999).

5 Los polímeros semicristalinos que se pueden usar en el contexto de la invención pueden estar no reticulados o parcialmente reticulados, con la condición de que el grado de reticulación no impida su disolución o dispersión en la fase oleosa líquida al calentar por encima de su punto de fusión. Entonces, puede ser un caso de reticulación química, mediante la reacción con un monómero polifuncional durante la polimerización. También puede ser un caso de reticulación física, que entonces se puede deber bien al establecimiento de enlaces de tipo hidrógeno dipolar entre grupos soportados por el polímero, a modo de ejemplo interacciones dipolares entre ionómeros de carboxilato, siendo estas interacciones en pequeña cantidad y estando soportadas por la cadena principal del polímero; o bien se puede deber a una separación de fases entre los bloques cristalizables y los bloques amorfos soportados por el polímero.

Preferiblemente, los polímeros semicristalinos que son adecuados para la invención no están reticulados.

15 Se puede hacer mención, como un ejemplo específico de polímero semicristalino que se puede usar en la composición según la invención, a los productos Intelimer® de Landec descritos en el folleto "Intelimer® Polymers". Estos polímeros están en forma sólida a temperatura ambiente (25°C). Soportan cadenas laterales cristalizables y exhiben el monómero. Se puede hacer mención en particular a "Landec IP22®", que tiene un punto de fusión p. f. de 56°C, que es un producto que es viscoso a temperatura ambiente, impermeable y no pegajoso.

20 También se puede hacer uso de los polímeros semicristalinos 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 (met)acrilato de alquilo y C<sub>5</sub> a C<sub>16</sub>, tales como los resultantes de la copolimerización:

- de ácido acrílico, de acrilato de hexadecilo y de acrilato de isodecilo en una relación 1/16/3,
- 25 - 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 metacrilato de octadecilo en una relación 2,5/97,5.

30 También se puede hacer uso del polímero "Structure O" vendido por National Starch, tal como el descrito en el documento US-A-5 736 125, con un p. f. de 44°C, y también polímeros semicristalinos que tienen cadenas colgantes cristalizables que comprenden grupos fluorados, tales como los descritos en los Ejemplos 1, 4, 6, 7 y 8 del documento WO-A-01/19333.

35 También se puede hacer uso de polímeros semicristalinos obtenidos mediante la copolimerización de acrilato de estearilo y de ácido acrílico o de NVP o mediante la copolimerización de acrilato de behenilo y de ácido acrílico o de NVP, tal como se describe en el documento US-A-5 519 063 o EP-A-0 550 745.

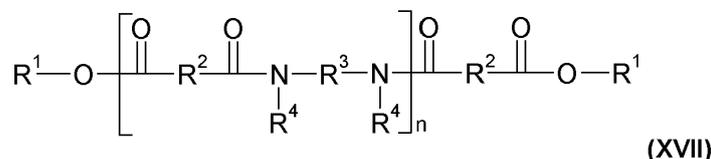
40 Según una realización alternativa específica, los polímeros semicristalinos adecuados para la puesta en práctica de la presente invención son en particular acrilatos de alquilo, entre los que se pueden mencionar los siguientes copolímeros Landec:

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

## 2) Poliamidas no silicónicas

Las poliamidas específicas usadas en la composición según la presente invención son preferiblemente las descritas en el documento US-A-5 783 657 de Union Camp.

Cada una de estas poliamidas satisface en particular la siguiente fórmula (XVII):



fórmula (XVII) en la que:

- **n** indica un número entero de unidades de amida, de modo que el número de grupos éster represente de 10 a 50% del número total de los grupos éster y amida;
- **R<sup>1</sup>** es independientemente, en cada caso, un grupo alquilo o alqueniilo que tiene al menos 4 átomos de carbono y en particular de 4 a 24 átomos de carbono;
- **R<sup>2</sup>** representa independientemente, en cada caso, un grupo hidrocarbonado C<sub>4</sub> a C<sub>55</sub>, con la condición de que al menos 50% de los grupos **R<sub>2</sub>** representen un grupo hidrocarbonado C<sub>30</sub> a C<sub>55</sub>;
- **R<sup>3</sup>** representa independientemente, en cada caso, un grupo orgánico provisto de al menos 2 átomos de carbono, con átomos de hidrógeno y opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno o nitrógeno; y
- **R<sup>4</sup>** representa independientemente, en cada caso, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> o un enlace directo con **R<sub>3</sub>** o con otro **R<sub>4</sub>**, de modo que el átomo de nitrógeno al que están unidos tanto **R<sub>3</sub>** como **R<sub>4</sub>** forme parte de una estructura heterocíclica definida por R<sub>4</sub>-N-R<sub>3</sub>, representando al menos 50% de los grupos **R<sub>4</sub>** un átomo de hidrógeno.

En particular, los grupos éster de esta poliamida representan de 15 a 40% y en el mejor de los casos de 20 a 35% del número total de grupos éster y amida. Por otra parte, **n** representa ventajosamente un número entero que varía de 1 a 10 y mejor aún de 1 a 5, límites incluidos.

- Preferiblemente, **R<sup>1</sup>** es un grupo alquilo C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub> y preferiblemente C<sub>16</sub> a C<sub>22</sub>. Ventajosamente, **R<sup>2</sup>** puede ser un grupo hidrocarbonado (alquileo) C<sub>10</sub> a C<sub>42</sub>. Preferiblemente, al menos 50% y mejor aún al menos 75% de los grupos **R<sup>2</sup>** son grupos que tienen de 30 a 42 átomos de carbono. Los otros grupos **R<sup>2</sup>** son grupos C<sub>4</sub> a C<sub>19</sub> y preferiblemente C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> hidrogenados. Preferiblemente, **R<sup>3</sup>** representa un grupo hidrocarbonado C<sub>2</sub> a C<sub>36</sub> o un grupo polioxialquileo y **R<sup>4</sup>** representa un átomo de hidrógeno. Preferiblemente, **R<sup>3</sup>** representa un grupo hidrocarbonado C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>. Los grupos hidrocarbonados pueden ser grupos lineales, cíclicos o ramificados y saturados o insaturados. Por otra parte, los grupos alquilo y alquileo pueden ser grupos lineales o ramificados y saturados o insaturados.

El espesamiento de la fase grasa líquida se puede obtener por medio de una o más poliamidas definidas anteriormente. En general, estas poliamidas se proporcionan en forma de combinaciones, siendo posible que estas combinaciones comprendan adicionalmente un producto sintético correspondiente a una poliamida según se define anteriormente, teniendo **n** el valor 0, es decir, un diéster.

También se puede hacer mención, como poliamida estructural que se puede usar en la invención, de resinas de poliamida resultantes de la condensación de un ácido dicarboxílico alifático y de una diamina (incluyendo compuestos que tienen más de dos grupos carbonilo y dos grupos amina), estando condensados los grupos carbonilo y amina de unidades individuales adyacentes a través de un enlace amida. Estas resinas de poliamida son especialmente los productos vendidos bajo el nombre comercial Versamid® por las compañías General Mills Inc. y Henkel Corp., bajo el nombre comercial Onamid®, especialmente Onamid S o C. Estas resinas tienen un peso molecular medio en peso que varía de 6000 a 9000. Para más información con respecto a estas poliamidas, se puede hacer referencia a los documentos US-A-3 645 705 y US-A-3 148 125. Más especialmente, se hace uso de Versamid® 30 o 744.

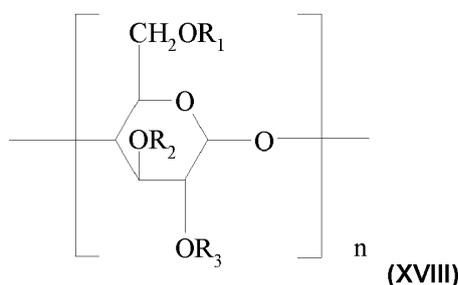
También es posible usar las poliamidas vendidas o fabricadas por la compañía Arizona bajo las referencias Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) y el producto vendido bajo la referencia Macromelt 6212 por la compañía Henkel. Para una información adicional referente a estas poliamidas, se puede hacer referencia al documento US-A-5 500 209.

Como ejemplos de poliamidas estructurales que se pueden usar en la composición según la invención, se puede hacer mención a los productos comerciales vendidos o fabricados por la compañía Arizona Chemical bajo los nombres Uniclear 80 y Uniclear 100. Se venden, respectivamente, en la forma de un gel al 80% (material activo) y un gel al 100% (material activo) en un aceite mineral. Tienen un punto de reblandecimiento de 88 a 105°C. Estos productos comerciales son una combinación de copolímeros de un diácido C<sub>36</sub> condensado con etilendiamina, con un peso molecular medio de aproximadamente 6000. Los grupos éster terminales resultan de la esterificación de los grupos extremos ácidos remanentes con alcohol cetílico, alcohol estearílico o mezclas de los mismos (también conocidas como alcohol cetilestearílico).

2) Ésteres mono- o polialquílicos de sacárido o polisacárido

Entre los ésteres mono- o polialquílicos de sacárido o polisacárido que son adecuados para el uso en la invención, se puede hacer mención a ésteres alquílicos o polialquílicos de dextrina o inulina.

El producto en cuestión puede ser en particular un mono- o poliéster de dextrina y de al menos un ácido graso, en particular correspondiente a la siguiente fórmula (XVIII):



fórmula (XVIII) en la que:

- n es un número entero que varía de 3 a 200, en particular que varía de 20 a 150 y especialmente que varía de 25 a 50,
- **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>**, que son idénticos o diferentes, se eligen de hidrógeno u un grupo acilo (R-C(O)-) en el que el radical R es un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado y lineal o ramificado que tiene de 7 a 29, en particular de 7 a 21, especialmente de 11 a 19, más particularmente de 13 a 17, incluso más aún 15, átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de dichos radicales **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub>** sea distinto de hidrógeno.

En particular, **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>** pueden representar hidrógeno o un grupo acilo (R-C(O)-) en el que R es un radical hidrocarbonado según se define anteriormente, con la condición de que al menos dos de dichos radicales **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub>** sean idénticos y diferentes de hidrógeno.

Todos los radicales **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>** pueden representar un grupo acilo (R-C(O)) idéntico o diferente y en particular idéntico.

En particular, **n** indicado anteriormente varía ventajosamente de 25 a 50 y en particular es igual a 38 en la fórmula general del éster de sacárido que se puede usar en la presente invención.

En particular, cuando los radicales **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un grupo acilo (R-C(O)), estos se pueden elegir 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 sus mezclas.

Preferiblemente, se usa al menos un palmitato de dextrina como éster de dextrina y de ácido o ácidos grasos. Este éster se puede usar solo o como una mezcla con otros ésteres.

Ventajosamente, el éster de ácido graso de dextrina tiene un grado de sustitución de menos de o igual a 2,5, que varía especialmente de 1,5 a 2,5 y preferiblemente de 2 a 2,5, sobre la base de una unidad de glucosa. El peso molecular medio en peso del éster de dextrina puede ser en particular de 10,000 a 150,000, especialmente de 12.000 a 100,000 e incluso más aún de 15.000 a 80,000.

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

**3) Derivados de amida de aminoácido acilados en N**

5 Las amidas de aminoácido aciladas en N que se pueden usar son, por ejemplo, diamidas procedentes de la combinación de un N-acilaminoácido con aminas que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, tales como las descritas en el documento FR 2 281 162. Estos son, por ejemplo, los derivados de amida de ácido alquilglutámico, tales como dibutilamida de ácido laurilglutámico, vendidos por Ajinomoto bajo el nombre "Gelling agent GP-1", o dibutilamida de ácido 2-etilhexanoilglutámico, vendida bajo el nombre "Gelling agent GA-01".

**4) Copolímeros que comprenden un bloque de alquileo o estireno**

10 Los copolímeros pueden tener una estructura de peine o una estructura de bloques de dos bloques, de tres bloques, de múltiples bloques y/o radial o estrellada y pueden comprender al menos dos segmentos que son incompatibles termodinámicamente.

15 El agente estructural puede comprender, por ejemplo, un bloque de segmento de estireno, según se describe en las Solicitudes EP 0 497 144, WO98/42298, US 6 225 690, US 6 174 968 y US 6 225 390, un segmento de etileno/butileno, un segmento de etileno/propileno, según se describe en las Solicitudes 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, tal como, por ejemplo, un segmento de poli((met)acrilato de alquilo) o poli(alcohol vinílico) o poli(acetato de vinilo), un segmento de silicona, según se describe en las Solicitudes US 5 468 477 y US 5 725 882, o una combinación de estos  
20 segmentos.

Un copolímero de dos bloques se define habitualmente como de tipo A-B en el que un segmento duro (A) está seguido por un segmento blando (B).

25 Un copolímero de tres bloques se define habitualmente como de tipo A-B-A o como una relación de un segmento duro, un segmento blando y un segmento duro.

Un copolímero de múltiples bloques, radial o estrellado puede comprender cualquier tipo de combinación de segmentos duros y segmentos blandos, con la condición de que se retengan las características de los segmentos duros y de los segmentos blandos.

30 Un ejemplo de segmentos duros de copolímeros de bloques que se pueden mencionar es el estireno, y ejemplos de segmentos blandos de copolímeros de bloques que se pueden mencionar incluyen etileno, propileno y butileno, y una combinación de los mismos.

35 Los copolímeros de tres bloques, en particular los de tipo poliestireno/polioisopreno o poliestireno/polibutadieno, adecuados para la puesta en práctica de la invención pueden ser los vendidos bajo la referencia Luvitol HSB por BASF. También se puede hacer mención a los copolímeros de tres bloques de tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno) o poliestireno/co-poli(etileno-butileno), tales como los vendidos bajo la referencia Kraton por Shell Chemical Co. o bajo la referencia Gelled Permethyl 99 A por Penreco. Tales copolímeros de tres bloques se  
40 prefieren particularmente según la invención.

Como un ejemplo adicional de copolímeros de bloques que pueden ser adecuados para el uso en la presente invención, también se puede hacer mención a los copolímeros de bloques vendidos bajo la referencia Versagel por la compañía Penreco, los vendidos bajo la referencia Kraton por la compañía Shell y los vendidos bajo la referencia  
45 Gel Base por la compañía Brooks Industries.

Se da preferencia, entre los polímeros espesantes en fase grasa, a los polímeros que soportan, en la cadena principal, al menos un bloque cristalizable.

50 Los polímeros espesantes en fase acuosa o fase grasa se pueden usar solos o como mezclas en todas las proporciones.

Preferiblemente, los espesantes son espesantes en fase acuosa.

55 Preferiblemente, los polímeros de las composiciones cosméticas según la presente invención exhiben ventajosamente, como una solución o dispersión al 1% de material activo en agua, una viscosidad, medida usando el reómetro Rheomat RM 180, a 25°C, de más de 0,1 cp y más ventajosamente aún de más de 0,2 cP, a una velocidad de cizalladura de 200 s<sup>-1</sup>.

60 Según una forma específica de la invención, el polímero o los polímeros espesantes orgánicos se eligen de polímeros celulósicos.

El polímero o los polímeros espesantes orgánicos están presentes en la composición según la invención en un contenido que varía de 0,01 a 10% en peso y preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

5 iii) Al menos un alcohol graso (poli)etoxilado y/o al menos un tensioactivo no iónico:

Según una realización específica de la invención, la composición de la invención comprende iii) uno o más alcoholes grasos (poli)etoxilados.

10 Los alcoholes grasos (poli)etoxilados adecuados para la puesta en práctica de la invención se eligen más particularmente de los alcoholes que comprenden de 8 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono y más particularmente de 12 a 22 átomos de carbono.

15 Los alcoholes grasos (poli)etoxilados exhiben más particularmente uno o más grupos hidrocarbonados saturados o insaturados y lineales o ramificados que comprenden de 8 a 40 átomos de carbono que están opcionalmente sustituidos, en particular con uno o más (en particular de 1 a 4) grupos hidroxilo. Si no están sustituidos, estos compuestos pueden comprender de uno a tres dobles enlaces carbono-carbono no conjugados.

El alcohol o los alcoholes grasos (poli)etoxilados son preferiblemente de la siguiente fórmula:



- representando  $\mathbf{R^a}$  un grupo alquilo  $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ , preferiblemente  $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ , lineal o ramificado o un grupo alquenilo  $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ , preferiblemente  $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ , lineal o ramificado que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y

25 - n representa un número entero entre 1 y 200 inclusive, preferiblemente entre 2 y 50 y más particularmente entre 8 y 30 inclusive, tal como 20.

30 Los alcoholes grasos (poli)etoxilados son más particularmente alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por de 1 a 30 moles de óxido de etileno (de 1 a 30 EO). Se puede hacer mención más particularmente, entre ellos, a alcohol laurílico 2 EO, alcohol laurílico 3 EO, alcohol decílico 3 EO, alcohol decílico 5 EO y alcohol oleílico 20 EO.

También se puede hacer uso de mezclas de estos alcoholes grasos (poli)etoxilados.

35 Según la presente invención, el alcohol o los alcoholes grasos (poli)etoxilados están presentes preferiblemente en la composición en una cantidad que varía de 0,01 a 40% en peso, preferiblemente de 0,05 a 20% en peso y mejor aún de 0,1 a 3% en peso, con respecto al peso total de la composición.

40 Según otra realización específica de la invención, la composición de la invención comprende iii) uno o más tensioactivos no iónicos preferiblemente diferentes del alcohol o los alcoholes (poli)etoxilados.

45 Se puede hacer mención, entre los tensioactivos no iónicos, solos o mezclas, a alcoholes grasos,  $\alpha$ -dioles o alquifenoles, estando estos 3 tipos de compuestos polietoxilados, polipropoxilados y/o poliglicolados y teniendo una cadena grasa que comprende, por ejemplo, de 8 a 40 átomos de carbono, siendo posible que el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno varíe en particular de 2 a 50 y siendo posible que el número de grupos glicerol varíe en particular de 2 a 30. También se puede hacer mención a copolímeros de óxido de etileno y de óxido de propileno, condensados de óxido de etileno y óxido de propileno con alcoholes grasos, amidas grasas polietoxiladas que tienen preferiblemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno, amidas grasas poligliceroladas que comprenden de media de 1 a 5 grupos glicerol y en particular de 1,5 a 4, ésteres de ácido graso de sorbitano oxietilenados que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno, ésteres de ácido graso de sacarosa, ésteres de ácido graso de polietilenglicol, alquilpoliglicósidos (o APG), derivados de N-alquilglucamina u óxidos de amina, tales como óxidos de alquil( $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ )-amina u óxidos de N-acilaminopropilmorfolina.

50 Preferiblemente, el tensioactivo no iónico se elige de alcoholes grasos glicerolados y alquilpoliglicósidos, más preferiblemente alquilpoliglicósidos o APGs.

55 Se entiende que el término cadena grasa significa una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada y lineal o ramificada que comprende de 8 a 40 átomos de carbono y preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono.

60 En cuanto a los alquilpoliglicósidos o APGs, estos compuestos son muy conocidos por el experto en la técnica (véanse, por ejemplo, Kirk-Othmer's Encyclopedia:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1921180612251414.a01.pub2/pdf> o Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a25\\_747/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a25_747/pdf). Estos compuestos están representados más particularmente por la siguiente fórmula general:



fórmula (XIX) en la que:

- $\mathbf{R}_1$  representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o ramificado que comprende aproximadamente de 8 a 24 átomos de carbono o un radical alquilfenilo, cuyo radical alquilo lineal o ramificado comprende de 8 a 24 átomos de carbono;
- $\mathbf{R}_2$  representa un radical alqueno que comprende aproximadamente de 2 a 4 átomos de carbono;
- $\mathbf{G}$  representa una unidad sacárica que comprende de 5 a 6 átomos de carbono;
- $t$  indica un valor que varía de 0 a 10 y preferiblemente de 0 a 4, y
- $v$  indica un valor que varía de 1 a 15.

15 Alquilpoliglicósidos preferidos según la presente invención son compuestos de fórmula (XIX) en la que  $\mathbf{R}_1$  indica más particularmente un radical alquilo saturado o insaturado y lineal o ramificado que comprende de 8 a 18 átomos de carbono,  $t$  indica un valor que varía de 0 a 3 y más particularmente aún igual a 0, y  $\mathbf{G}$  puede indicar glucosa, fructosa o galactosa, preferiblemente glucosa.

20 El grado de polimerización, es decir el valor de  $v$  en la fórmula (XIX), puede variar de 1 a 15 y preferiblemente de 1 a 4. El grado de polimerización medio está más particularmente entre 1 y 2 y aún más preferentemente es de 1,1 a 1,5.

25 Los enlaces glicósido entre las unidades sacáricas son de tipo 1-6 o 1-4 y preferiblemente de tipo 1-4.

Los compuestos de fórmula (XIX) están representados en particular por los productos vendidos por Cognis bajo los nombres Plantaren® (600 CS/U, 1200 y 2000) o Plantacare® (818, 1200 y 2000). También se puede hacer uso de los productos vendidos por Seppic bajo los nombres Triton CG 110 (u Oramix CG 110) y Triton CG 312 (u Oramix® NS 10), los productos vendidos por BASF bajo el nombre Lutensol GD 70 o los productos vendidos por Chem Y bajo el nombre AG10 LK.

También se puede hacer uso, por ejemplo, de alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)-1,4-poliglicósido como una solución acuosa al 53%, vendido por Cognis bajo la referencia Plantacare® 818 UP.

35 En cuanto a los tensioactivos mono- o poliglicerolados, preferiblemente comprenden de media de 1 a 30 grupos glicerol, más particularmente de 1 a 10 grupos glicerol y en particular de 1,5 a 5.

Los tensioactivos monoglicerolados o poliglicerolados se eligen preferiblemente de los siguientes compuestos:



fórmulas en las que:

- $\mathbf{R}$  representa un radical hidrocarbonado saturado o insaturado y lineal o ramificado que comprende de 8 a 40 átomos de carbono y preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono;  $\mathbf{R}$  puede comprender opcionalmente heteroátomos, tales como oxígeno y nitrógeno; en particular,  $\mathbf{R}$  puede comprender opcionalmente uno o más grupos hidroxilo y/o éter y/o amida;
- $m$  es un número entre 1 y 30 inclusive, preferiblemente entre 1 y 10 y más particularmente de 1,5 a 6.

Preferiblemente,  $\mathbf{R}$  indica opcionalmente radicales alquilo y/o alqueno C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> mono- o polihidroxilados.

Se puede hacer uso, por ejemplo, de éter hidroxilaurílico poliglicerolado (3,5 moles), vendido bajo el nombre Chimexane® NF por Chimex.

5 La cantidad de tensioactivos no iónicos está preferiblemente entre 0,5% y 25% en peso inclusive, en particular entre 1% y 20% en peso inclusive y más particularmente entre 2% y 10% en peso inclusive, con respecto al peso total de la composición de la invención.

10 Preferiblemente, se hace uso, entre los tensioactivos no iónicos, de alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)-poliglucósidos y más particularmente alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)-poliglucósidos.

15 Según la presente invención, el tensioactivo o los tensioactivos no iónicos están presentes preferiblemente en la composición en una cantidad que varía de 0,01 a 40% en peso, preferiblemente de 0,05 a 20% en peso y mejor aún de 0,1 a 3% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Según otra realización específica de la invención, la composición de la invención comprende iii) uno o más alcoholes grasos (poli)etoxilados y uno o más tensioactivos no iónicos diferentes del alcohol o los alcoholes grasos (poli)etoxilados.

20 Según la presente invención, el alcohol o los alcoholes grasos (poli)etoxilados y el tensioactivo o los tensioactivos no iónicos están presentes preferiblemente en la composición en una cantidad total que varía de 0,01 a 40% en peso, preferiblemente de 0,05 a 20% en peso y mejor aún de 0,1 a 3% en peso, con respecto al peso total de la composición.

**iv) Al menos un agente alcalino:**

25 La composición de la invención comprende uno o más agentes alcalinos. Este agente se puede elegir de agentes alcalinos híbridos inorgánicos u orgánicos, o mezclas de los mismos. Este agente se elige preferiblemente de agentes alcalinos que comprenden al menos un grupo amino, siendo posible que este grupo amino esté sustituido o no sustituido.

30 Según una realización particularmente ventajosa de la invención, la composición o el método de la invención no emplean hidróxido sódico NaOH.

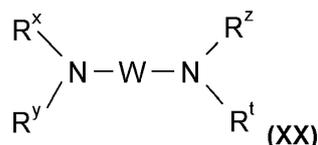
35 El agente o los agentes alcalinos inorgánicos se eligen preferiblemente de amoníaco acuoso, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos, tales como carbonatos sódico o potásico o bicarbonatos sódico o potásico, hidróxido sódico o hidróxido potásico, o mezclas de los mismos.

Según una realización ventajosa de la invención, el agente o los agentes alcalinos son aminas orgánicas, es decir comprenden al menos un grupo amino sustituido o no sustituido.

40 El agente o los agentes alcalinos orgánicos se eligen más preferiblemente de aminas orgánicas cuyo pK<sub>b</sub> a 25°C es menor de 12, preferiblemente menor de 10 y más ventajosamente aún menor de 6. Se debe apuntar que es el pK<sub>b</sub> correspondiente al grupo funcional de mayor basicidad.

45 Se puede hacer mención, como compuestos híbridos, a las sales de las susodichas aminas con ácidos, tales como ácido carbónico o ácido clorhídrico.

El agente o los agentes alcalinos orgánicos se eligen, por ejemplo, de alcanolaminas, etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, aminoácidos y compuestos de la siguiente fórmula (XX):



50 fórmula (XX) en la que:

- **W** es un radical alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> divalente opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y/u opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos, tales como oxígeno o NR<sup>u</sup>;
  - **R<sup>x</sup>, R<sup>y</sup>, R<sup>z</sup>, R<sup>t</sup> y R<sup>u</sup>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.
- 55

Ejemplos de estas aminas que se pueden mencionar incluyen 1,3-diaminopropano, 1,3-diamino-2-propanol, espermina y espermidina.

5 Se entiende que alcanolamina significa una amina orgánica que comprende un grupo funcional amino primario, secundario o terciario y uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineales o ramificados que soportan uno o más radicales hidroxilo.

10 Adecuadas en particular para la puesta en práctica de la invención son alcanolaminas, tales como mono-, di- o trialcanolaminas, que comprenden de uno a tres radicales hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes.

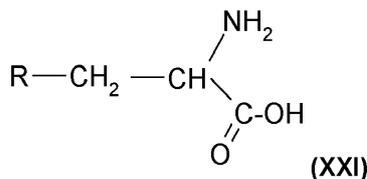
15 Entre los compuestos de este tipo, se puede hacer mención a monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, N-dimetil-aminoetanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, triisopropanolamina, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 3-amino-1,2-propanodiol, 3-dimetilamino-1,2-propanodiol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

20 Más particularmente, los aminoácidos que se pueden usar son de origen natural o sintético, en su forma L, D o racémica, y comprenden al menos un grupo funcional ácido elegido más particularmente de grupos funcionales ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico o ácido fosfórico. Los aminoácidos pueden estar en forma neutra o iónica.

25 Como aminoácidos que se pueden usar en la presente invención, se puede hacer mención especialmente a 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.

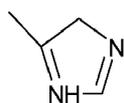
30 Ventajosamente, los aminoácidos son aminoácidos básicos que comprenden un grupo funcional amina adicional opcionalmente incluido en un anillo o en un grupo funcional ureido.

Estos aminoácidos básicos se eligen preferiblemente de los correspondientes a la siguiente fórmula (XXI):

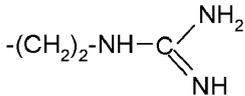


35 fórmula (XXI) en la que:

- R indica un grupo elegido de:



• 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



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

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

La amina orgánica también se puede elegir de dipéptidos de aminoácido. Como dipéptidos de aminoácido que se pueden usar en la presente invención, se puede hacer mención especialmente a carnosina, anserina y baleína.

45 La amina orgánica se elige de compuestos que comprenden un grupo funcional guanidina. Se puede hacer mención en particular, como aminas de este tipo que se pueden usar en la presente invención, además de la arginina ya mencionada como aminoácido, a creatina, creatinina, 1,1-dimetilguanidina, 1,1-dietilguanidina, glicociamina, metformina, agmatina, N-amidinoalanina, ácido 3-guanidinopropiónico, ácido 4-guanidinobutírico y ácido 2-([amino(imino)metil]amino)etano-1-sulfónico.

50

Se puede hacer mención en particular al uso de carbonato de guanidina o hidrocloreuro de monoetanolamina como compuestos híbridos.

5 La composición de la invención contiene preferiblemente una o más alcanolaminas y/o uno o más aminoácidos básicos, más ventajosamente una o más alcanolaminas. Más preferentemente aún, la amina orgánica es monoetanolamina.

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

Preferiblemente, la alcanolamina es etanolamina (o monoetanolamina).

15 En una forma alternativa de la invención, la composición comprende, como agente alcalino, una o más alcanolaminas (preferiblemente etanolamina) y amoníaco acuoso. En esta forma alternativa, la alcanolamina o las alcanolaminas están presentes en una cantidad predominante con respecto al amoníaco acuoso.

Ventajosamente, la composición según la invención exhibe un contenido de agente o agentes alcalinos que varía de 0,01 a 30% en peso, preferiblemente de 0,1 a 20% en peso y mejor aún de 1 a 10% en peso, con respecto al peso de dicha composición.

20 **v) Al menos un agente reductor:**

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

25 Preferiblemente, el agente o los agentes reductores 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 sus ésteres y sales, tioglicerol, cisteamina y sus derivados acilados C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, N-mesilcisteamina, N-acetilcisteína, N-mercaptoalquilamidas de azúcares, tales como N-(2-mercaptoetil)gluconamida, panteteína, N-(mercaptoalquil)- $\omega$ -hidroxialquilamidas, por ejemplo las descritas en la Solicitud de Patente EP-A-354 835, N-mono- o N,N-dialquil-4-mercaptobutiramidas, por ejemplo las descritas en la Solicitud de Patente EP-A-368 763, aminomercaptoalquilamidas, por ejemplo las descritas en la Solicitud de Patente EP-A-432 000, derivados de ácidos  
30 N-(mercaptoalquil)succinámicos y de N-(mercaptoalquil)succinimidas, por ejemplo los descritos en la Solicitud de Patente EP-A-465 342, (alquilamino)mercaptoalquilamidas, por ejemplo las descritas en la Solicitud de Patente EP-A-514 282, la mezcla azeotrópica de tioglicolato de 2-hidroxipropilo y tioglicolato de 2-hidroxil-1-metiletilo, tal como la descrita en la Solicitud de Patente FR-A-2 679 448, mercaptoalquilaminoamidas, por ejemplo las descritas en la Solicitud de Patente FR-A-2 692 481, o N-mercaptoalquilalcanodiamidas, por ejemplo las descritas en la Solicitud de  
35 Patente EP-A-653 202.

40 El agente reductor se puede elegir alternativamente de hidruros, tales como borohidruro sódico o borohidruro potásico, sulfitos o bisulfitos de un metal alcalino o metal alcalinotérreo, o derivados de fósforo, tales como fosfinas o fosfitos.

El agente o los agentes reductores se eligen preferiblemente de tioles.

45 Los agentes reductores preferidos son ácido tioglicólico y cisteína o sus sales. El agente reductor se usa preferiblemente en solución acuosa.

Generalmente, la concentración de agente o agentes reductores está entre 0,01 y 30% en peso inclusive, preferiblemente entre 0,1 y 25% en peso inclusive y más particularmente entre 0,5 y 10% en peso inclusive, con respecto al peso total de la composición aplicada a las fibras queratinosas.

**vi) Opcionalmente al menos un agente oxidante:**

50 La composición según la invención también puede comprender uno o más agentes oxidantes químicos. Se entiende que "agente oxidante químico" significa agentes oxidantes distintos de oxígeno atmosférico.

55 Los agentes oxidantes químicos se eligen, por ejemplo, de peróxido de hidrógeno, hidrogenoperóxido de urea, bromatos de metales alcalinos o ferricianuros o sales peroxigenadas, tales como, por ejemplo, persulfatos, perboratos, perácidos y sus precursores y percarbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos. Ventajosamente, el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

El contenido de agente o agentes oxidantes representa más particularmente de 0,1 a 20% en peso y preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, con respecto al peso de la composición que comprende los comprende.

60 **vii) Los adyuvantes:**

La composición que comprende el ingrediente o los ingredientes *j)* a *v)* que se define anteriormente también puede incluir diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones para teñir el pelo, tales como alcoholes grasos aniónicos, catiónicos, no iónicos distintos a los (poli)etoxilados *iii)*, agentes de superficie anfóteros o dipolares o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o dipolares o sus mezclas, agentes espesantes inorgánicos, agentes de penetración, agentes secuestradores, fragancias, tampones, agentes dispersantes, agentes acondicionadores, tales como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles y modificadas o no modificadas, agentes peliculígenos, ceramidas, conservantes o agentes opacificantes.

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

Por supuesto, un experto en la técnica tendrá cuidado de elegir este o estos compuestos adicionales opcionales de modo que las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente a la composición de teñido según la invención no se vea afectada, o no lo haga sustancialmente, perjudicialmente por la adición o las adiciones previstas.

**viii) Los tintes adicionales:**

La composición que comprende el tinte o los tintes que tienen un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido en particular de fórmula **(I)** según se define anteriormente del procedimiento de la invención puede comprender adicionalmente uno o más tintes directos adicionales distintos a los tintes directos de disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula **(I)** según la invención. Estos tintes directos se eligen, por ejemplo, de los usados convencionalmente en el teñido directo, entre los que se pueden mencionar todos los tintes aromáticos y/o no aromáticos usados comúnmente, tales como tintes directos nitrobenzénicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos naturales, tintes directos de quinona y en particular antraquinona neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos de acina, triarilmetano o indoamina, metinos, estirilos, porfirinas, metaloporfirinas, ftalocianinas, metinocianinas y tintes fluorescentes distintos a los tintes de fórmula **(I)**.

La composición que comprende el tinte o los tintes que tienen un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido especialmente de fórmula **(I)** según se define previamente del procedimiento de la invención también puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores usados convencionalmente para el teñido de fibras queratinosas.

Entre las bases de oxidación, se puede hacer mención para-fenilendiaminas, bisfenilalquilendiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas y las sales por adición de los mismos.

Entre estos acopladores, se puede hacer mención especialmente a meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores naftalénicos y acopladores heterocíclicos, y las sales por adición de los mismos.

El acoplador o los acopladores están presentes generalmente en una cantidad de entre 0,001 y 10% en peso inclusive del peso total de la composición de teñido, preferiblemente entre 0,005 y 6% en peso inclusive.

La base o las bases de oxidación presentes en la composición de teñido están generalmente presentes cada una en una cantidad de entre 0,001 y 10% en peso inclusive del peso total de la composición de teñido, preferiblemente entre 0,005 y 6% en peso inclusive.

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

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

Esta realización se puede emplear en presencia de uno o más agentes oxidantes químicos. Se entiende que agentes oxidantes químicos significa agentes oxidantes químicos distintos de oxígeno atmosférico, tales como los descritos anteriormente.

El uso de peróxido de hidrógeno se prefiere particularmente.

El contenido de agente o agentes oxidantes está generalmente entre 1 y 40% en peso inclusive, con respecto al peso de la composición, preferiblemente entre 1 y 20% en peso inclusive, con respecto al peso de la composición que los comprende.

*El pH:*

5 El pH de la composición según la invención está generalmente entre, inclusive, 2 y 12 aproximadamente y preferiblemente entre, inclusive, 3 y 11 aproximadamente. Se puede ajustar hasta el valor deseado usando agentes acidificantes o basificantes normalmente usados en el teñido de fibras queratinosas o bien usando sistemas tamponadores convencionales.

El pH de la composición está preferiblemente entre 6 y 9 inclusive, particularmente entre 7 y 9 inclusive y más particularmente entre 7,5 y 9 inclusive.

10 Se puede hacer mención, entre los agentes acidificantes, a modo de ejemplo, a ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico, o ácidos sulfónicos.

15 Se puede hacer mención, entre los agentes basificantes, a modo de ejemplo, a amoníaco acuoso, carbonatos alcalinos, alcanolaminas, tales como mono-, di- y trietanolaminas, y otros agentes alcalinos iv) según se definen anteriormente.

*Formas de la composición:*

20 La composición de teñido que comprende *i)* el tinte o los tintes que tienen un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido, en particular de fórmula (I), tales como los definidos anteriormente, y los ingredientes *ii)*, *iii)*, *iv)* y *v)* según se definen anteriormente se pueden proporcionar en diversas formas de formulación, tal como en la forma de líquidos, lociones, cremas o geles o en cualquier otra forma apropiada para llevar a cabo el teñido de fibras queratinosas. También se puede envasar bajo presión en un recipiente para aerosol en presencia de un propelente o un recipiente que no es para aerosol y puede formar una espuma.

2). Métodos de teñido de la invención

25 El método para teñir fibras queratinosas, en particular fibras queratinosas oscuras, según la invención comprende el paso de aplicación, a las fibras queratinosas, de:

*i)* al menos un tinte directo que tiene un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido según se define anteriormente;

*ii)* al menos un polímero orgánico espesante según se define anteriormente;

30 *iii)* al menos un alcohol graso (poli)etoxilado según se define anteriormente;

*iv)* al menos un agente alcalino según se define anteriormente; y

*v)* al menos un agente reductor según se define anteriormente;

siendo posible que los ingredientes *i)* a *v)* se apliquen bien conjuntamente a dichas fibras o bien separadamente.

35 Cuando se desea aclarar fibras queratinosas oscuras sin el uso de un agente oxidante químico, se hace uso, en la composición o el método de teñido, de un ingrediente *i)* que es fluorescente. Preferiblemente, los tintes fluorescentes de fórmula (I) se eligen de los tintes de fórmulas (XIII), (XIII'), (XIV), (XIV'), (XVa), (XV'a), (XV) a (XV'), (XVI), (XVI'), (XVIa) y (XVI'a) según se definen anteriormente. Más particularmente, los tintes fluorescentes *i)* según se definen anteriormente usados para el aclarado de fibras queratinosas se eligen de los compuestos 44, 49, 49a y 55.

40 El método de teñido según la invención se puede llevar a cabo en un paso, mediante la aplicación a las fibras queratinosas de la composición según la invención que comprende los ingredientes *i)* a *v)* según se definen anteriormente, o en varios pasos.

45 Según una realización específica del método de la invención, el agente reductor *v)* según se define anteriormente se puede aplicar en un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de teñido que comprende los ingredientes *i)* a *iv)*.

Según otra forma alternativa ventajosa, la composición reductora que comprende el agente reductor **v)** y los ingredientes **iv)** y **iii)** según se definen anteriormente se aplica a las fibras queratinosas en un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de teñido que comprende los ingredientes **i)** y **ii)** según se definen anteriormente.

5 Según otra forma alternativa de la invención, la composición reductora que comprende el agente reductor **v)** y el ingrediente **iv)** según se definen anteriormente se aplica a las fibras queratinosas en un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de teñido que comprende los ingredientes **i)**, **ii)** y **iii)** según se definen anteriormente.

10 Según otra forma alternativa más de la invención, la composición reductora que comprende el agente reductor **v)** y el ingrediente **iii)** según se definen anteriormente se aplica a las fibras queratinosas en un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de teñido que comprende los ingredientes **i)**, **ii)** y **iv)** según se definen anteriormente.

15 Según otra forma alternativa de la invención, la composición reductora que comprende el agente reductor **v)** y el ingrediente **ii)** según se definen anteriormente se aplica a las fibras queratinosas en un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de teñido que comprende los ingredientes **i)**, **iii)** y **iv)** según se definen anteriormente.

El pretratamiento reductor puede ser de corta duración, en particular de 1 segundo a 30 minutos, preferiblemente de 1 minuto a 15 minutos, con uno o más agentes reductores según se mencionan anteriormente.

20 Preferiblemente, las fibras queratinosas se enjuagan con agua entre el paso de pretratamiento reductor y el paso de teñido usando la composición que comprende el ingrediente **j)** según se define anteriormente.

El tiempo de espera de la composición de teñido, es decir que comprende el ingrediente **j)** según se define anteriormente, está entre 5 minutos y 1 hora inclusive, preferiblemente entre 10 minutos y 40 minutos inclusive.

25 La composición de teñido, es decir la composición que comprende el ingrediente **j)**, se aplica generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, se puede aplicar a temperaturas que varían de 20 a 180°C.

30 Según otra forma alternativa, en lugar de usar el agente reductor en un pretratamiento, se usa en un postratamiento, después de la aplicación de la composición de teñido.

Según otro método de teñido específico de la invención, el método de teñido no comprende un paso de pretratamiento o postratamiento reductor. El método de teñido comprende entonces el paso de aplicación de la composición según la invención que comprende los ingredientes **i)** a **v)** según se definen anteriormente.

35 Cuando el ingrediente **j)** es un tinte de tiol protegido, es decir el tinte de tiol de fórmula **(I)** según se define anteriormente en la que **U = Y** con **Y** un grupo protector, el método de la invención puede estar precedido por un paso de desprotección dirigido a la restauración in situ del grupo funcional SH.

40 A modo de ejemplo, es posible desproteger el grupo funcional S-Y de los tintes de la invención con un grupo protector Y al ajustar el pH como sigue:

| Y: Grupo protector   | Desprotección |
|--|---------------|
| alquilcarbonilo  | pH>9          |
| arilcarbonilo  | pH>9          |
| alcoxicarbonilo  | pH>9          |
| ariloxicarbonilo   | pH>9          |
| arilalcoxicarbonilo  | pH>9          |
| (di)(alquil)aminocarbonilo   | pH>9          |
| (alquil)arilaminocarbonilo   | pH>9          |
| opcionalmente sustituido, tal como fenilo  | pH>9          |
| heteroarilo monocíclico de 5, 6 o 7 miembros, tal como oxazolío                  | pH>9          |
| heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros, tal como bencimidazolío o benzoxazolío | pH>9          |

45 El paso de desprotección también se puede realizar durante un paso de pretratamiento del pelo, a modo de ejemplo el pretratamiento reductor del pelo.

Un tratamiento con uno o más agentes oxidantes químicos se puede llevar a cabo opcionalmente después de las aplicación de los ingredientes **i)** a **v)** a las fibras queratinosas. A fin de hacer esto, se puede hacer uso de una composición fijadora que comprende al menos un agente oxidante químico cosmético, tal como el ingrediente **vi)**

- 5 definido anteriormente, y opcionalmente al menos el ingrediente *ii*) según se define anteriormente. Se puede elegir en particular de peróxido de hidrógeno, hidrogenoperóxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, tales como perboratos y persulfatos, y enzimas, entre las que se pueden mencionar peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones, tales como uricasas, y oxigenasas de 4 electrones, tales como lacasas. El uso de peróxido de hidrógeno se prefiere particularmente.
- 10 El tiempo de espera de la composición oxidante (fijadora) está preferiblemente entre 1 segundo y 40 minutos inclusive y preferiblemente entre 15 segundos y 15 minutos inclusive.
- 15 Preferiblemente, la composición oxidante se aplica después de la aplicación de la composición de teñido, es decir la composición que comprende el ingrediente *i*) según se define anteriormente y opcionalmente el ingrediente *ii*) según se define anteriormente.
- Las fibras queratinosas se enjuagan preferiblemente con agua entre el paso de teñido usando la composición que comprende el ingrediente *i*) según se define anteriormente y opcionalmente el ingrediente *ii*) según se define anteriormente y el paso de fijado.
- 20 Cuando los ingredientes *i*) y *v*) no se encuentran en la misma composición, el pH de la composición que comprende *i*) está preferiblemente entre 4 y 10 inclusive y en particular entre 5 y 7 inclusive y el pH de la composición que comprende *v*) está preferiblemente entre 4 y 10 inclusive y en particular entre 7 y 10 inclusive.
- El método de teñido y/o aclarado según la invención puede estar seguido por un lavado con seguir por un lavado con un champú convencional y/o secado de las fibras queratinosas.
- 25 Según realizaciones particularmente ventajosas, el método se lleva a cabo en tres formas alternativas diferentes partiendo de las composiciones A, A', A'', B, B', B'' y C, en las que:
- la composición de teñido A comprende:
    - i*) al menos un tinte de disulfuro fluorescente en una concentración de entre 0,01% g y 5% g inclusive y preferiblemente entre 0,05% g y 2% g inclusive;
    - 30 *ii*) al menos un agente espesante orgánico, preferiblemente un agente espesante celulósico, en una concentración de entre 0,05% g y 10% g inclusive y más particularmente de entre 0,5% g y 5% g inclusive;
    - estando el pH de la composición A preferiblemente entre 4 y 10 inclusive y más particularmente entre 5 y 7 inclusive;
  - 35 ➤ la composición reductora B comprende:
    - v*) al menos un agente reductor que comprende tiol con una concentración preferiblemente de entre 0,5% g y 50% g inclusive y más particularmente de entre 10% g y 30% g inclusive;
    - iv*) al menos un agente alcalino que comprende preferiblemente un grupo amino con una concentración en particular de entre 0,1% g y 30% g inclusive y más particularmente de entre 0,5% g y 5% g inclusive;
    - 40 *iii*) al menos un alcohol graso etoxilado con una concentración de entre 0,5% g y 30% g inclusive y preferiblemente entre 1% g y 10% g inclusive;
    - y opcionalmente al menos una fragancia con una concentración preferiblemente de entre 0,01% g y 10% g inclusive y preferiblemente entre 0,2% g y 2% g inclusive;
    - 45 estando el pH de la composición B preferiblemente entre 5 y 12 inclusive y más particularmente entre 7 y 10 inclusive;
    - o bien
  - 50 ➤ la composición de teñido A' comprende:

- 5
- i)* al menos un tinte de disulfuro fluorescente en una concentración preferiblemente de entre 0,01% g y 5% g inclusive y más particularmente entre 0,05% g y 2% g inclusive;
  - ii)* al menos un agente espesante orgánico celulósico en una concentración preferiblemente de entre 0,05% g y 10% g inclusive y más particularmente de entre 0,5% g y 5% g inclusive;
  - iii)* al menos un tensioactivo no iónico de tipo APG con una concentración preferiblemente de entre 0,5% g y 30% g inclusive y más particularmente de entre 5% g y 20% g inclusive;
- estando el pH de la composición A' preferiblemente entre 4 y 10 inclusive y más particularmente entre 5 y 7 inclusive;
- la composición reductora B' comprende:
- 10
- v)* al menos un agente reductor que comprende tiol con una concentración preferiblemente de entre 0,5% g y 50% g inclusive y más particularmente entre 10% g y 30% g inclusive;
  - iv)* al menos un agente alcalino que comprende un grupo amino con una concentración preferiblemente de entre 0,1% g y 30% g inclusive y más particularmente entre 0,5% g y 5% g inclusive;
- 15
- y opcionalmente al menos una fragancia con una concentración preferiblemente de entre 0,01% g y 10% g inclusive y más particularmente entre 0,2% g y 2% g inclusive;
- estando el pH de la composición B preferiblemente entre 5 y 12 inclusive y más particularmente entre 7 y 10 inclusive;
- 20
- o bien
- la composición de teñido A" comprende:
- i)* al menos un tinte de disulfuro fluorescente en una concentración preferiblemente de entre 0,01% g y 5% g inclusive y más particularmente entre 0,05 y 2% g inclusive;
  - ii)* al menos un agente espesante orgánico celulósico en una concentración preferiblemente de entre 0,05% g y 10% g inclusive y más particularmente de entre 0,5% g y 5% g inclusive;
  - iii)* al menos un tensioactivo no iónico distinto de los alcoholes grasos etoxilados, tales como APG, con una concentración preferiblemente de entre 0,5% g y 30% g inclusive y más particularmente entre 5% g y 20% g inclusive;
- 25
- siendo el pH de la composición A preferiblemente entre 4 y 10 inclusive y más particularmente entre 5 y 7 inclusive;
- 30
- la composición reductora B" comprende:
- v)* al menos un agente reductor que comprende tiol con una concentración preferiblemente de entre 0,5% g y 50% g inclusive y más particularmente de entre 10% g y 30% g inclusive;
  - iv)* al menos un agente alcalino que comprende preferiblemente un grupo amino con una concentración en particular de entre 0,1% g y 30% g inclusive y más particularmente entre 0,5% g y 5% g inclusive;
  - iii)* al menos un alcohol graso etoxilado con una concentración de entre 0,5% g y 30% g inclusive y preferiblemente entre 1% g y 10% g inclusive;
- 35
- y opcionalmente al menos una fragancia con una concentración preferiblemente de entre 0,01% g y 10% g inclusive y preferiblemente entre 0.2% g y 2% g inclusive;
- 40
- estando el pH de la composición B preferiblemente entre 5 y 12 inclusive y más particularmente entre 7 y 10 inclusive;

➤ la composición fijadora C comprende:

**vi)** al menos un agente oxidante con una concentración preferiblemente de entre 0,01% g y 30% g inclusive y en particular entre 0,5% g y 5% g inclusive;

5 estando el pH de la composición C preferiblemente entre 1,5 y 7 inclusive y más particularmente entre 2 y 5 inclusive;

entendiéndose que la composición fijadora también puede comprender un polímero orgánico espesante **ii)** según se define anteriormente, justo como las composiciones A, A', A" y/o B, B', B".

Forma alternativa 1:

10 La composición de teñido A se mezcla con la composición reductora B, o la composición A' se mezcla con la composición B', o la composición A" se mezcla con la composición B", en las siguientes proporciones: mezclar 9 volúmenes de la composición A, A' o A" con 1 volumen de la composición B, B' o B" en un cuenco. La mezcla se aplica al pelo con un tiempo de espera preferiblemente de entre 5 minutos y 1 hora inclusive y preferiblemente entre 10 minutos y 40 minutos inclusive. El pelo se enjuaga, a continuación se lleva a cabo opcionalmente un lavado con champú, preferiblemente se lleva a cabo un lavado con champú, y a continuación el pelo se seca.

Forma alternativa 2:

20 La formulación de teñido A se mezcla con la composición reductora B, o la composición A' se mezcla con la composición B', o la composición A" se mezcla con la composición B", en las siguientes proporciones: mezclar 9 volúmenes de la composición A, A' o A" con 1 volumen de la composición B, B' o B" en un cuenco. La mezcla se aplica al pelo con un tiempo de espera preferiblemente de entre 5 minutos y 1 hora inclusive y más particularmente de entre 10 minutos y 40 minutos inclusive.

25 Opcionalmente, el pelo se enjuaga; preferiblemente, se lleva a cabo el enjuague. Posteriormente, la composición C se aplica al pelo con un tiempo de espera preferiblemente de entre 1 minuto y 30 minutos y más particularmente de entre 3 minutos y 10 minutos inclusive.

El pelo se enjuaga, a continuación se lleva a cabo o no un lavado con champú (preferiblemente, se lleva a cabo un lavado con champú) y a continuación el pelo se seca.

Forma alternativa 3:

30 La formulación reductora se aplica al pelo con un tiempo de espera preferiblemente de entre 5 minutos y 1 hora inclusive y más particularmente de entre 10 minutos y 40 minutos inclusive. Opcionalmente, el pelo se enjuaga; preferiblemente, se lleva a cabo el enjuague. La formulación de teñido se aplica al pelo con un tiempo de espera preferiblemente de entre 5 minutos y 1 hora inclusive y más particularmente de entre 10 minutos y 40 minutos inclusive. Opcionalmente, el pelo se enjuaga; preferiblemente, se lleva a cabo el enjuague. La composición fijadora C se aplica posteriormente al pelo con un tiempo de espera preferiblemente de entre 1 minuto y 30 minutos inclusive y más particularmente de entre 3 minutos y 10 minutos inclusive. El pelo se enjuaga, a continuación se lleva a cabo opcionalmente un lavado con champú, preferiblemente se lleva a cabo el lavado con champú, y a continuación el pelo se seca.

### 3). Estuche de teñido de la invención

40 Otra materia de la invención es un dispositivo o estuche de múltiples compartimentos para teñido que comprende un primer compartimento que incluye una composición de teñido que comprende la composición que comprende el ingrediente **i)**; un segundo compartimento que incluye un agente reductor **v)** según se define anteriormente, estando los ingredientes **ii)** a **iv)** según se definen anteriormente en los dos primeros compartimentos, y opcionalmente un tercer compartimento que comprende al menos un agente oxidante según se define anteriormente.

45 Según una forma alternativa, el dispositivo comprende un primer compartimento que incluye una composición de teñido que comprende la composición que comprende los ingredientes **i)** a **iv)**, un segundo compartimento que incluye al menos un agente reductor **v)** según se define anteriormente y opcionalmente un tercer compartimento que comprende al menos un agente oxidante **vi)** según se define anteriormente.

50 Alternativamente, el dispositivo de teñido comprende un primer compartimento que incluye una composición de teñido que comprende al menos **i)** un tinte de tiol protegido y los ingredientes **ii)** a **iv)**, un segundo compartimento

que incluye un agente capaz de desproteger el tiol protegido a fin de liberar el tiol, un tercer compartimento que incluye al menos un agente reductor **v)** según se define anteriormente y opcionalmente un cuarto compartimento que comprende un agente oxidante **vi)** según se define anteriormente.

5 Según otras formas alternativas:

- el primer compartimento comprende **i)** y **ii)** según se definen anteriormente y el segundo compartimento comprende los ingredientes **v)**, **iv)** y **iii)** según se definen anteriormente;
- o bien el primer compartimento comprende los ingredientes **i)**, **ii)** y **iii)** según se definen anteriormente y el segundo compartimento comprende los ingredientes **v)** y **iv)**;

10 - o bien el primer compartimento comprende los ingredientes **i)**, **iii)** y **iv)** según se definen anteriormente y el segundo compartimento comprende los ingredientes **v)** y **ii)**.

15 Para estas alternativas, puede estar presente un tercer compartimento que comprende un agente un oxidante **vi)** según se define anteriormente, y opcionalmente el ingrediente **ii)** según se define anteriormente y opcionalmente puede estar presente un cuarto compartimento que incluye un agente capaz de desproteger el tiol protegido a fin de liberar el tiol, si el ingrediente **i)** del primer compartimento es un tiol protegido.

Cada uno de los dispositivos mencionados anteriormente puede estar equipado con un medio que haga posible aportar la mezcla deseada al pelo, por ejemplo tales como los dispositivos descritos en la Patente FR 2 586 913.

20 Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención sin, sin embargo, exhibir una naturaleza limitativa.

25 Los tintes directos de tiol, tiol protegido o disulfuro de fórmula **(I)** para el uso en la presente invención son compuestos conocidos y se pueden preparar según métodos conocidos por un experto en la técnica, en particular a partir de los métodos descritos en las Solicitudes EP 1 647 580, EP 2 004 759, WO 2007/110541, WO 2007/110540, WO 2007/110539, WO 2007/110538, WO 2007/110537, WO 2007/110536, WO 2007/110535, WO 2007/110534, WO 2007/110533, WO 2007/110532, WO 2007/110531, EP 2 070 988 y WO 2009/040354.

### Ejemplos

Ejemplo de teñido

Concentración de las materias primas en esta forma.

30 Composición A:

| Ingrediente   | Nombre comercial                    | Proveedor             | Cantidad             |
|---|-------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Tinte de disulfuro de fórmula <b>44</b> con disulfato $\text{SO}_4^{2-}$ como ion conjugado (ingrediente <b>i)</b> )  |                                     |                       | 0,5% g               |
| Hidroxietilcelulosa (Pm: 720.000) ingrediente <b>ii)</b>  | Natrosol 250 MR                     | Aqualon               | 2% g                 |
| Mezcla de p-hidroxibenzoatos de metilo, butilo, etilo, propilo e isobutilo (7/57/22/14)                               | Sharomix 431                        | Clariant              | 0.12% g              |
| Alquil( $\text{C}_8/\text{C}_{10}$ 50/50)poliglucósido (2) como una solución acuosa al 60%<br>ingrediente <b>iii)</b> | Oramix CG 110                       | Seppic                | 10% g                |
| Propilenglicol  | Propilene Glycol<br>USP/EP          | Univar                | 4% g                 |
| Polietilenglicol (8 EO)   | Polyetilene Glycol 400<br>DUB PEG 8 | Stearinerie<br>Dubois | 6% g                 |
| Agua  |                                     |                       | c. s. para<br>100% g |

## ES 2 657 616 T3

### Composición B

| Ingrediente  | Nombre comercial          | Proveedor  | Cantidad         |
|--|---------------------------|------------|------------------|
| Tioglicolato amónico como una solución acuosa al 71% (pH 6)                          | Ammonium tioglycolate 71% | Bruno Bock | 20% g            |
| Ácido dietilentriaminopentaacético, sal pentasódica, como una solución acuosa al 40% | Versenex 80               | Univar     | 0,4% g           |
| Menta fresca   | Fragrance                 | Mane       | 0,8% g           |
| Monoetanolamina pura, ingrediente <b>iv)</b>   | Monoethanolamine care     | Univar     | 1,21% g          |
| Alcohol oleílico oxietilenado (20 EO) ingrediente <b>iii)</b>                        | Brij O20-SO-(MV)          | Croda      | 6% g             |
| Agua   |                           |            | c. s. para 100 g |

### Composición C

| Ingrediente  | Nombre comercial                                  | Proveedor | Cantidad         |
|--|---|-----------|------------------|
| Peróxido de hidrógeno como una solución al 50% (200 vol. solución acuosa de peróxido de hidrógeno)                   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Interox ST-50       | Brenntag  | 0,48% g          |
| Ácido etidróico, sal tetrasódica, como una solución acuosa al 30%  | Turpinal 4 NL                                     | Brenntag  | 0,02% g          |
| Salicilato sódico  | Sodium salicylate                                 | Merck     | 0,0035% g        |
| Decahidrato de pirofosfato tetrasódico   | Tetrasodium pyrophosphate 10 H <sub>2</sub> O PRS | Penreac   | 0,004% g         |
| Cloruro de polidimetildialilamonio al 40% en agua  | Merquat 100                                       | Nalco     | 0,125% g         |
| Ácido fosfórico  | Prayphos P5 85                                    | Prayon    | 0,012% g         |
| Homopolímeros de cloruro de metacrililo oxietiltrimetilamonio reticulado como una emulsión inversa en aceite mineral | Salcare SC 95                                     | Ciba      | 1,3% g           |
| Agua   |   |           | c. s. para 100 g |

- 5 9 partes de la composición A se mezclan con 1 parte de la composición B en un cuenco.

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

- 10 El pelo se enjuaga.

La formulación fijadora C se aplica al pelo con un tiempo de espera de 5 minutos.

El pelo se enjuaga, a continuación se lleva a cabo un lavado con champú y a continuación en pelo se seca.

- 15 *Resultados de la evaluación colorimétrica en el sistema L\*a\*b\* para evaluar la coloración de los mechones:*

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

- 20 En este sistema L\*a\*b\*, L\* representa la claridad, a\* indica el eje cromático verde/rojo y b\* el eje cromático azul/amarillo. Cuanto mayor es el valor de L, más claro o débil es el color. A la inversa, cuanto menor es el valor de L, más oscuro o mucho más fuerte es el color. Cuanto mayor es el calor de a\*, más rojo es el matiz, y cuanto mayor es el valor de b\*, más amarillo es el matiz.

La variación en la coloración entre los mechones de pelo teñidos TH4 y tratados se mide mediante ( $\Delta E$ ) 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 antes del tratamiento.

Cuanto mayor sea el valor de  $\Delta E$ , mayor es la diferencia en el color entre los mechones TH4 y los mechones no coloreados.

10

|                               | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ | $\Delta E^*$ |
|-------------------------------|-------|-------|-------|--------------|
| Referencia TH4                | 24,27 | 3,96  | 4,72  | -----        |
| Después del tratamiento A+B+C | 25,21 | 8,43  | 8,9   | 6,19         |

Se apunta que el valor  $\Delta E$  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).

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

## REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética que comprende:

*j)* al menos un tinte directo que tiene un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I):



5

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

fórmula formula (I) en la que:

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

10

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

b)  $-\mathbf{Y}$ ;

• **A** y **A'**, que son idénticos o diferentes, representan un radical que comprende al menos un cromóforo catiónico cuaternizado o al menos un cromóforo que soporta un grupo catiónico cuaternizado o cuaternizable;

15

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

• **X** y **X'**, que son idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada  $C_1-C_{30}$  saturada o insaturada y lineal o ramificada que está opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos extremos con uno o más grupos divalentes o sus combinaciones elegidos de:

20

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

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

• **p** y **p'**, que son idénticos o diferentes, tienen el valor 0 o 1;

25

•  $\mathbf{C_{sat}}$  y  $\mathbf{C'_{sat}}$ , que son idénticos o diferentes, representan una cadena alquilénica  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificada que está opcionalmente sustituida y es opcionalmente cíclica;

*ii)* al menos un polímero orgánico espesante;

*iii)* al menos un alcohol graso (poli)etoxilado y/o al menos un tensioactivo no iónico;

*iv)* al menos un agente alcalino que comprende al menos un grupo amino; y

30

*v)* al menos un agente reductor.

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

35

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



4. Composición según la reivindicación 1, en la que el tinte o los tintes de fórmula (I) son tintes que tienen un grupo funcional tiol o tiol protegido, es decir, representando **U** el radical *b*) **Y** elegido en particular del átomo de hidrógeno y los siguientes radicales:
- 5
- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
  - alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tiocarbonilo;
  - alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
  - alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tiocarbonilo;
- 10
- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tiotiocarbonilo;
  - (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminocarbonilo;
  - (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminotiocarbonilo;
  - arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
  - ariloxicarbonilo;
- 15
- aril-alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
  - (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
  - (alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-arilaminocarbonilo;
  - carboxilo;
- 20
- SO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup>, representando M<sup>+</sup> un metal alcalino, tal como sodio o potasio, o bien un ion conjugado del cromóforo catiónico **A** y M<sup>+</sup> están ausentes;
  - arilo opcionalmente sustituido;
    - heteroarilo opcionalmente sustituido;
    - heterocicloalquilo opcionalmente sustituido que opcionalmente es catiónico;
- 25
- -C(NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)=N<sup>+</sup>R<sup>e</sup>R<sup>f</sup> An<sup>m</sup>, representando R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> y R<sup>f</sup>, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y representando An<sup>m</sup> un ion conjugado;
  - -C(NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)=NR<sup>e</sup>, con R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> y R<sup>e</sup> según se definen anteriormente;
  - (di)aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) opcionalmente sustituido;
  - (di)heteroaril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) opcionalmente sustituido;
- 30
- -CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, representando R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, que son idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo elegido de:
    - alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

- arilo opcionalmente sustituido;

- heteroarilo opcionalmente sustituido;

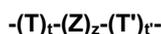
5 - P(Z<sup>1</sup>)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, representando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, que son idénticos o diferentes, un grupo hidroxilo, alcoxi o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), representando R<sup>3</sup> un grupo hidroxilo o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y representando Z<sup>1</sup> un átomo de oxígeno o azufre;

▪ un anillo estéricamente impedido; y

▪ alcoxilquilo opcionalmente sustituido.

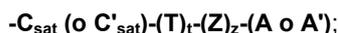
10 5. Composición de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tinte o los tintes de fórmula (I) son tintes con C<sub>sat</sub> y C'<sub>sat</sub>, que son idénticos o diferentes, que representan una cadena de -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k un número entero entre 1 y 8 inclusive.

15 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tinte o los tintes de fórmula (I) son tintes en los que, cuando p y p' son iguales a 1, X y X', que son idénticos o diferentes, representan la siguiente secuencia:



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

20



en la que:

25 • T y T', que son idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones elegidos de: -O-; -S-; -N(R)-; -N<sup>+</sup>(R)(R<sup>o</sup>)-; -S(O)-; -S(O)<sub>2</sub>-; -C(O)-; representando R y R<sup>o</sup>, que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); y un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico que preferiblemente es monocíclico, que comprende preferiblemente dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y que comprende preferiblemente de 5 a 7 miembros de anillo, más preferiblemente imidazolio;

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

• Z representa:

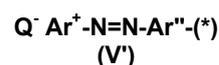
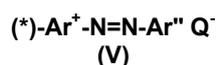
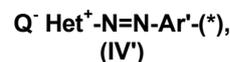
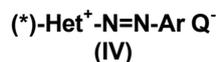
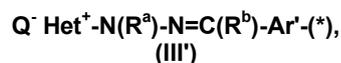
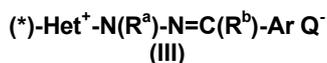
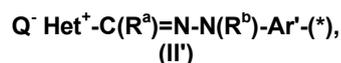
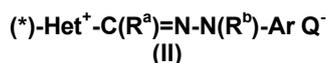
➤ -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, con m un número entero entre 1 y 8 inclusive;

➤ -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>- o -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, en los que q es un número entero entre 1 y 5 inclusive;

35 ➤ un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo, cuyo radical alquilo es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y cuyo radical arilo es preferiblemente un radical arilo C<sub>6</sub>, estando opcionalmente sustituido con al menos un grupo SO<sub>3</sub>M, representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> idénticos o diferentes y lineales o ramificados que soportan opcionalmente al menos un hidroxilo;

• z es 0 o 1.

40 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tinte o los tintes de fórmula (I) comprenden un cromóforo A y opcionalmente un cromóforo A', A y A' que son idénticos o diferentes, eligiéndose A y A' de los siguientes cromóforos catiónicos hidrazónicos de fórmulas (II) a (III'), los siguientes azoicos (IV) y (IV') y los siguientes diazoicos (V) y (V'):

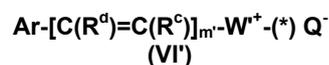
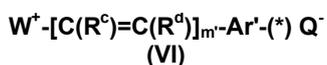


fórmulas (II) a (V') con:

- **Het<sup>+</sup>** que representa un radical heteroarilo catiónico;
- **Ar<sup>+</sup>** que representa un radical arilo que tiene una carga catiónica exocíclica;
- 5 - **Ar** que representa un grupo arilo opcionalmente sustituido;
- **Ar'** que es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido;
- **Ar''** que es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido;
- **R<sup>a</sup>** y **R<sup>b</sup>**, que son idénticos o diferentes, que representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) opcionalmente sustituido;
- 10 o bien el sustituyente **R<sup>a</sup>** con un sustituyente de **Het<sup>+</sup>** y/o **R<sup>b</sup>** con un sustituyente de **Ar** que forman, junto con los átomos que los soportan, un (hetero)cicloalquilo;
- **Q<sup>-</sup>** que representa un ion conjugado aniónico orgánico o inorgánico;
- (\*) que representa la parte del cromóforo conectada al resto de la fórmula (I).

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

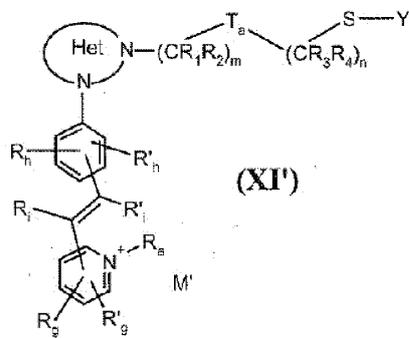
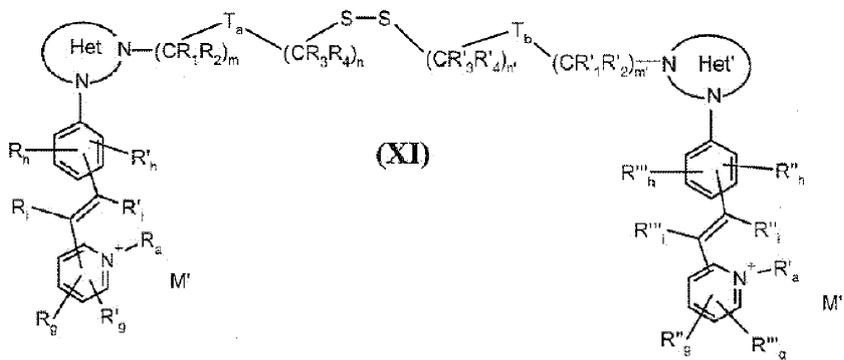
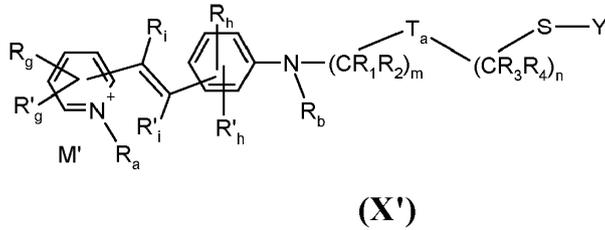
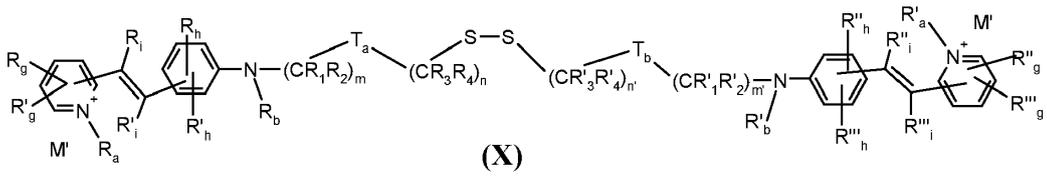
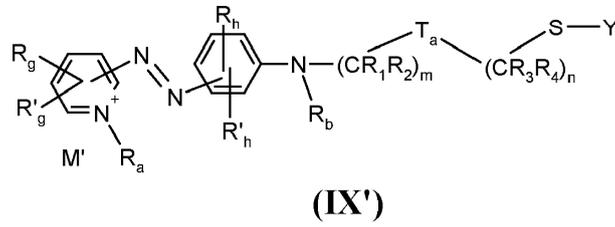
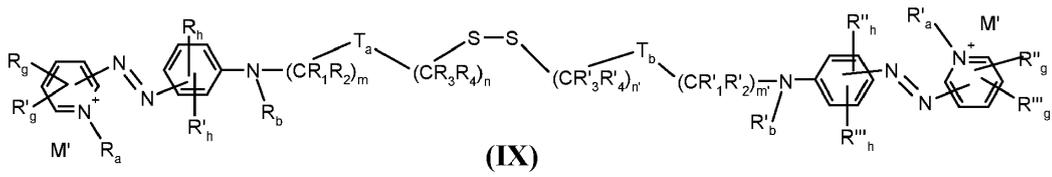
a) radicales polimetinilo de las siguientes fórmulas (VI) y (VI'):

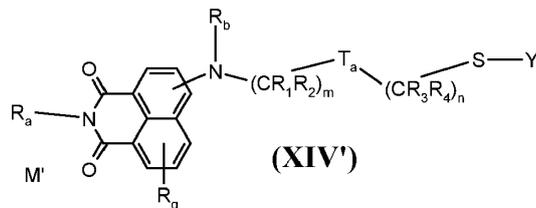
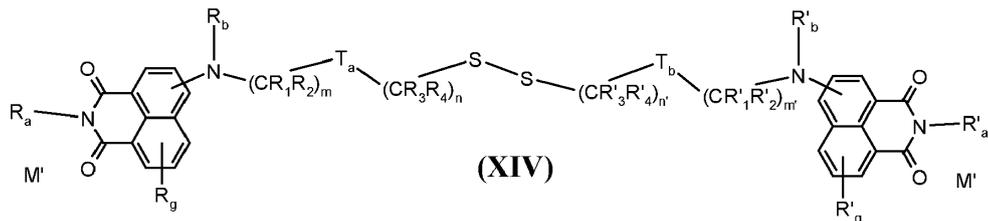
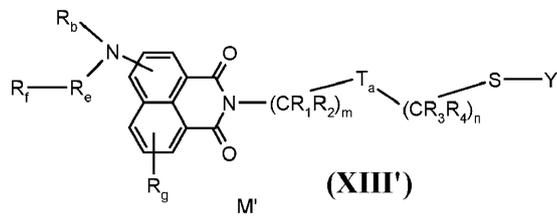
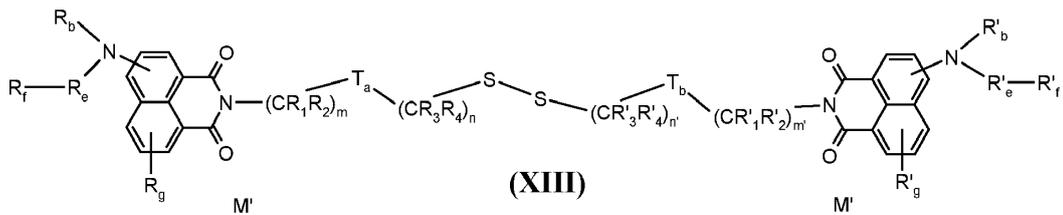
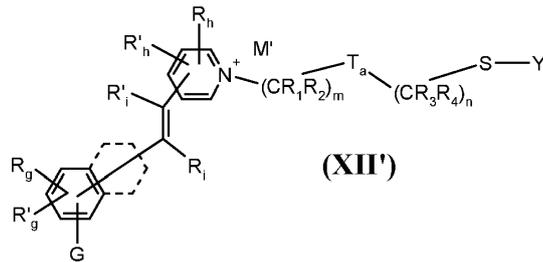
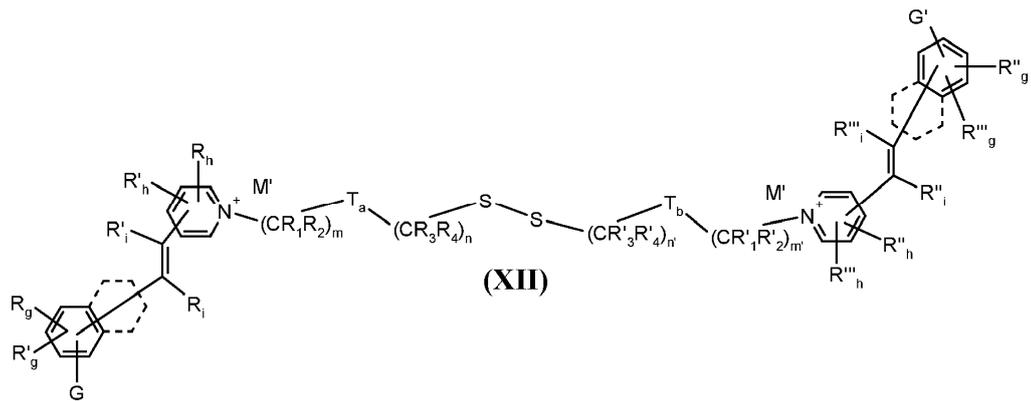


20 fórmulas (VI) y (VI') en las que:

- **W<sup>+</sup>** representa un grupo heterocíclico o heteroarilo;
- **W<sup>+</sup>** representa un radical heterocíclico o heteroarilo divalente según se define para **W<sup>+</sup>**;
- **Ar** representa un grupo arilo opcionalmente sustituido;
- **Ar'** es un radical arilo divalente según se define para **Ar**;
- 25 • **m'** representa un número entero entre 1 y 4 inclusive;





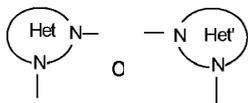


fórmulas (VIII) a (XIV) y (VIII') a (XIV') en las que:

- **G** y **G'**, que son 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  $-NR_cR_d$  y  $-NR'_cR'_d$ , respectivamente y;

- 5 • **R<sub>a</sub>** y **R'<sub>a</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un grupo aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino o di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los soporta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente de o idéntico a nitrógeno; preferiblemente, **R<sub>a</sub>** y **R'<sub>a</sub>** representan un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo, o un grupo bencilo;
- 10 • **R<sub>b</sub>** y **R'<sub>b</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que está opcionalmente sustituido; preferiblemente **R<sub>b</sub>** y **R'<sub>b</sub>** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o bencilo;
- 15 • **R<sub>c</sub>**, **R'<sub>c</sub>**, **R<sub>d</sub>** y **R'<sub>d</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que está opcionalmente sustituido;  
o bien dos radicales adyacentes, **R<sub>c</sub>** y **R<sub>d</sub>** o **R'<sub>c</sub>** y **R'<sub>d</sub>**, soportados por el mismo átomo de nitrógeno, forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;
- 20 • **R<sub>e</sub>** y **R'<sub>e</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada alquilénica C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alquenilénica C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificada que está opcionalmente insaturada;
- 25 • **R<sub>f</sub>** y **R'<sub>f</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un grupo di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, (R'')(R''')N- o amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''')N<sup>+</sup> donde R'', R''' y R''''', que son idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bien (R'')(R''')(R''''')N<sup>+</sup> representa un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido;
- 30 • **R<sub>g</sub>**, **R'<sub>g</sub>**, **R''<sub>g</sub>**, **R'''<sub>g</sub>**, **R<sub>h</sub>**, **R'<sub>h</sub>**, **R''<sub>h</sub>** y **R'''<sub>h</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poli)hidroxi-alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> opcionalmente sustituido con un grupo elegido de alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino y di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, o bien los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno;
- 35 • o bien dos grupos **R<sub>g</sub>** y **R'<sub>g</sub>**, **R''<sub>g</sub>** y **R'''<sub>g</sub>**, **R<sub>h</sub>** y **R'<sub>h</sub>** y **R''<sub>h</sub>** y **R'''<sub>h</sub>**, soportados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un anillo de benzo o indeno o 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(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poli)hidroxi-alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), alquilcarboniloxi alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> opcionalmente sustituido con un grupo elegido de alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino y di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, o bien los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno;
- 40 • o bien dos grupos **R<sub>i</sub>** y **R'<sub>g</sub>**, **R''<sub>i</sub>** y **R'''<sub>g</sub>**, **R'<sub>i</sub>** y **R'<sub>h</sub>** y/o **R''<sub>i</sub>** y **R''<sub>h</sub>** forman juntos un (hetero)cicloalquilo condensado;
- 45 • o bien, cuando G representa -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub> y G' representa -NR'<sub>c</sub>R'<sub>d</sub>, dos grupos **R<sub>c</sub>** y **R'<sub>g</sub>**, **R'<sub>c</sub>** y **R''<sub>g</sub>**, **R<sub>d</sub>** y **R'<sub>g</sub>** y **R'<sub>d</sub>** y **R'''<sub>g</sub>** forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado opcionalmente sustituido con uno o más grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente un heterociclo que comprende uno o dos heteroátomos elegidos de nitrógeno y oxígeno y que comprende entre 5 y 7 miembros de anillo;
- 50 • **R<sub>i</sub>**, **R'<sub>i</sub>**, **R''<sub>i</sub>** y **R'''<sub>i</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>**, **R<sub>4</sub>**, **R'<sub>1</sub>**, **R'<sub>2</sub>**, **R'<sub>3</sub>** y **R'<sub>4</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino o di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los soporta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente de o idéntico a nitrógeno;

- $T_a$  y  $T_b$ , que son idénticos o diferentes, representan i) bien un enlace covalente  $\sigma$ , ii) bien uno o más radicales o sus combinaciones elegidos de  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{N}(\text{R})-$ ,  $-\text{N}^+(\text{R})(\text{R}^\ominus)-$  o  $-\text{CO}-$ , representando R y  $\text{R}^\ominus$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$  o hidroxialquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$  o un aril-alquilo( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ); iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico;



- 5
- , que son idénticos o diferentes, representan un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido;



- representa un grupo arilo o heteroarilo condensado al anillo de imidazolio o fenilo; o bien está ausente del anillo de imidazolio o fenilo;

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

- Y es como se define en la reivindicación 1 o reivindicación 3; en particular, Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo protector elegido de:

➤ alquil( $\text{C}_1-\text{C}_4$ )-carbonilo;

➤ arilcarbonilo;

- 15
- alcoxi( $\text{C}_1-\text{C}_4$ )-carbonilo;

➤ ariloxicarbonilo;

➤ aril-alcoxi( $\text{C}_1-\text{C}_4$ )-carbonilo;

➤ (di)alquil( $\text{C}_1-\text{C}_4$ )-aminocarbonilo;

➤ (alquil)( $\text{C}_1-\text{C}_4$ )-arilaminocarbonilo;

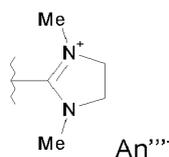
- 20
- arilo opcionalmente sustituido;

➤ heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros;

➤ heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros;

➤ heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros;

➤ heterociclo catiónico de la siguiente fórmula:

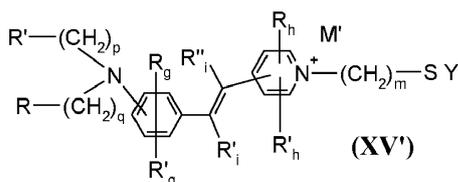
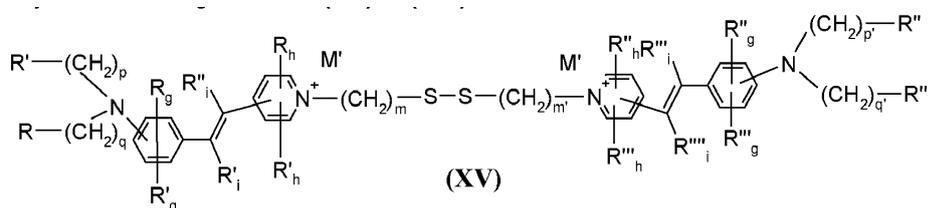


- $-C(NH_2)=N^+H_2An'''$ ; siendo  $An'''$  un ion conjugado aniónico;
- $-C(NH_2)=NH$ ;
- $SO_3^-M^+$ , representando  $M^+$  un metal alcalino; y

- representando  $M'$  un ion conjugado aniónico.

5 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, 8 y 9, en la que el tinte o los tintes de fórmula (I) son tintes elegidos de:

- tintes de las fórmulas (XIII), (XIII'), (XIV) y (XIV') según se definen en las reivindicaciones precedentes;
- tintes de las siguientes fórmulas (XV) a (XV'):



10

fórmulas (XV) y (XV') en las que:

- $R$  y  $R'''$ , que son idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo o un grupo amino ( $NR_aR_b$ ) o amonio ( $N^+R_aR_bR_c$ )  $An'$ , representando  $R_a$ ,  $R_b$  y  $R_c$ , que son idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ );

15 o bien dos grupos alquilo  $R_a$  y  $R_b$  del grupo amino o amonio forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno;

- $R'$  y  $R''$ , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo según 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 son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo amino, (di)alquil( $C_1-C_4$ )-amino, ciano, carboxilo, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi  $C_1-C_4$ , (poli)hidroxi-alcoxi( $C_2-C_4$ ), alquil( $C_1-C_4$ )-carboniloxi, alcoxi( $C_1-C_4$ )-carbonilo, alquil( $C_1-C_4$ )-carbonilamino, acilamino, carbamoilo o alquil( $C_1-C_4$ )-sulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo ( $C_1-C_{16}$ ) opcionalmente sustituido con un grupo elegido de alcoxi ( $C_1-C_{12}$ ), hidroxilo, ciano, carboxilo, amino o (di)alquil( $C_1-C_4$ )-amino, o bien los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo que es idéntico a o diferente del átomo de nitrógeno;

25

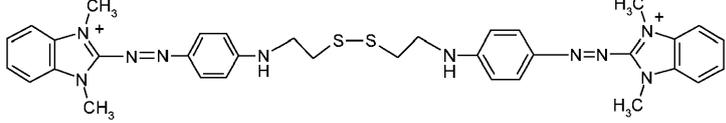
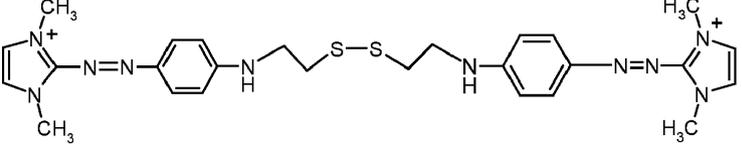
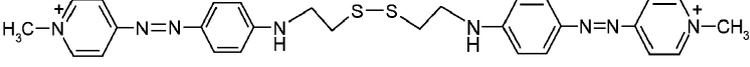
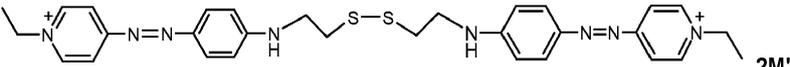
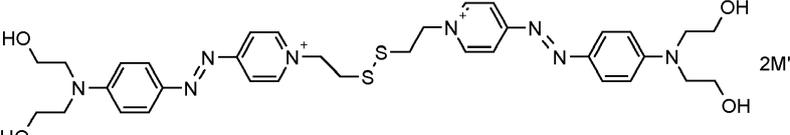
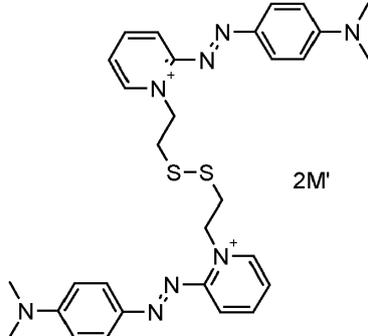
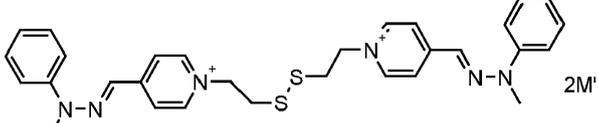
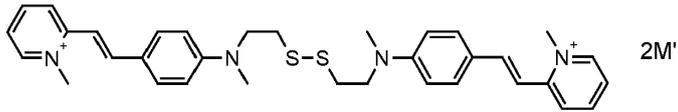
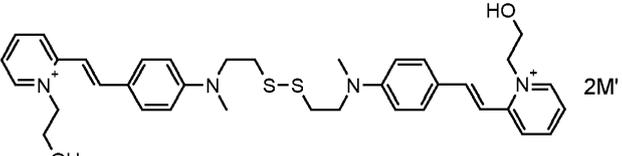
- $R'_i$ ,  $R''_i$ ,  $R'''_i$  y  $R''''_i$ , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ );

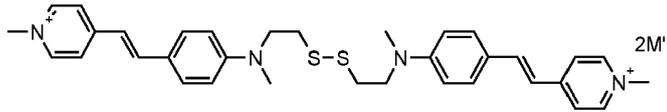
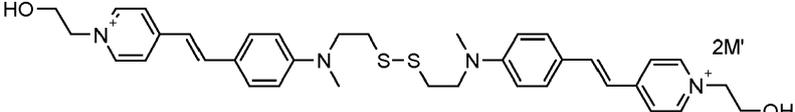
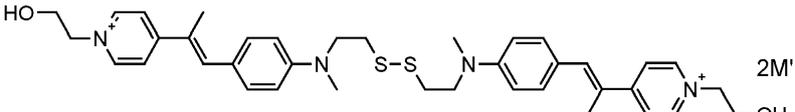
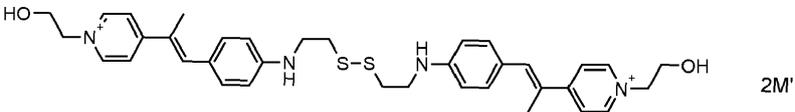
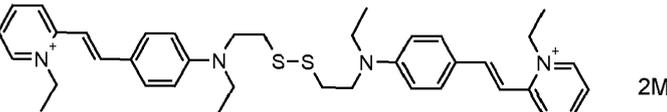
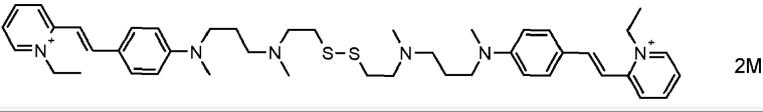
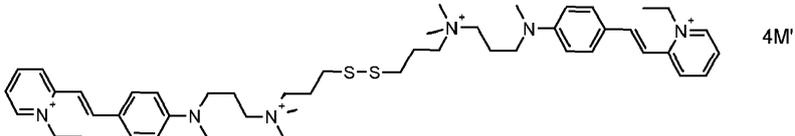
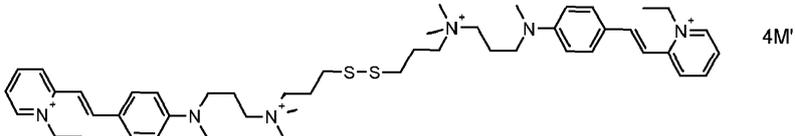
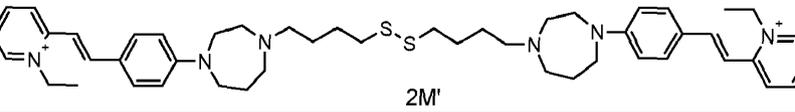
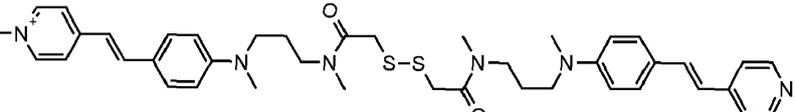
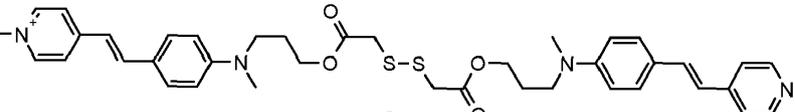
30

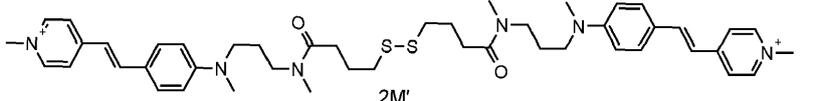
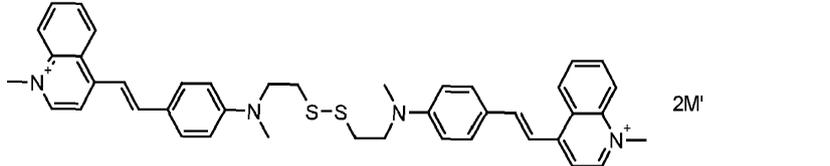
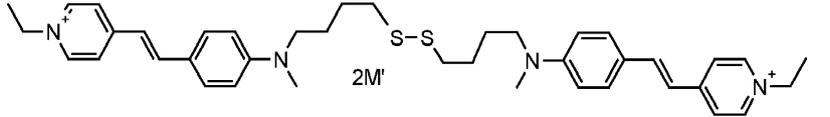
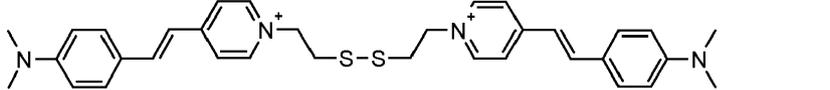
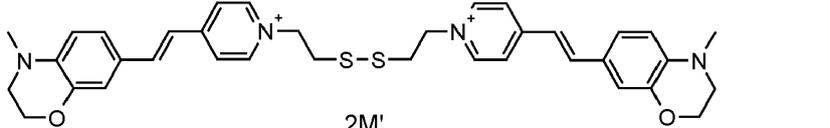
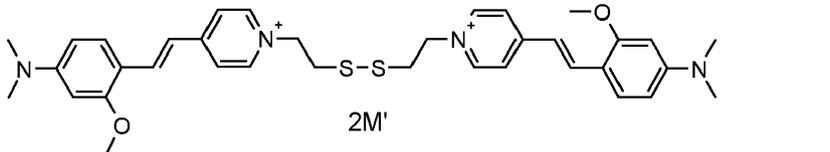
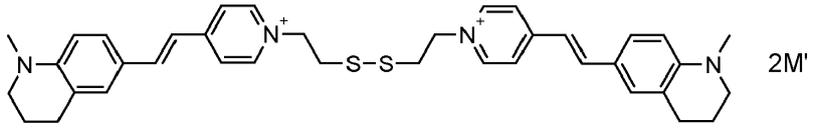
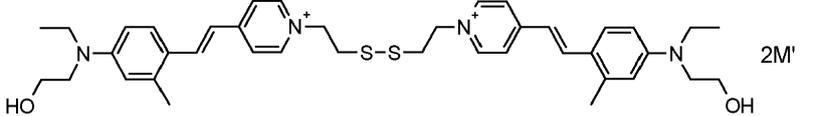
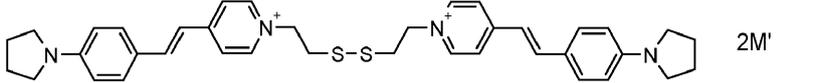
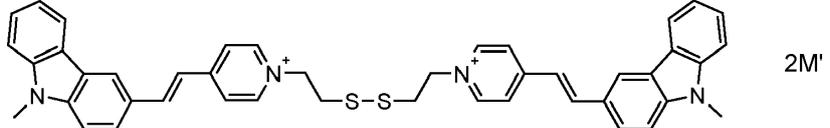
- $m$  y  $m'$ , que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 10 inclusive;

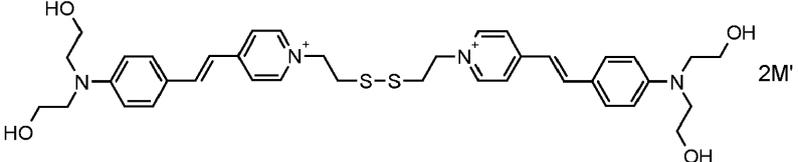
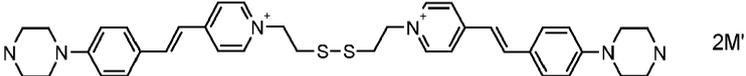
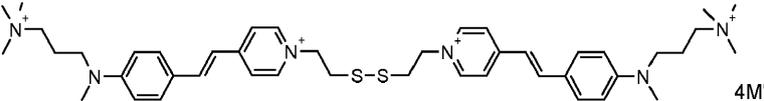
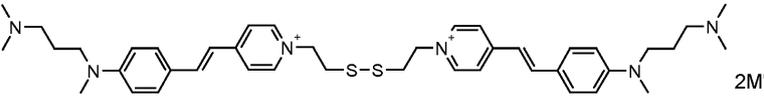
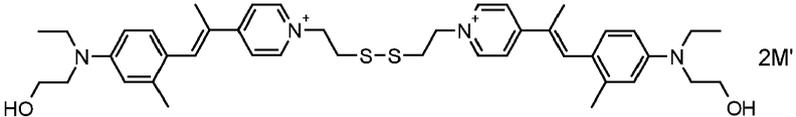
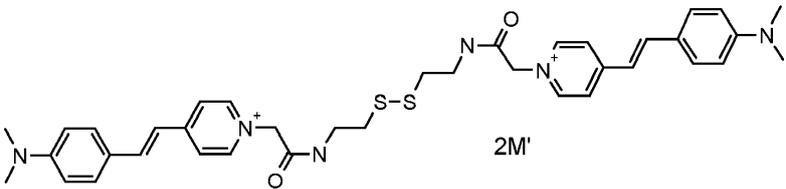
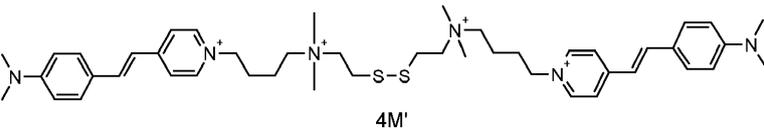
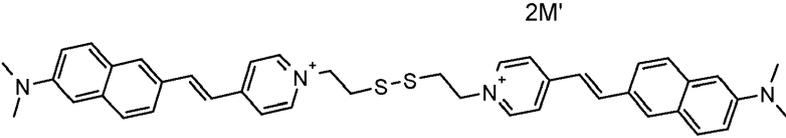
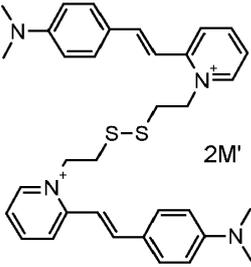
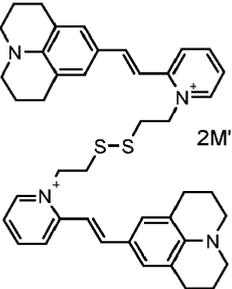
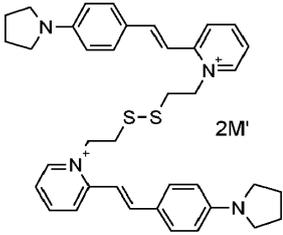


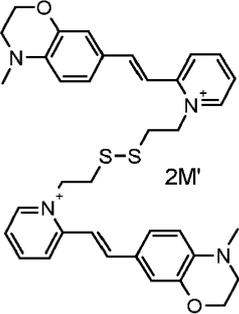
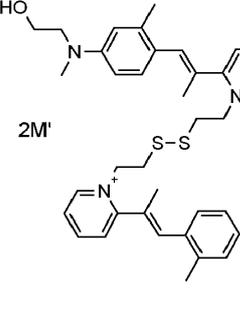
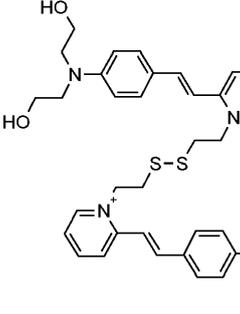
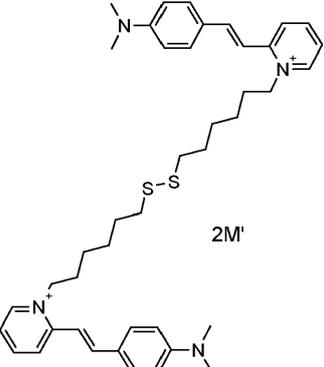
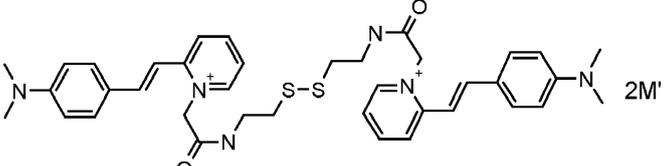
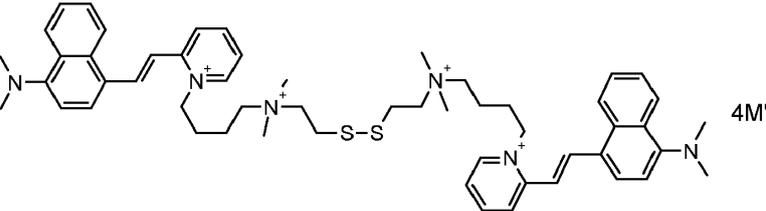
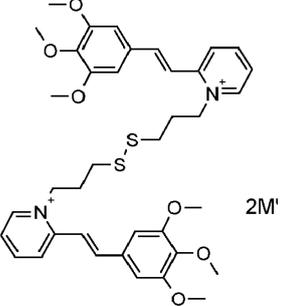
11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tinte o los tintes de fórmula (I) son aquellos con las siguientes estructuras químicas:

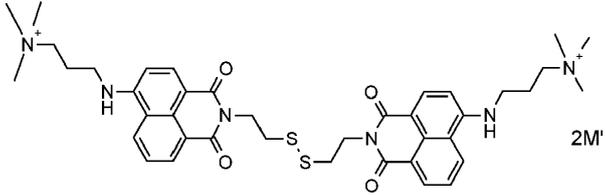
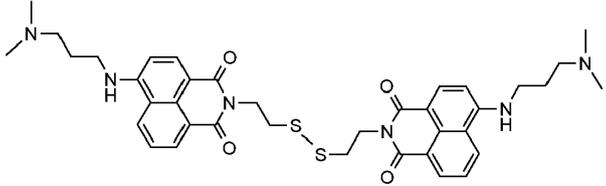
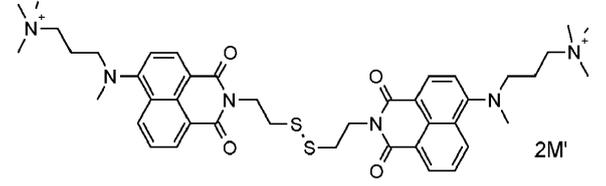
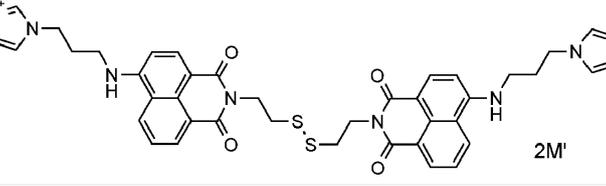
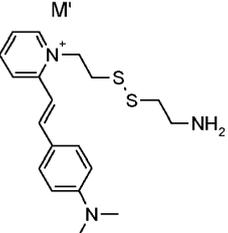
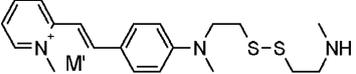
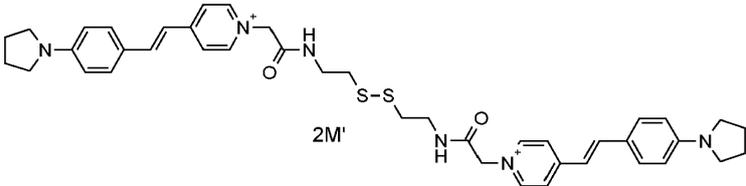
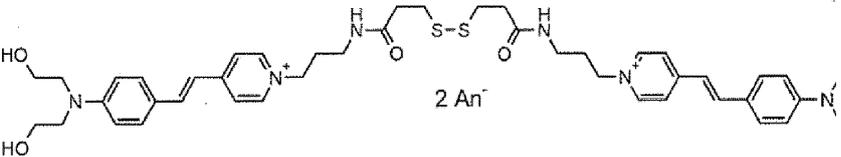
|  |                 |
|--|-----------------|
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>   | <b><u>1</u></b> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>   | <b><u>2</u></b> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>   | <b><u>3</u></b> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>   | <b><u>4</u></b> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p>  | <b><u>5</u></b> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p> | <b><u>6</u></b> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p> | <b><u>7</u></b> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p> | <b><u>8</u></b> |
|  <p style="text-align: right;"><b>2M'</b></p> | <b><u>9</u></b> |

|   |                  |
|---|------------------|
|    | <b><u>10</u></b> |
|    | <b><u>11</u></b> |
|    | <b><u>12</u></b> |
|    | <b><u>13</u></b> |
|   | <b><u>14</u></b> |
|  | <b><u>15</u></b> |
|  | <b><u>16</u></b> |
|  | <b><u>17</u></b> |
|  | <b><u>18</u></b> |
|  | <b><u>19</u></b> |
|  | <b><u>20</u></b> |

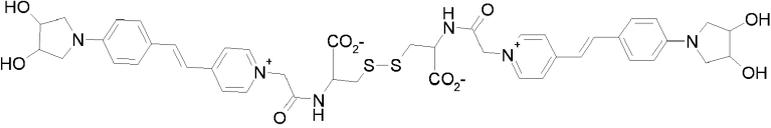
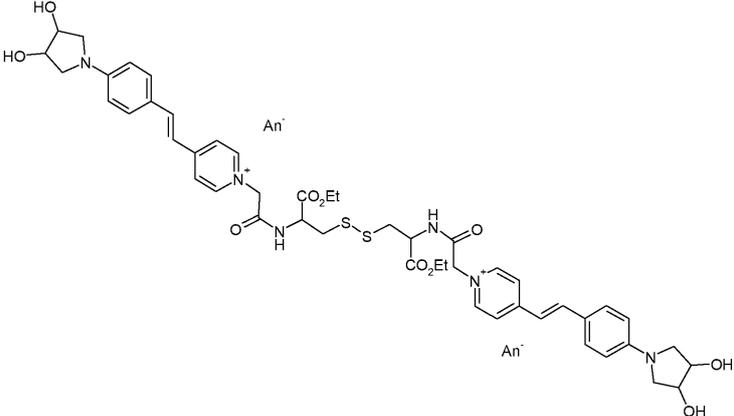
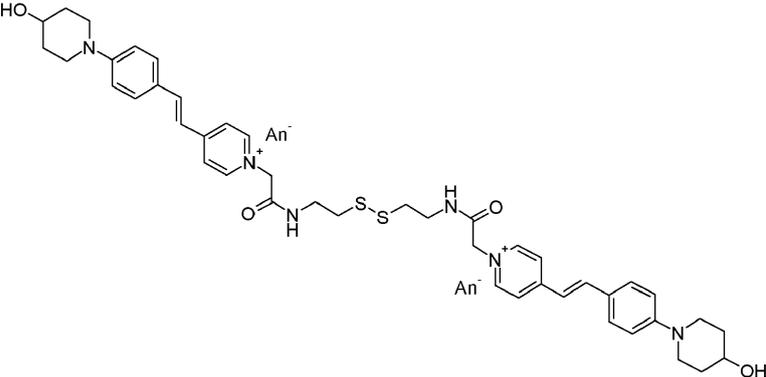
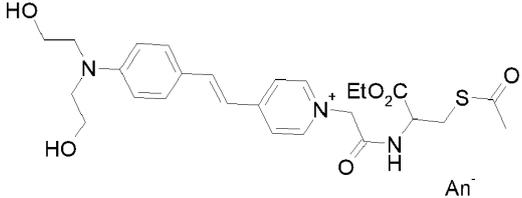
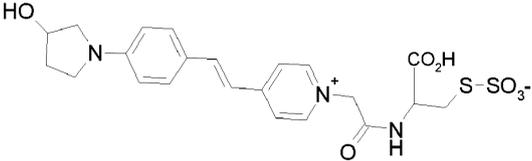
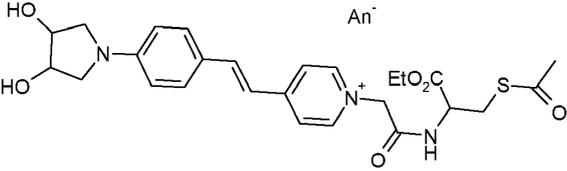
|   |                  |
|---|------------------|
|  <p style="text-align: center;">2M'</p>   | <u><b>21</b></u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p>   | <u><b>22</b></u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p>   | <u><b>23</b></u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p>   | <u><b>24</b></u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p>  | <u><b>25</b></u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u><b>26</b></u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u><b>27</b></u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u><b>28</b></u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u><b>29</b></u> |
|  <p style="text-align: center;">2M'</p> | <u><b>30</b></u> |

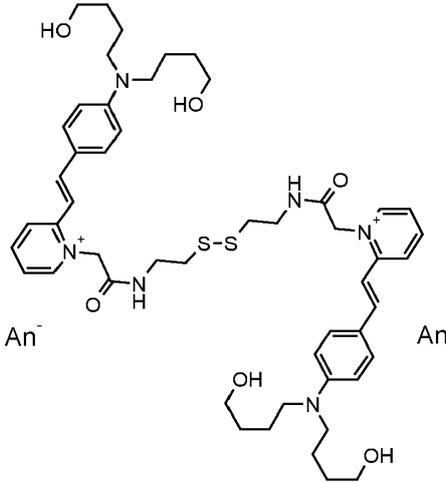
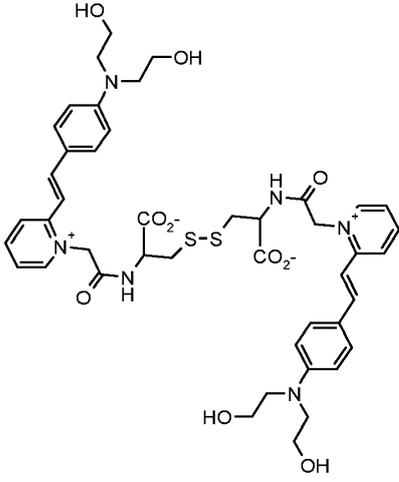
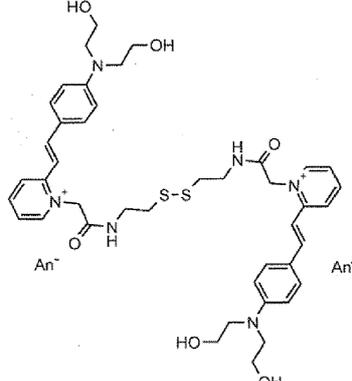
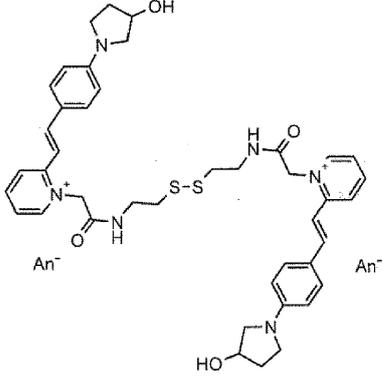
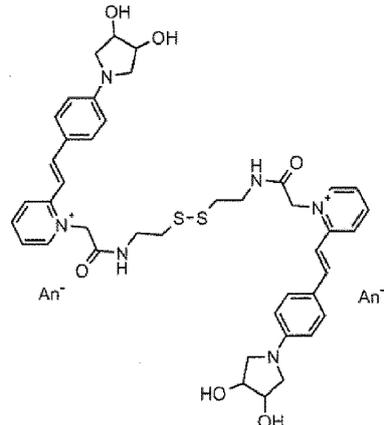
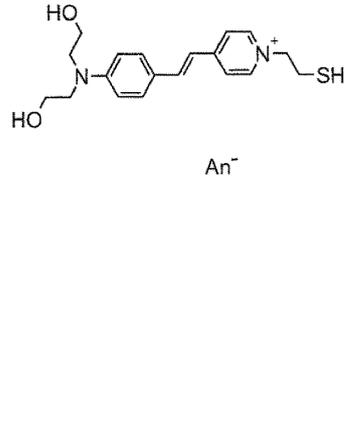
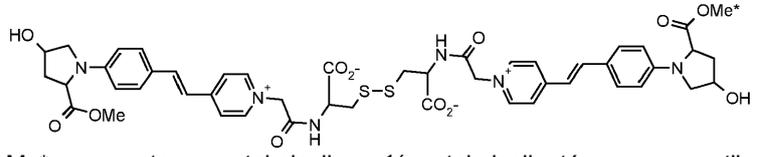
|  |  |  |
|--|--|--|
|  <p>2M'</p>  | <p><b><u>31</u></b></p>  |  |
|  <p>2M'</p>   | <p><b><u>32</u></b></p>  |  |
|  <p>4M'</p>   | <p><b><u>33</u></b></p>  |  |
|  <p>2M'</p>   | <p><b><u>34</u></b></p>  |  |
|  <p>2M'</p> | <p><b><u>35</u></b></p>  |  |
|  <p>2M'</p> | <p><b><u>36</u></b></p>  |  |
|  <p>4M'</p> | <p><b><u>37</u></b></p>  |  |
|  <p>2M'</p> | <p><b><u>38</u></b></p>  |  |
|  <p>2M'</p> |  <p>2M'</p> |  <p>2M'</p> |
| <p><b><u>39</u></b></p>  | <p><b><u>40</u></b></p>  | <p><b><u>41</u></b></p>  |

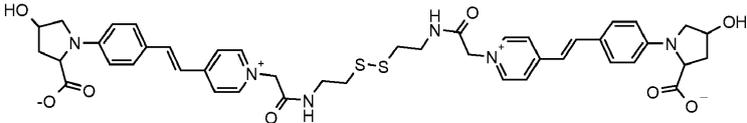
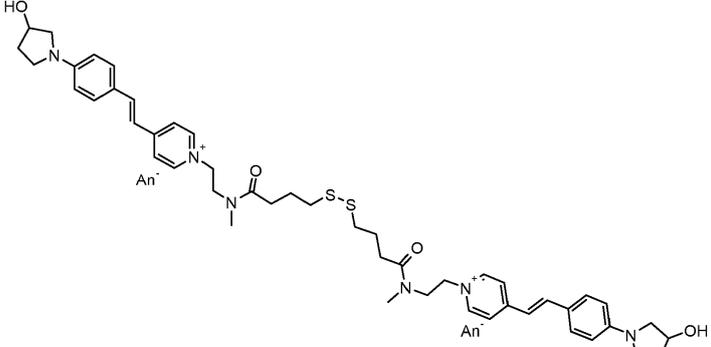
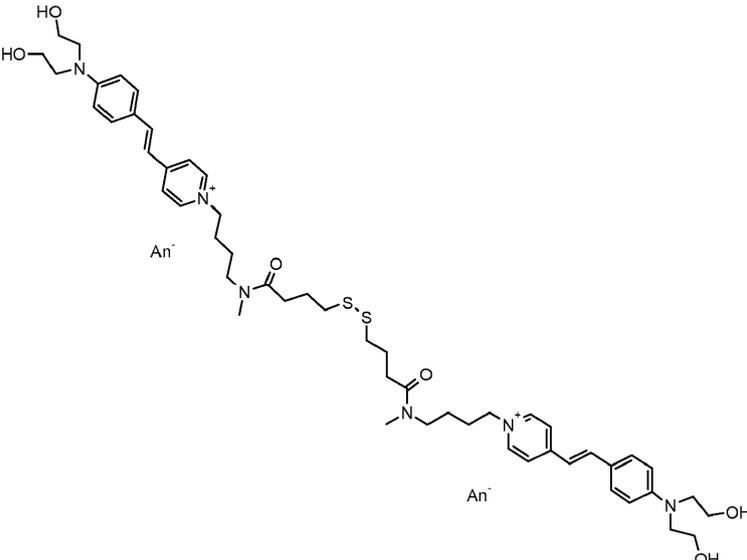
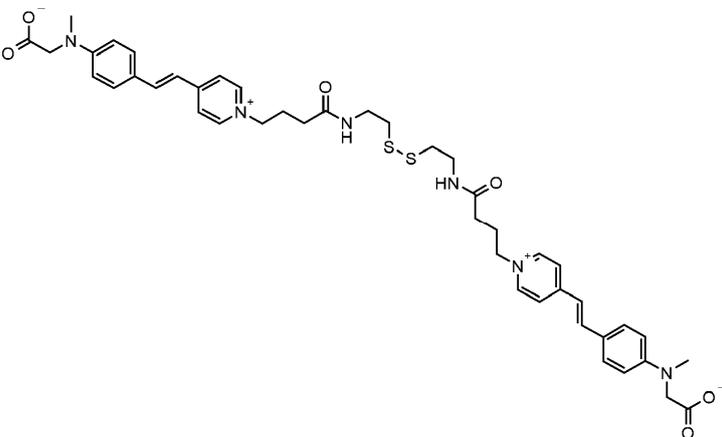
|   |   |   |
|---|---|---|
|  <p style="text-align: center;"><b><u>42</u></b></p>   |  <p style="text-align: center;"><b><u>43</u></b></p> |  <p style="text-align: center;"><b><u>44</u></b></p> |
|  <p style="text-align: center;"><b><u>45</u></b></p>  | <p style="text-align: center;"><b><u>45</u></b></p>   |   |
|  <p style="text-align: center;"><b><u>46</u></b></p> | <p style="text-align: center;"><b><u>46</u></b></p>   |   |
|  <p style="text-align: center;"><b><u>47</u></b></p> | <p style="text-align: center;"><b><u>47</u></b></p>   |   |
|  <p style="text-align: center;"><b><u>48</u></b></p> | <p style="text-align: center;"><b><u>48</u></b></p>   |   |

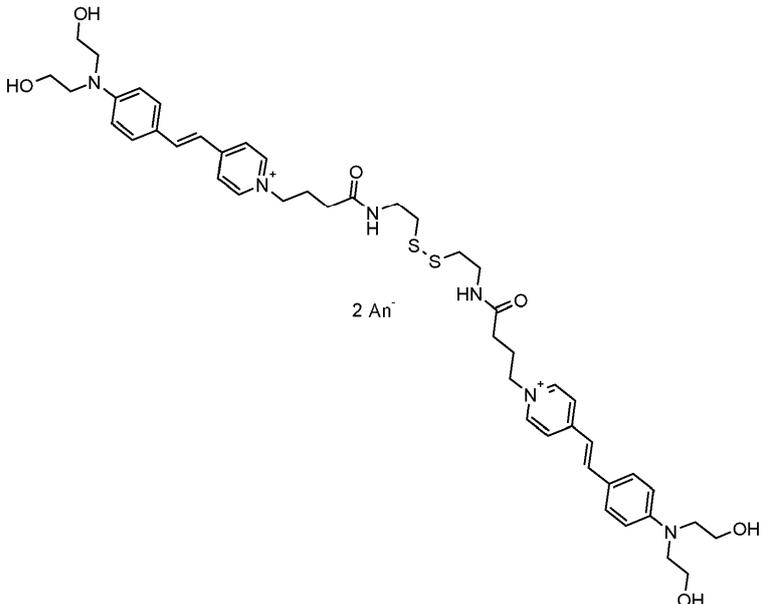
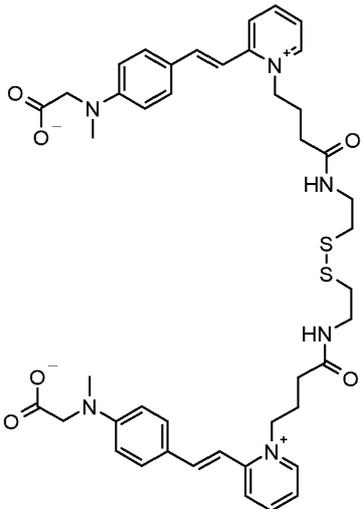
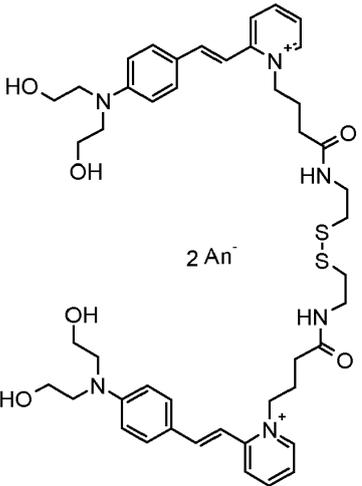
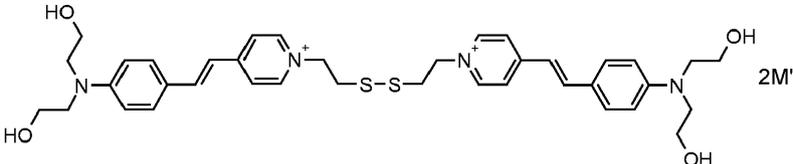
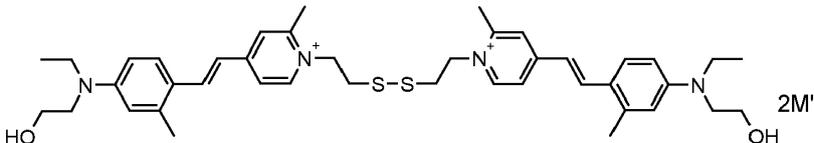
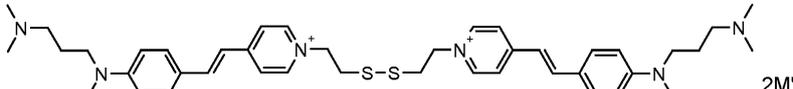
|  |                   |
|--|-------------------|
|  <p style="text-align: right;">2M<sup>+</sup></p>       | <b><u>49</u></b>  |
|  <p style="text-align: right;">2M<sup>+</sup></p>       | <b><u>49a</u></b> |
|  <p style="text-align: right;">2M<sup>+</sup></p>       | <b><u>50</u></b>  |
|  <p style="text-align: right;">2M<sup>+</sup></p>     | <b><u>51</u></b>  |
|  <p style="text-align: center;">M<sup>+</sup></p>     | <b><u>52</u></b>  |
|  <p style="text-align: center;">M<sup>+</sup></p>     | <b><u>53</u></b>  |
|  <p style="text-align: center;">2M<sup>+</sup></p>    | <b><u>54</u></b>  |
|  <p style="text-align: center;">2 An<sup>-</sup></p> | <b><u>55</u></b>  |

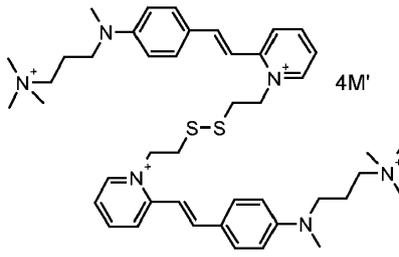
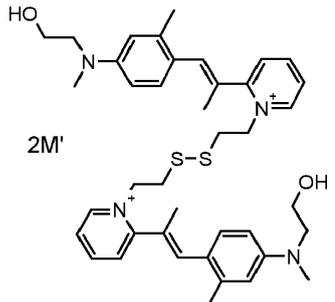
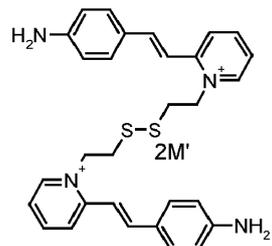
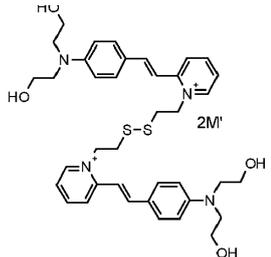
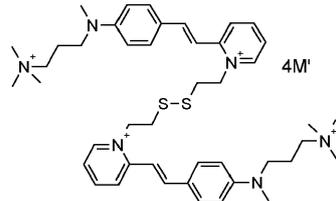
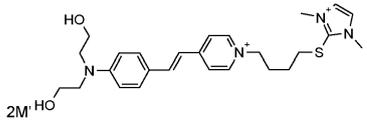
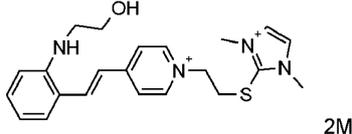
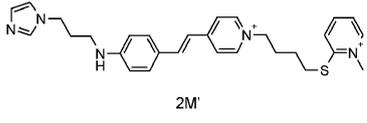
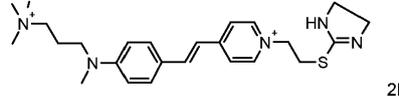
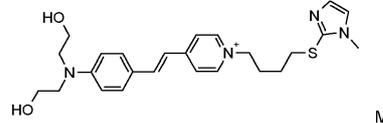
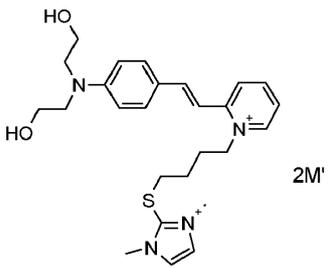
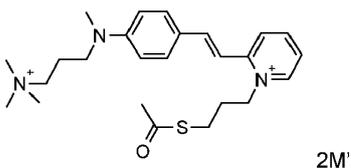
|  |                  |
|--|------------------|
|  | <b><u>56</u></b> |
|  | <b><u>57</u></b> |
|  | <b><u>58</u></b> |
|  | <b><u>59</u></b> |
|  | <b><u>60</u></b> |
|  | <b><u>61</u></b> |
|  | <b><u>62</u></b> |
|  | <b><u>63</u></b> |
|  | <b><u>64</u></b> |

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

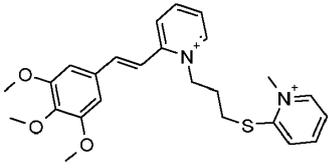
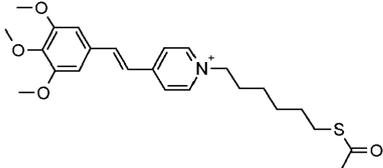
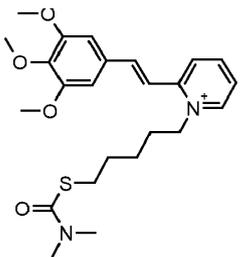
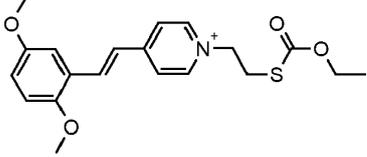
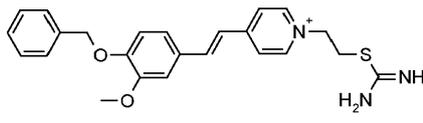
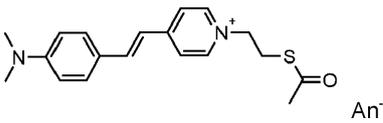
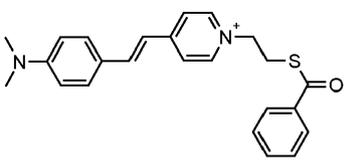
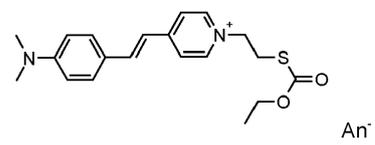
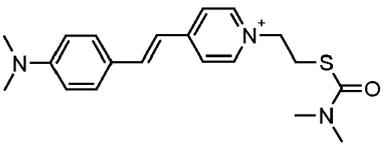
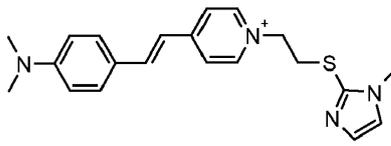
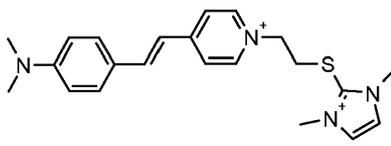
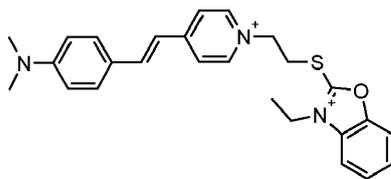
|   |   |
|---|---|
|    |    |
| <b>71</b>   | <b>72</b>   |
|   |   |
| <b>73</b>   | <b>74</b>   |
|    |  |
| <b>75</b>   | <b>76</b>   |
|  <p>Me* representa un metal alcalino o 1/2 metal alcalinotérreo; o un metilo</p> |   |
| <b>77</b>   |   |

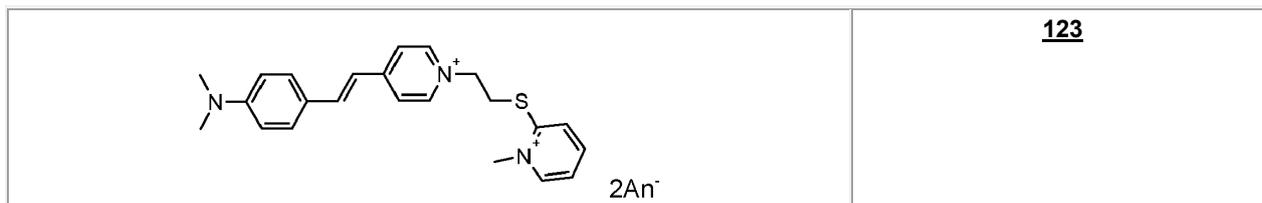
|   |                  |
|---|------------------|
|    | <b><u>78</u></b> |
|    | <b><u>79</u></b> |
|   | <b><u>80</u></b> |
|  | <b><u>81</u></b> |

|  |  |
|--|--|
|  <p>Chemical structure 82: A bis-iminium salt consisting of two 4-(hydroxyethylamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two 2-pyridyl rings. Each pyridyl ring is linked via a propyl chain to a propionamide group. The two propionamide groups are connected by a disulfide bridge (-S-S-). The counterion is 2 anions (2 An<sup>-</sup>).</p>      | <p><b><u>82</u></b></p>  |
|  <p>Chemical structure 83: A bis-iminium salt consisting of two 4-(methylacetamido)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two 2-pyridyl rings. Each pyridyl ring is linked via a propyl chain to a propionamide group. The two propionamide groups are connected by a disulfide bridge (-S-S-). The counterion is 2 acetate ions (2 An<sup>-</sup>).</p> |  <p>Chemical structure 84: A bis-iminium salt consisting of two 4-(hydroxyethylamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two 2-pyridyl rings. Each pyridyl ring is linked via a propyl chain to a propionamide group. The two propionamide groups are connected by a disulfide bridge (-S-S-). The counterion is 2 anions (2 An<sup>-</sup>).</p> |
| <p><b><u>83</u></b></p>  | <p><b><u>84</u></b></p>  |
|  <p>Chemical structure 85: A bis-iminium salt consisting of two 4-(hydroxyethylamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two 2-pyridyl rings. Each pyridyl ring is linked via a propyl chain to a propionamide group. The two propionamide groups are connected by a disulfide bridge (-S-S-). The counterion is 2M'.</p>                            | <p><b><u>85</u></b></p>  |
|  <p>Chemical structure 86: A bis-iminium salt consisting of two 4-(hydroxyethylamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two 2-pyridyl rings. Each pyridyl ring is linked via a propyl chain to a propionamide group. The two propionamide groups are connected by a disulfide bridge (-S-S-). The counterion is 2M'.</p>                           | <p><b><u>86</u></b></p>  |
|  <p>Chemical structure 87: A bis-iminium salt consisting of two 4-(dimethylamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two 2-pyridyl rings. Each pyridyl ring is linked via a propyl chain to a propionamide group. The two propionamide groups are connected by a disulfide bridge (-S-S-). The counterion is 2M'.</p>                                | <p><b><u>87</u></b></p>  |

|   |   |
|---|---|
|  <p style="text-align: right;">4M'</p>   |  <p style="text-align: right;">2M'</p>     |
| <b>88</b>   | <b>89</b>   |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p>   |  <p style="text-align: right;">2M'</p>     |
| <b>90</b>   | <b>91</b>   |
|  <p style="text-align: right;">4M'</p> |  <p style="text-align: right;">2M'HO</p> |
| <b>92</b>   | <b>93</b>   |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> |  <p style="text-align: right;">2M'</p>   |
| <b>94</b>   | <b>95</b>   |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> |  <p style="text-align: right;">M'</p>    |
| <b>96</b>   | <b>97</b>   |
|  <p style="text-align: right;">2M'</p> |  <p style="text-align: right;">2M'</p>   |
| <b>98</b>   | <b>99</b>   |

|                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| <p>2M'</p>        | <p>M'</p>         |
| <b><u>100</u></b> | <b><u>101</u></b> |
| <p>2M'</p>        | <p>M'</p>         |
| <b><u>102</u></b> | <b><u>102</u></b> |
| <p>4M'</p>        | <b><u>103</u></b> |
| <p>2 M'</p>       | <b><u>104</u></b> |
| <p>M'</p>         | <p>M'</p>         |
| <b><u>105</u></b> | <b><u>106</u></b> |
| <p>M'</p>         | <p>M'</p>         |
| <b><u>107</u></b> | <b><u>108</u></b> |
| <p>M'</p>         | <p>2M'</p>        |
| <b><u>109</u></b> | <b><u>110</u></b> |

|   |   |
|---|---|
|  <p style="text-align: right;">2An<sup>-</sup></p>   |  <p style="text-align: right;">An<sup>-</sup></p>    |
| <b>111</b>  | <b>112</b>  |
|  <p style="text-align: right;">An<sup>-</sup></p>    |  <p style="text-align: right;">An<sup>-</sup></p>    |
| <b>113</b>  | <b>114</b>  |
|  <p style="text-align: right;">An<sup>-</sup></p>   |  <p style="text-align: right;">An<sup>-</sup></p>   |
| <b>115</b>  | <b>116</b>  |
|  <p style="text-align: right;">An<sup>-</sup></p>  |  <p style="text-align: right;">An<sup>-</sup></p>  |
| <b>117</b>  | <b>118</b>  |
|  <p style="text-align: right;">An<sup>-</sup></p>  |  <p style="text-align: right;">An<sup>-</sup></p>  |
| <b>119</b>  | <b>120</b>  |
|  <p style="text-align: right;">2An<sup>-</sup></p> |  <p style="text-align: right;">2An<sup>-</sup></p> |
| <b>121</b>  | <b>122</b>  |



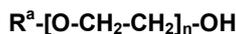
representando  $An^-$  y  $M'$ , que son idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, iones conjugados aniónicos; en particular, el ion conjugado aniónico se elige de haluros, tales como cloruro, alquilsulfato, tal como metilsulfato, mesilato y  $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ ; preferiblemente, los tintes **44**, **49**, **49a** y **55**.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que **ii)** el polímero o los polímeros orgánicos espesantes se eligen de polímeros no asociativos, particularmente polímeros no asociativos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos, en particular elegidos de polímeros asociativos o no asociativos.

13. Composición según la reivindicación precedente, en la que **ii)** el polímero o los polímeros orgánicos espesantes se eligen de polímeros orgánicos espesantes que tienen unidades sacáricas y preferiblemente polímeros celulósicos.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que **ii)** el polímero o los polímeros orgánicos espesantes se eligen de polímeros espesantes en fase acuosa, en particular elegidos de polímeros asociativo o no asociativos.

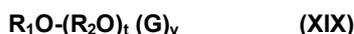
15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ingrediente **iii)** representa uno o más alcoholes grasos (poli)etoxilados elegidos preferiblemente de los compuestos de la siguiente fórmula:



- representando  $R^a$  un grupo alquilo  $C_8-C_{40}$ , preferiblemente  $C_8-C_{30}$ , lineal o ramificado o un grupo alquenilo  $C_8-C_{40}$ , preferiblemente  $C_8-C_{30}$ , lineal o ramificado que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y

-  $n$  representa un número entero entre 1 y 200 inclusive, preferiblemente entre 2 y 50 y más particularmente entre 8 y 30 inclusive, tal como 20.

16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que el ingrediente **iii)** representa uno o más tensioactivos no iónicos elegidos preferiblemente de alcoholes grasos glicerolados y alquilpoliglicósidos; en particular, el tensioactivo o los tensioactivos no iónicos se eligen de alquilpoliglicósidos, tales como los de fórmula **(XIX)**:



fórmula **(XIX)** en la que:

➤  $R_1$  representa un radical alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado que comprende aproximadamente de 8 a 24 átomos de carbono o un radical alquilfenilo, cuyo radical alquilo lineal o ramificado comprende de 8 a 24 átomos de carbono;

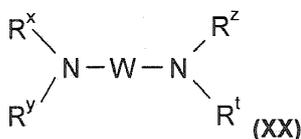
➤  $R_2$  representa un radical alquilenilo que comprende aproximadamente de 2 a 4 átomos de carbono;

➤  $G$  representa una unidad sacárica que comprende de 5 a 6 átomos de carbono;

➤  $t$  indica un valor que varía de 0 a 10 y preferiblemente de 0 a 4, y

➤  $v$  indica un valor que varía de 1 a 15.

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que **iv)** el agente o los agentes alcalinos se eligen de amoníaco acuoso, alcanolaminas, etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, aminoácidos y compuestos de la siguiente fórmula **(XX)**:



5

fórmula **(XX)** en la que:

- **W** es un radical alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> divalente opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y/u opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos, tales como oxígeno o NR<sup>u</sup>;
- **R<sup>x</sup>, R<sup>y</sup>, R<sup>z</sup>, R<sup>t</sup> y R<sup>u</sup>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

10

preferiblemente, el agente o los agentes alcalinos se eligen de alcanolaminas, tales como monoetanolamina.

18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que **v)** el agente o los agentes reductores 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 sus ésteres y sales, tioglicerol, cisteamina y sus derivados acilados C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, N-mesilcisteamina, N-acetilcisteína, N-mercaptoalquilamidas de azúcares, tales como N-(2-mercaptoetil)gluconamida, panteteína, N-(mercaptoalquil)-ω-hidroxi-alquilamidas, N-mono- o N,N-dialquil-4-mercaptobutiramidas, aminomercaptoalquilamidas, derivados de ácidos N-(mercaptoalquil)succinámicos y de N-(mercaptoalquil)succinimidas, (alquilamino)mercaptoalquilamidas, la mezcla azeotrópica de tioglicolato de 2-hidroxipropilo y tioglicolato de 2-hidroxi-1-metiletilo, mercaptoalquilaminoamidas y N-mercaptoalquilalcanodiamidas, y preferiblemente de ácido tioglicólico, cisteína o sus sales.

15

20

19. Método para teñir fibras queratinosas, en particular fibras queratinosas oscuras, que comprende el paso de aplicación, a las fibras queratinosas, de:

25

- i)* al menos un tinte directo que tiene un grupo funcional disulfuro, tiol o tiol protegido según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
- ii)* al menos un polímero orgánico espesante según se define en las reivindicaciones 1 y 12 a 14;
- iii)* al menos un alcohol graso (poli)etoxilado según se define en la reivindicación 1 o 15 y/o al menos un tensioactivo no iónico según se define en la reivindicación 1 o 16;
- iv)* al menos un agente alcalino según se define en la reivindicación 1 o 17; y
- v)* al menos un agente reductor según se define en la reivindicación 1 o 18; y
- vi)* opcionalmente al menos un agente oxidante químico;

30

siendo posible que los ingredientes **i)** a **vi)** se apliquen bien juntos a dichas fibras o bien separadamente.

35

20. Método según la reivindicación precedente mediante la aplicación, a dichas fibras, de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.

21. Método según la reivindicación 19 mediante la aplicación, a las fibras queratinosas:

- bien de una composición reductora que comprende los ingredientes **iii)** a **v)** según se definen en las reivindicaciones 1 y 15 a 18, seguido por la aplicación de una composición de teñido que comprende los ingredientes **i)** y **ii)** según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13;
- bien de una composición reductora que comprende los ingredientes **iv)** y **v)** según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 17 y 18, seguido por la aplicación de una composición de teñido que comprende los ingredientes **i)**, **ii)** y **iii)** según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18;

45

- o bien de una composición reductora que comprende los ingredientes **v)** según se definen en las reivindicaciones 1 y 18, seguido por la aplicación de una composición de teñido que comprende los ingredientes **i)** a **iv)** según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

5 22. Método para teñir y aclarar fibras queratinosas oscuras, en particular con una altura de tono de menos de o igual a 6, preferiblemente de menos de o igual a 4, según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, que comprende el paso de aplicación a las fibras queratinosas, en el que el ingrediente o los ingredientes **i)** son de las fórmulas **(XIII)**, **(XIII')**, **(XIV)**, **(XIV')**, **(XVa)**, **(XV'a)**, **(XV)** a **(XV')**, **(XVI)**, **(XVI')**, **(XVIa)** y **(XVI'a)** según se definen en las reivindicaciones 9 y 10; en particular, los tintes fluorescentes **i)** se eligen de los compuestos **44**, **49**, **49a** y **55** según se definen en la reivindicación 11.

- 10 23. Dispositivo o estuche de múltiples compartimentos para teñido, en el que:
- el primer compartimento incluye una composición de teñido que comprende la composición que comprende el ingrediente **i)** según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
  - el segundo compartimento incluye un agente reductor **v)** según se define en la reivindicación 1 o 18; y
  - 15 - opcionalmente el dispositivo comprende un tercer compartimento;
  - comprendiendo el tercer compartimento **vi)** al menos un agente oxidante químico;

entendiéndose que los ingredientes **ii)** a **iv)** según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17 están distribuidos en los dos primeros compartimentos.