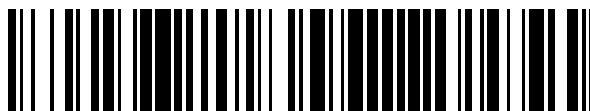


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 847**

51 Int. Cl.:

A61K 8/19	(2006.01)
A61K 8/46	(2006.01)
A61K 8/49	(2006.01)
A61Q 5/10	(2006.01)
A45D 7/06	(2006.01)
A45D 19/16	(2006.01)
A61Q 5/06	(2006.01)
A45D 7/00	(2006.01)
A45D 19/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2011 PCT/EP2011/071742**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2012 WO12093014**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2011 E 11790792 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2651374**

54 Título: **Procedimiento para teñir fibras de queratina usando un tinte directo que porta una función disulfuro/tiol/tiol protegida y vapor de agua**

30 Prioridad:

15.12.2010 FR 1060527

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GREAVES, ANDREW

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 666 847 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para teñir fibras de queratina usando un tinte directo que porta una función disulfuro/tiol/tiol protegida y vapor de agua.

5 La invención se refiere a un procedimiento para teñir y/o aclarar fibras de queratina tales como el cabello, usando i) por lo menos un tinte directo catiónico que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida y ii) vapor de agua. La invención se refiere también al uso i) de por lo menos un tinte directo catiónico que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida combinado con ii) vapor de agua, para teñir y aclarar fibras de queratina, y al uso de vapor de agua para inyectar en las fibras de queratina tintes directos catiónicos que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida.

10 El procedimiento utilizado y el uso de tintes de tiol, tiol protegido o disulfuro combinados con vapor de agua hace posible especialmente obtener una coloración duradera en las fibras de queratina sin el uso de un agente reductor y sin olor.

15 Se conoce la práctica para teñir fibras de queratina por tinción directa o tinción semipermanente. La tinción directa o tinción semipermanente consiste en introducir color mediante una molécula de color que se adsorbe en la superficie del cabello o que penetra en el cabello. Por lo tanto, el procedimiento convenientemente utilizado en la tinción directa consiste en aplicar a las fibras de queratina tintes directos, que poseen color, y moléculas de color que tienen afinidad hacia las fibras, dejar las fibras en contacto con las moléculas de color y luego enjuagar las fibras. En general, esta técnica lleva a coloraciones cromáticas.

20 Se han realizado investigaciones científicas durante varios años para modificar el color de los materiales de queratina, especialmente fibras de queratina, especialmente fibras de queratina, y en particular para enmascarar fibras blancas, para modificar el color de las fibras en forma permanente o temporal, y para satisfacer nuevos deseos y necesidades en términos de colores y durabilidad.

25 Las solicitudes de patentes EP 1 647 580, WO 2005/097 051, EP 2 004 759, EP 2 075 289, WO 2007/110 541, WO 2007/110 540, WO 2007/110 539, WO 2007/110 538, WO 2007/110 537, WO 2007/110 536, WO 2007/110 535, WO 2007/110 534, WO 2007/110 533, WO 2007/110 532, WO 2007/110 531, EP 2 070 988, WO 2009/040 354 y WO 2009/034 059 describen tintes directos que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida, que pueden inyectarse en el cabello usando un tratamiento reductor. Ahora, la mayoría de los agentes reductores tienen una tendencia a debilitar la integridad de las fibras de queratina, con el efecto de hacerlas quebradizas. A su vez, cuando se combinan con tintes que portan una función disulfuro, los agentes reductores en general generan olores desagradables. Se conoce también el uso de tintes directos que portan una función tiol o tiol protegida con agentes reductores (WO 2008/019977). No obstante, este documento no describe el uso de vapor a una temperatura por encima de 80 °C en lugar del agente reductor.

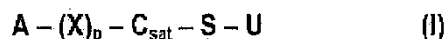
30 Es también una práctica conocida usar vapor de agua combinado con un gas de arrastre, y tintes directos catiónicos para teñir el cabello (EP 0 705 597). Las coloraciones obtenidas con este proceso no son suficientemente satisfactorias, especialmente en términos de permanencia de la coloración.

35 El objeto de la presente invención es dar a conocer nuevos sistemas para tinción del cabello a fin de obtener coloraciones inodoras o prácticamente inodoras, resistentes con respecto a agentes externos, homogéneas y muy fuertes, y/o que no afecten las propiedades cosméticas de las fibras de queratina, y que lo hagan sin el uso de un agente reductor y/o de un agente oxidante químico.

40 Otro objeto de la invención es dar a conocer un sistema de tinción para obtener coloraciones visibles en fibras de queratina natural o artificialmente oscuras, con efectos de aclaración incluso en ausencia de un agente oxidante químico, sin degradación de la fibra, y cuya coloración sea residual con respecto a los agentes externos tales como champús.

Estos objetivos se logran con la presente invención, cuyo primer objeto es un procedimiento para teñir fibras de queratina especialmente fibras de queratina humanas, como el cabello, que comprende las siguientes etapas *i)* y *ii)*:

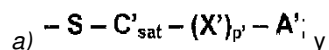
45 *i)* aplicar a las fibras por lo menos un tinte directo catiónico que porta una función disulfuro, una función tiol o una función tiol protegida de fórmula (I):



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

50 en donde en la fórmula (I):

- o **U** representa un radical seleccionado entre:



b) - Y;

- o A y A', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical que contiene por lo menos un cromóforo catiónico;
- 5 o Y representa i) un átomo de hidrógeno; o ii) un grupo protector de la función tiol;
- o X y X', que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, divalente de C₁-C₃₀, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o sus combinaciones que se seleccionan entre:
 - -N(R)-, -N⁺(R)(R)-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂- con R, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados entre un hidrógeno y un radical alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo o aminoalquilo;
 - un radical (hetero)cíclico aromático o no aromático saturado o insaturado, condensado o no condensado, que comprende uno o más heteroátomos opcionalmente sustituidos idénticos o diferentes;
- o p y p', que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1 ;
- o C_{sat} y C'_{sat}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena alqueno opcionalmente cíclica, lineal o ramificada opcionalmente sustituida de C₁-C₁₈; y

ii) aplicar agua de vapor que tiene una temperatura mayor que 80°C a las fibras;

las etapas i) y ii) se pueden llevar a cabo juntas o separadas;

se entiende que el procedimiento no utiliza un agente reductor.

20 Otro objeto de la invención es el uso para teñir fibras de queratina, especialmente el cabello, i) de por lo menos un tinte directo catiónico que porta una función disulfuro, una función tiol y una función tiol protegida de la fórmula (I) previamente definida, y ii) vapor de agua que tiene una temperatura mayor que 80°C. Un objeto de la invención es también el uso de vapor de agua que tiene una temperatura mayor que 80°C para injertar tintes directos catiónicos que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida de fórmula (I) como se definió previamente en fibras de queratina.

25 El procedimiento para teñir de la invención en particular posibilita teñir, en un modo residual e inodoro, fibras de queratina humanas como el cabello, y a la vez respeta la integridad de las fibras.

30 Las coloraciones obtenidas son estéticas, muy fuertes y muy resistentes con respecto a factores de ataque comunes como los rayos solares, la transpiración, el sebo, y otros tratamientos del cabello como el uso excesivo de champú, y a la vez respetan las fibras de queratina. La intensidad obtenida es particularmente destacable. Lo mismo cabe decir para la homogeneidad del color.

Para los fines de la presente invención, y a menos que se indique algo distinto:

35 ▪ un "tinte directo catiónico que porta una función 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, y que está indirectamente unido al cromóforo(s) del tinte, es decir, entre los cromóforos y la función -S-S- hay por lo menos un grupo metileno;

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

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

- 5
- un "cromóforo" es un radical derivado de un tinte, es decir, un radical derivado de la molécula que absorbe luz en el intervalo de radiación visible que es visual y fisiológicamente perceptible para el hombre, es decir, una longitud de onda de absorción λ_{abs} inclusivamente entre 400 y 800 nm; el cromóforo puede ser fluorescente, es decir, es capaz de absorber en el intervalo de radiación UV y visible a una longitud de onda λ_{abs} entre 250 y 800 nm y capaz de re-emitir en el intervalo visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} entre 400 y 800 nm;
 - se dice que un "cromóforo" es "catiónico" si comprende por lo menos un grupo arilo o heteroarilo catiónico como se define a continuación;
 - los tintes de acuerdo con la invención contienen uno o más cromóforos, y estos tintes son capaces de absorber a una longitud de onda λ_{abs} particularmente entre 400 y 700 nm inclusive;
- 10
- los tintes "fluorescentes" de acuerdo con la invención son tintes que contienen por lo menos un cromóforo fluorescente y estos tintes son capaces de absorber en el intervalo visible a una longitud de onda λ_{abs} particularmente entre 400 y 800 nm y de re-emitir en el intervalo visible a una longitud de onda λ_{em} más larga que aquella absorbida, entre 400 y 800 nm. La diferencia entre las longitudes de onda de absorción y emisión, también conocida como desplazamiento de Stoke, oscila entre 1 nm y 100 nm. Más preferiblemente, los tintes fluorescentes son tintes capaces de absorber a una longitud de onda λ_{abs} entre 420 y 550 nm y de re-emitir en el intervalo visible a una longitud de onda λ_{em} entre 470 y 600 nm;
- 15
- se dice que los cromóforos son "diferentes" cuando difieren en su estructura química y pueden ser cromóforos derivados de distintas familias o de la misma familia siempre y cuando tengan diferentes estructuras químicas: por ejemplo, los cromóforos pueden seleccionarse de la familia de tintes azo pero difieren en estructura química de los radicales que los constituyen o en la respectiva posición de estos radicales;
- 20
- una "cadena alquileño" representa una cadena divalente C_1-C_{20} , particularmente C_1-C_6 y más particularmente C_1-C_2 cuando la cadena es lineal; opcionalmente sustituida con uno o más grupos idénticos o diferentes seleccionados entre hidroxilo, alcoxi (C_1-C_2), (poli)hidroxi-alcoxi (C_2-C_4), (di)(alquil)amino (C_1-C_2), $R^a-Z^a-C(Z^b)-$ y $R^a-Z^a-S(O)_t-$ en donde Z^a , Z^b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR^a , R^a representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, o alternativamente está ausente si otra parte de la molécula es catiónica, y R^a representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y t es igual a 1 o 2;
- 25
- una "cadena hidrocarbonada divalente opcionalmente sustituida, saturada o insaturada C_1-C_{30} " representa una cadena hidrocarbonada que es particularmente una cadena a C_1-C_8 , opcionalmente que comprende uno o más dobles enlaces π conjugados o no conjugados, en donde la cadena hidrocarbonada está particularmente saturada; dicha cadena está opcionalmente sustituida con uno o más grupos idénticos o diferentes seleccionados entre hidroxilo, alcoxi (C_1-C_2), (poli)hidroxi-alcoxi (C_2-C_4), (di)(alquil) (C_1-C_2) amino, $R^a-Z^a-C(Z^b)-$ y $R^a-Z^a-S(O)_t-$ en donde Z^a , Z^b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR^a , R^a representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, o alternativamente está ausente si otra parte de la molécula es catiónica, y R^a representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y t es igual a 1 o 2;
- 30
- los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la parte arilo o heteroarilo de un radical puede sustituirse con por lo menos un sustituyente portado por un átomo de carbono, seleccionado entre:
- 35
- un radical alquilo C_1-C_{16} y preferiblemente C_1-C_8 opcionalmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre hidroxilo, alcoxi C_1-C_2 , (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 , acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C_1-C_4 , que pueden ser idénticos o diferentes, que opcionalmente portan por lo menos un grupo hidroxilo, o los dos radicales posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros y preferiblemente 5 o 6 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno;
- 40
- un átomo de halógeno;
 - un grupo hidroxilo;
- 45
- un radical alcoxi C_1-C_2 ;
 - un radical (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 ;
 - un radical amino;
 - un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
 - un radical heteroarilo opcionalmente catiónico de 5 o 6 miembros, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C_1-C_4), preferiblemente metilo;
- 50

- un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes, que opcionalmente porta por lo menos:

i) un grupo hidroxilo,

5 ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, en donde dichos radicales posiblemente forman con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros, que opcionalmente comprende por lo menos un heteroátomo más de nitrógeno o distinto de nitrógeno,

10 iii) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el cual R', R'' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; y M⁻ representa el contraion del ácido orgánico o mineral o el correspondiente haluro;

iv) o un radical heteroarilo opcionalmente catiónico de 5 o 6 miembros, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;

15 • un radical acilamino (-NR-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta por lo menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; un radical carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en donde los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en donde el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta por lo menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta por lo menos un grupo hidroxilo,

20

- un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o insustituido);

- un grupo ciano;

- un grupo nitro o nitroso;

25 • un grupo polihaloalquilo, preferiblemente trifluorometilo;

la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituida con por lo menos un sustituyente seleccionado entre los siguientes grupos:

- hidroxilo,

- alcoxi C₁-C₄ o (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;

30 • alquilo C₁-C₄;

35 • alquilcarbonilamino (R-C(O)-NR') en donde el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta por lo menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo C₁-C₂ o un radical amino opcionalmente sustituido con dos grupos alquilo C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, que opcionalmente portan por lo menos un grupo hidroxilo, en donde dichos radicales alquilo posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende por lo menos otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno;

40 • alquilcarboniloxi (R-C(O)-O-) en donde el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes que portan por lo menos un grupo hidroxilo, en donde dichos radicales alquilo forman posiblemente con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros, que opcionalmente comprende por lo menos otro heteroátomo más de nitrógeno o distinto de nitrógeno;

45 • alcocarbonilo (R-G-C(O)-) en donde el radical R es un radical alcoxi C₁-C₄, G es un átomo de oxígeno o un grupo amino opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta por lo menos un grupo hidroxilo, en donde dicho radical alquilo posiblemente forma, con el átomo de nitrógeno al que está unido, un heterociclo saturado o insaturado opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende por lo menos un heteroátomo más de nitrógeno o distinto de nitrógeno;

- un radical cíclico o heterocíclico, o una porción no aromática de un radical arilo o heteroarilo, puede también sustituirse con uno o más grupos oxo;

▪ una cadena basada en hidrocarburos es insaturada cuando comprende uno o más dobles enlaces y/o uno o más triples enlaces;

5 ▪ un radical "arilo" representa un grupo hidrocarbonado condensado o no condensado monocíclico o policíclico de 6 a 22 átomos de carbono, y en donde por lo menos un anillo es aromático; preferiblemente el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;

10 ▪ un "radical heteroarilo" representa un grupo monocíclico o policíclico condensado o no condensado opcionalmente catiónico, de 5 a 22 miembros que comprende entre 1 y 6 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, y por lo menos un anillo aromático, preferiblemente un radical heteroarilo se selecciona entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftoxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenoxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazoiltriazilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridilo, tiazoilimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantilo y la sal de amonio de estos;

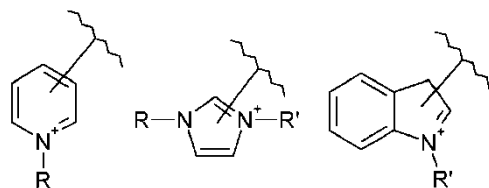
15 ▪ un "radical cíclico" es un radical cicloalquilo no aromático, monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que contiene entre 5 y 22 átomos de carbono, que pueden comprender una o más insaturaciones;

▪ un "radical heterocíclico" o "heterociclo" es un radical no aromático condensado o no condensado, de 5 a 22 miembros, monocíclico o policíclico, que comprende entre 1 y 6 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio;

▪ un "radical heterocicloalquilo" es un radical heterocíclico saturado;

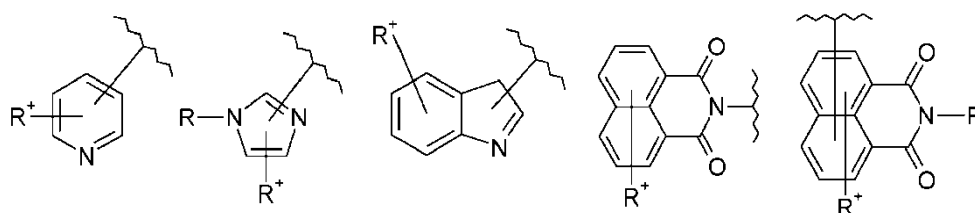
20 ▪ un "radical heteroarilo catiónico" es un grupo heteroarilo como se definió previamente, que comprende un grupo catiónico endocíclico o exocíclico,

◦ cuando la carga es endocíclica, se incluye en la deslocalización de electrones mediante el efecto mesomérico, por ejemplo, es un piridinio, imidazolilo o indolinio



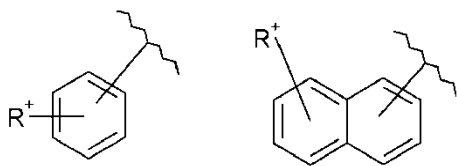
en donde R y R' son un sustituyente heteroarilo como se definió previamente y particularmente un grupo (hidroxi) alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;

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



en donde R es un sustituyente heteroarilo como se definió previamente y R⁺ un grupo amonio R_aR_bR_cN⁺, fosfonio R_aR_bR_cP⁺ o amonio R_aR_bR_cN⁺-alquilamino (C₁-C₈) en donde R_a, R_b y R_c, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;

35 ▪ un "arilo catiónico que porta una carga exocíclica" significa un anillo arilo cuyo grupo catiónico está fuera de dicho anillo: es especialmente un sustituyente amonio o fosfonio R⁺ tal como trimetilamonio fuera del arilo, tal como fenilo o naftilo:



- un "radical alquilo" es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado C_1-C_{20} y preferiblemente C_1-C_8 ;
- un "radical alquenileno" es un radical alquilo previamente definido, que puede contener entre 1 y 4 dobles enlaces conjugados o no conjugados $-C=C-$; en donde el grupo alquenileno particularmente contiene 1 o 2 insaturaciones;
- 5 ▪ la expresión "opcionalmente sustituido" aplicada al radical alquilo implica que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales seleccionados entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C_1-C_4 , iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C_1-C_4 idénticos o diferentes, en donde dichos radicales alquilo posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno que los porta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario $-N^+R'R''R'''$, M^- para el cual R' , R'' y R''' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , o alternativamente $-N^+R'R''R'''$ forma un heteroarilo tal como imidazolio opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C_1-C_4 , y M^- representa el contraion del ácido orgánico o mineral o el correspondiente haluro;
- 10
- un "radical alcoxi" es un radical alquil-oxi o radical alquil-O- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado C_1-C_{16} y preferiblemente C_1-C_8 ;
- 15
- cuando el grupo alcoxi está opcionalmente sustituido, esto implica que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido como se definió anteriormente;
- la "profundidad del tono" es la unidad conocida por los profesionales de peluquería publicada en el libro *Sciences des traitements capillaires* [ciencias de tratamiento del cabello] de Charles Zviak, 1988, publicado por Masson, pág. 215 y 278; las profundidades del tono oscilan entre 1 (negro) y 10 (rubio muy claro), en donde una unidad corresponde a un tono; cuanto más grande la cifra, más claro el matiz;
- 20
- una fibra de queratina "oscura" es una fibra de queratina cuya claridad L^* medida en el sistema CIEL $L^*a^*b^*$ es menor o igual que 45 y preferiblemente menor o igual que 40, dado que $L^*=0$ es equivalente a negro y $L^*=100$ es equivalente a blanco.
- 25
- "cabello natural o artificialmente oscuro" significa cabello cuya profundidad de tono es menor o igual que 6 (rubio oscuro) y preferiblemente menor o igual que 4 (castaño). El cabello teñido artificialmente es cabello cuyo color ha sido modificado por un tratamiento de coloración, por ejemplo una coloración con tintes directos o tintes de oxidación.
- La expresión "por lo menos uno" significa "uno o más".

30 1.1. Tintes directos que portan una función disulfuro o tiol de la invención

De acuerdo con un modo preferido de la invención, el tinte(s) directo que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida que se utiliza en la invención es/son de fórmula (I) definida previamente.

Un modo particular de la invención se refiere a los tintes que portan una función disulfuro de fórmula (I) como se definió previamente, es decir, en donde **U** representa el siguiente radical a) $-S-C'_{sat}(X)_p-A'$.

- 35 De acuerdo con otro modo particular, la invención se refiere a tintes de fórmula (I) que portan una función tiol como se definió previamente, es decir en donde **U** representa el radical b) **Y**.

Otra realización particular de la invención se refiere a tintes fluorescentes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida, para teñir y/o aclarar fibras de queratina oscuras.

Más particularmente, los tintes fluorescentes portan una función disulfuro.

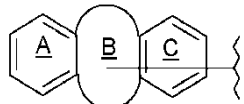
40 1.1.1. Y

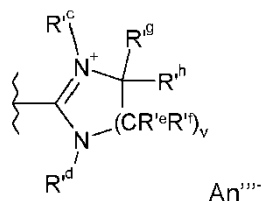
De acuerdo con una realización particular de la invención, el tinte directo catiónico de fórmula (I) es un tinte de tiol, es decir, Y representa i) un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con otra realización particular de la invención, en la fórmula (I) anteriormente mencionada, Y es un grupo protector conocido en la técnica, por ejemplo aquellos descritos en las publicaciones "Protective Groups in

Organic Synthesis", T. W. Greene, publicadas por John Wiley & Sons, NY, 1981, pág. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª edición, 2005, capítulo 5, y Ullmann's Encyclopedia, "Peptide Synthesis", pág. 4-5, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a19 157;

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

- 5
- alquilcarbonilo (C₁-C₄);
 - alquiltiocarbonilo (C₁-C₄);
 - alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
 - alcoxitiocarbonilo (C₁-C₄);
 - alquiltio (C₁-C₄)-tiocarbonilo;
- 10
- (di)(alquil) (C₁-C₄) aminocarbonilo;
 - (di)(alquil)(C₁-C₄) aminotiocarbonilo;
 - arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - aril-alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- 15
- (di)(alquil)aminocarbonilo (C₁-C₄) por ejemplo dimetilaminocarbonilo;
 - (alquil)-arilaminocarbonilo (C₁-C₄);
 - carboxilo;
 - SO₃; M⁺ en donde M⁺ representa un metal alcalino tal como sodio o potasio, o alternativamente un contraion del cromóforo catiónico **A** y M⁺ están ausentes;
- 20
- arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo, dibenzosuberilo o 1,3,5-cicloheptatrienilo;
- heteroarilo opcionalmente sustituido; especialmente que incluye los radicales heteroarilo catiónicos o no catiónicos, que comprende entre 1 y 4 heteroátomos:
- i) radicales monocíclicos de 5, 6 o 7 miembros tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tioenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, tiopiridilo, piridinilo, pirimidinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirazinilo, piridazinilo, piridazinilo, triazinilo, triazinilo, tetrazinilo, tetrazinilo, azepina, azepinilo, oxazepinilo, oxazepinilo, tiepinilo, tiepinilo, imidazolilo, imidazolilo;
- 25
- ii) radicales bicíclicos de 8 a 11 miembros tales como indolilo, indolinilo, bencimidazolilo, bencimidazolilo, benzoxazolilo, benzoxazolilo, dihidrobenzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiazolilo, piridoimidazolilo, piridoimidazolilo, tienocicloheptadienilo, en donde estos grupos monocíclicos o bicíclicos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₄), por ejemplo metilo o polihaloalquilo (C₁-C₄), por ejemplo trifluorometilo;
- 30
- iii) o el siguiente radical ABC tricíclico:
- 35
- 
- en el que los dos anillos A y C opcionalmente comprenden un heteroátomo, y el anillo B es un anillo de 5, 6 o 7 miembros, particularmente un anillo de 6 miembros, y contiene por lo menos un heteroátomo, por ejemplo piperidilo o piranilo;
- 40
- heterocicloalquilo opcionalmente catiónico, opcionalmente sustituido, en donde el grupo heterocicloalquilo representa especialmente un grupo monocíclico saturado o parcialmente saturado de 5, 6 o 7 miembros que comprende entre 1 y 4 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno, como di/tetrahidrofurilo, di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropiranilo, di/tetra/hexahidrothiopiranilo, dihidropiridilo, piperazinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroazepinilo, di/tetrahidropirimidinilo, en donde estos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₄), oxo o tioxo; o el heterociclo representa el siguiente grupo:



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

5

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

➤ -C(NR^cR^d)=NR^e; con R^c, R^d y R^e son como se definió previamente;

10 ➤ (di)aril-alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido tal como 9-antracencilmetilo, fenilmetilo o difenilmetilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos especialmente seleccionados entre alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) como metoxi, hidroxilo, alquilcarbonilo o (di)(alquil)(C₁-C₄)amino tal como dimetilamino;

15 ➤ (di)heteroaril-alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido, en donde el grupo heteroarilo es especialmente un radical monocíclico catiónico o no catiónico de 5 o 6 miembros que comprende entre 1 y 4 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre, como pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, N-óxido de piridilo como grupos 4-piridilo o N-óxido de 2-piridilo, pirilio, piridinio o triazinilo, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo, particularmente metilo; ventajosamente, el (di)heteroaril-alquilo (C₁-C₄) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;

20 ➤ CR¹R²R³ con R¹, R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:

- alquilo (C₁-C₄);

- alcoxi (C₁-C₄);

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

25 - heteroarilo opcionalmente sustituido como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo o piridilo, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo (C₁-C₄);

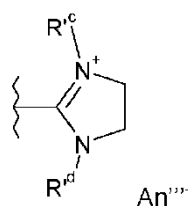
- P(Z¹)R¹R²R³ con R¹ y R², que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, alcoxi (C₁-C₄) o alquilo, R³ representa un grupo hidroxilo o alcoxi (C₁-C₄), y Z¹ representa un átomo de oxígeno o azufre;

▪ un anillo estéricamente impedido; y

30 ▪ alcoxi-alquilo opcionalmente sustituido, como metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) e isobutoximetilo.

De acuerdo con una realización particular, los tintes protegidos con tiol de fórmula (I) comprenden un grupo Y seleccionado entre i) heteroarilo catiónico monocíclico de 5 o 6 miembros que comprende entre 1 y 4 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno, como oxazolío, isoxazolío, tiazolío, isotiazolío, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolío, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinio, triazinio, tetrazinio, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolío; ii) heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros tales como indolinio, bencimidazolío, benzoxazolío, benzotiazolío, en donde estos grupos heteroarilo monocíclicos o bicíclicos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo, por ejemplo metilo o polihaloalquilo (C₁-C₄) como trifluorometilo; iii) o el siguiente heterociclo:

35

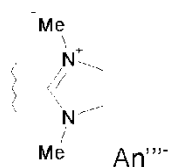


en donde R^c y R^d, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); preferiblemente R^c a R^d representan un grupo alquilo (C₁-C₄) como metilo; y An^m representa un contraion.

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

En particular, Y representa un grupo protector tal como:

- alquilcarbonilo (C₁-C₄), por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;
- 10 ➤ alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- ariloxicarbonilo;
- aril-alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- (di)alquilaminocarbonilo (C₁-C₄), por ejemplo dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)arilaminocarbonilo (C₁-C₄);
- 15 ➤ arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo;
- heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros tal como imidazolilo o piridilo;
- heteroarilo catiónico, monocíclico de 5 o 6 miembros como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolio; en donde estos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes como metilo;
- 20 ➤ heteroarilo bicíclico, catiónico de 8 a 11 miembros tal como bencimidazolio o benzoxazolio; en donde estos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes tales como metilo;
- heterociclo catiónico que tiene la siguiente fórmula:



- 25 ➤ -C(NH₂)=N⁺H₂; An^m; en donde An^m es un contraion aniónico como se definió previamente;
- -C(NH₂)=NH;
- SO₃⁻, M⁺ en donde M⁺ representa un metal alcalino tal como sodio o potasio.

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

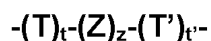
30 Como se indicó previamente, en la fórmula (I), C_{sat} y C'_{sat}, representan, independientemente uno de otro, una cadena de alquileo lineal o ramificada, opcionalmente sustituida, opcionalmente cíclica C₁-C₁₈. Los sustituyentes que se pueden mencionar incluyen grupos amino, grupos alquilamino (C₁-C₄), grupos dialquil (C₁-C₄)- amino, o el grupo R^a-Z^a-C(Z^b)- (en donde Z^a, Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR^a, y R^a representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, y R^a representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄) preferiblemente presente en el carbono en la posición beta o gamma

35 position relativa a los átomos de azufre.

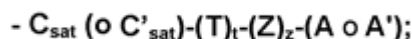
Preferiblemente, en el caso de fórmula (I), C_{sat} y C'_{sat} representan una cadena -(CH₂)_k- en donde k es un número entero entre 1 y 8 inclusive.

1.1.3. X y X':

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



en donde la secuencia está enlazada en la fórmula (I) simétricamente de la siguiente manera:



en donde:

- T y T' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones que se seleccionan entre: $-O-$; $-S-$; $-N(R)-$; $-N^+(R)(R^+)-$; $-S(O)-$; $-S(O)_2-$; $-C(O)-$; en donde R , R^+ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 , un radical hidroxialquilo C_1-C_4 o un radical aril-alquilo (C_1-C_4); y un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico, preferencialmente monocíclico, que preferiblemente contiene dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y preferiblemente tiene 5 a 7 miembros, preferiblemente es imidazolío, los índices t y t' , que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;

- Z representa:

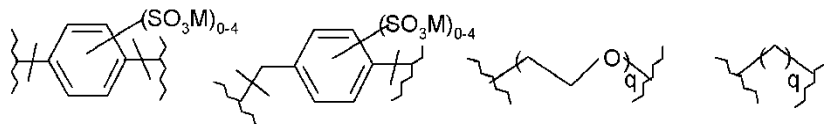
- radical $-(CH_2)_m-$ en donde m es un número entero entre 1 y 8;

- $-(CH_2CH_2O)_q-$ o $-(OCH_2CH_2)_q-$ en donde q es un entero entre 1 y 5 inclusive;

- un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo en donde el radical alquilo es C_1-C_4 y el radical arilo es preferiblemente C_6 , opcionalmente sustituido con por lo menos un grupo SO_3M en donde M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo C_1-C_{18} lineales o ramificados, idénticos o diferentes, que portan por lo menos un hidroxilo;

- z es 0 o 1.

- Asimismo, de acuerdo con una realización particular de la invención, Z representa:

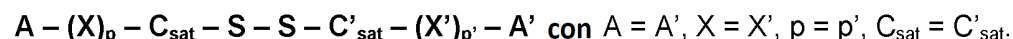


en donde M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo iguales o diferentes, lineales o ramificados C_1-C_{10} que opcionalmente portan por lo menos un hidroxilo; $0-4$ representa un número entero entre 0 y 4 inclusive, y q representa un número entero entre 1 y 6.

1.1.4. A y A':

Los radicales A y/o A' de fórmula (I) contienen por lo menos un cromóforo catiónico. De acuerdo con una realización preferida de la invención, los tintes (I) de acuerdo con la invención son disulfuros y comprenden cromóforos idénticos o catiónicos A y A' .

Más particularmente, los tintes de fórmula (I) de acuerdo con la invención son disulfuros simétricos, es decir, contienen un eje C_2 de simetría, es decir, la fórmula (I) es tal que:



Como cromóforos catiónicos que son útiles, se pueden mencionar aquellos derivados de los siguientes tintes: acridinas; acridonas; antrapirimidinas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azos, hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinos; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazolonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bis-isoindolininas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas como azacarbocianinas, diazcarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianina o tetraazacarbocianinas; diazinas; dietopirrololpirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiazinas; flavonoides como flavantronas y flavonas; fluorindinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudo-indigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolininas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinos como dimetinos de tipo estilbeno o estirilo; naftalimididas; naftanilidas; naftolactamas; naftoquinonas; nitro, especialmente nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perinonas; perilenos; fenazinas; fenoxazina; fenotiazinas; ftalociacina; polienos/carotenoides;

porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazonas; pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolinas; quinoxalinas; escuareños; tetrazolios; tiazinas, tioindigo; tiopironinas; triarilmetanos o xantenos.

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

Entre los cromóforos azo catiónicos **A** y/o **A'** que se pueden emplear de acuerdo con la invención, se pueden mencionar los tintes azo catiónicos descritos en las solicitudes de patentes WO 95/15144, WO-95/01772 y EP-714954.

10 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el cromóforo coloreado **A** y/o **A'** se escoge entre cromóforos catiónicos, preferiblemente aquellos derivados de tintes conocidos como "*tintes básicos*".

Entre los cromóforos azo, se pueden mencionar aquellos descritos en Colour Index International, 3era edición, y especialmente los siguientes compuestos:

- Rojo básico 22
- Rojo básico 76
- 15 • Amarillo básico 57
- Pardo básico 16
- Pardo básico 17

20 Entre los cromóforos de quinona catiónicos **A** y/o **A'**, aquellos mencionados anteriormente en Colour Index International son adecuados para uso, entre estos, se pueden mencionar los radicales derivados de los siguientes tintes:

- Azul básico 22
- Azul básico 99

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

- 25 • Azul básico 17
- Rojo básico 2.

Entre los cromóforos de triarilmetano catiónicos **A** y/o **A'** que se pueden utilizar de acuerdo con la invención, se pueden mencionar, además de aquellos enumerados en Colour Index, los radicales derivados de los siguientes tintes:

- 30 • Verde básico 1
- Violeta básico 3
- Violeta básico 14
- Azul básico 7
- Azul básico 26.

35 Se pueden mencionar también los cromóforos catiónicos derivados de los tintes descritos en los documentos US 5 888 252, EP 1 133 975, WO 03/029 359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714 954. También se pueden mencionar aquellos enumerados en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dye" de K. Venkataraman, 1952, Academic press vol. 1 a 7, en Kirk Othmer's encyclopaedia "Chemical technology", en el capítulo "Dyes and dye intermediates", 1993, Wiley and sons, y en varios capítulos de "Ullmann's encyclopedia of Industrial chemistry"

40 7ª edición, Wiley and sons.

Preferiblemente, los cromóforos catiónicos **A** y/o **A'** se seleccionan entre aquellos derivados de tintes de tipo azo e hidrazono.

De acuerdo con una realización particular, los radicales catiónicos **A** y/o **A'** en la fórmula (I) comprenden por lo menos un cromóforo azo catiónico derivado de un tinte descrito en los documentos EP 850 636, FR 2 788 433, EP 920 856, WO 99/48465, FR 2 757 385, EP 85/0637, EP 91/8053, WO 97/44004, FR 2 570 946, FR 2 285 851, DE 2 538 363, FR 2 189 006, FR 1 560 664, FR 1 540 423, FR 1 567 219, FR 1 516 943, FR 1 221 122, DE 4 220 388, DE 4 137 005, WO 01/66646, US 5 708 151, WO 95/01772, WO 515 144, 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 (Taipéi) (1998), 45(1), 209-211; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7; Chim. Ind. (Milán) (1974), 56(9), 600-3; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79; Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.

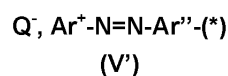
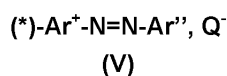
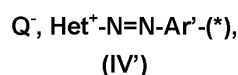
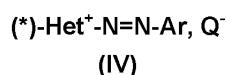
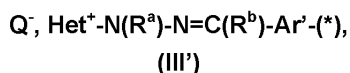
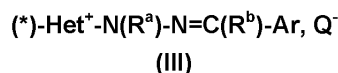
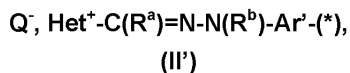
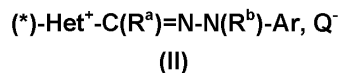
Según una variante, **A** y/o **A'** de fórmula (I) contienen por lo menos un radical catiónico portado por, o incluido en, por lo menos uno de los cromóforos.

Preferiblemente, el radical catiónico es amonio cuaternario; más preferiblemente, la carga catiónica es endocíclica.

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

- que porta una carga de (di/tri)alquilamonio (C₁-C₈) exocíclica, o
- que porta una carga endocíclica, tal como los siguientes grupos heteroarilo catiónicos: acridinio, bencimidazolio, benzobistriazolío, benzopirazolío, benzopiridazolinio, benzoquinolio, benzotiazolio, benzotriazolío, benzoxazolío, biperidinio, bis-tetrazolio, dihidrotiazolio, imidazopiridinio, imidazolío, indolio, isoquinolio, naftoimidazolío, naftoxazolío, naftopirazolío, oxadiazolio, oxazolío, oxazolopiridinio, oxonio, fenazolinio, fenoxazolío, pirazinio, pirazolío, pirazolotriazolío, piridinio, piridinoimidazolío, pirrolío, pirilío, quinolio, tetrazolio, tiadiazolio, tiazolio, tiazolopiridinio, tiazolimidazolío, tiopirilío, triazolío o xantilío.

Se pueden mencionar los cromóforos catiónicos de hidrazono de las fórmulas (II) y (III'), y los cromóforos catiónicos de azo (IV), (IV'), (V) y (V') que siguen:



fórmulas (II) a (V') en donde:

- **Het**⁺ representa un radical heteroarilo catiónico, preferiblemente que porta una carga catiónica endocíclica, como imidazolío, indolio o piridinio, opcionalmente sustituido, preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈) como metilo;
- **Ar**⁺ representa un radical arilo como fenilo o naftilo que porta una carga catiónica exocíclica, preferiblemente amonio, particularmente tri-alquilamonio (C₁-C₈) como trimetilamonio;
- **Ar** representa un grupo arilo, especialmente fenilo, que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con uno o más grupos donantes de electrones, como i) alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, iii) (di)(alquil) amino (C₁-C₈) opcionalmente sustituido en el grupo(s) alquilo con un grupo hidroxilo, iv) aril-alquilamino (C₁-C₈), v) *N*-alquil (C₁-C₈) -*N*-aril-alquilamino (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, o alternativamente **Ar** representa un grupo julolidina;

• **Ar'** es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido como fenileno, particularmente para-fenileno o naftaleno, que están opcionalmente sustituidos, preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo o alcoxi (C₁-C₈);

5 • **Ar''** es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido como fenilo o pirazolilo, que están opcionalmente sustituidos, preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo, (di)(alquil)amino (C₁-C₈), alcoxi (C₁-C₈) o fenilo;

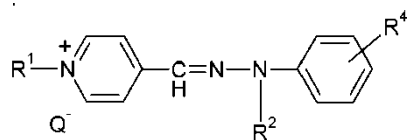
• **R^a** y **R^b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈), que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo hidroxilo;

10 o alternativamente el sustituyente **R^a** con un sustituyente **Het⁺** y/o **R^b** con un sustituyente de **Ar** forman, junto con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo; particularmente, **R^a** y **R^b** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), que está opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;

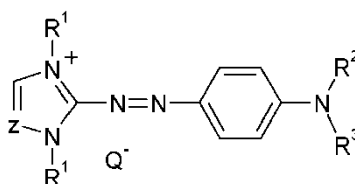
• **Q⁻** representa un contraion aniónico orgánico o mineral tal como un haluro o un alquilsulfato;

• (*) representa la parte del cromóforo enlazada al resto de la molécula de fórmula (I).

15 En particular, se pueden mencionar los cromóforos de azo e hidrazono que portan una carga catiónica endocíclica de las fórmulas (II) a (IV') previamente definidas, más particularmente aquellos de las fórmulas (II) a (IV') derivados de los tintes descritos en las solicitudes de patentes WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714954. Preferiblemente, los siguiente cromóforos:



(II-1)



(IV-1)

fórmulas (III-1) y (IV-1) en donde:

20 • **R¹** representa un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo;

• **R²** y **R³**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo; y

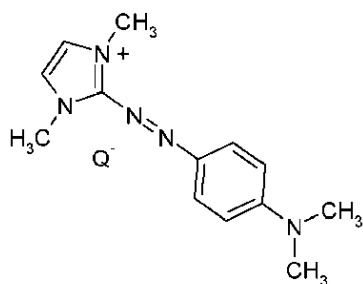
25 • **R⁴** que representa un átomo de hidrógeno o un grupo donante de electrones tal como alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido o (di)(alquil)amino (C₁-C₈) opcionalmente sustituido en el grupo(s) alquilo con un grupo hidroxilo; particularmente, **R⁴** es un átomo de hidrógeno,

• **Z** representa un grupo CH o un átomo de nitrógeno, preferiblemente CH,

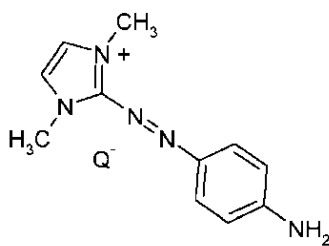
• **Q⁻** es como se definió anteriormente;

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

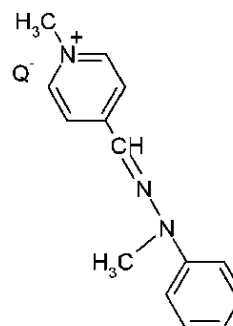
Particularmente, los cromóforos (II-1) y (IV-1) derivan de Rojo básico 51, Amarillo básico 87 y Naranja básico 31 o sus derivados:



Rojo básico 51



Naranja básico 31



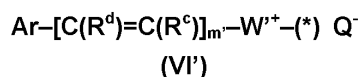
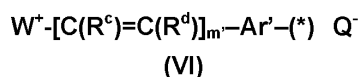
Amarillo básico 87

en donde Q^- es un contraion aniónico como se definió previamente, particularmente un haluro tal como cloruro o un alquilsulfato tal como metil sulfato o mesitilo.

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

Como cromóforos fluorescentes **A** y/o **A'** que son útiles en la presente invención, se pueden mencionar los radicales derivados de los siguientes tintes: acridinas, acridonas, benzantronas, bencimidazoles, bencimidazonas, bencindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, cumarinas, difluoro{2-[(2H-pirrol-2-ilideno-kN)metil]-1H-pirrolato-kN}boros (BODIPY®), dicetopirrolpirroles, fluorindinas, (poli)metinos (especialmente cianinas y estililos/hemicianinas), naftalamidas, naftanalidas, naftamina (como dansilos), oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perionas, perilenos, polienos/carotenoides, escuarenos, estilbenos y xantenos. Se pueden mencionar también los tintes fluorescentes **A** y/o **A'** descritos en los documentos EP 1 133 975, WO 03/029 359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714 954 y aquellos mencionados en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dye" de K. Venkataraman, 1952, Academic Press, vol. 1 a 7, en Kirk Othmer's encyclopaedia "Chemical Technology", en el capítulo "Dyes and dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, y en diversos capítulos de "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 7ta edición, Wiley and Sons, y en The Handbook - A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10ª Ed Molecular Probes/Invitrogen - Oregon 2005 que circula en Internet o en las ediciones impresas precedentes.

De acuerdo con una variante preferida de la invención, el cromóforo fluorescente catiónico **A** y/o **A'** comprende por lo menos un radical amonio cuaternario tal como aquellos derivados de los tintes de polimetino de la fórmula (VI) o (VI') siguientes:



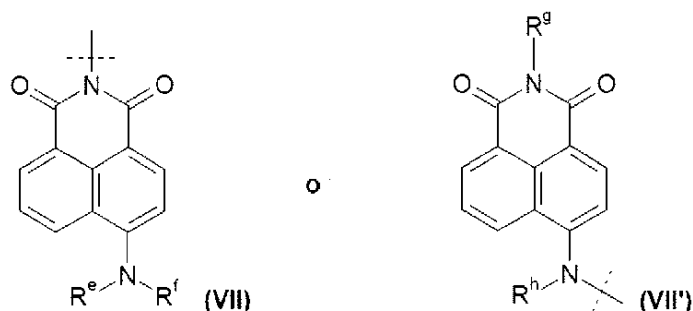
fórmula (VI) o (VI') en donde:

- W^+ representa un grupo heterocíclico o heteroarilo catiónico, particularmente que comprende un amonio cuaternario opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C_1-C_8) opcionalmente sustituidos especialmente con uno o más grupos hidroxilo;
- W'^+ representa un radical heterocíclico o heteroarilo divalente como se define para W^+ ;
- **Ar** representa un grupo arilo tal como fenilo o naftilo, opcionalmente sustituido preferiblemente con i) uno o más átomos de halógeno tales como cloro o flúor; ii) uno o más grupos alquilo (C_1-C_8), preferiblemente de C_1-C_4 tales como metilo; iii) uno o más grupos hidroxilo; iv) uno o más grupos alcoxi (C_1-C_8) tales como metoxi; v) uno o más grupos hidroxi-alquilo (C_1-C_8) tales como hidroxietilo, vi) uno o más grupos amino o (di)alquilamino (C_1-C_8), preferiblemente con la parte alquilo C_1-C_4 opcionalmente sustituida con uno o más grupos hidroxilo, como (di)hidroxietilamino, vii) con uno o más grupos acilamino; viii) uno o más grupos heterocicloalquilo tales como piperazinilo, piperidilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros tales como pirrolidinilo, piridilo e imidazolinilo;
- **Ar'** es un radical arilo divalente como se define para **Ar**;
- m' representa un número entero entre 1 y 4 inclusive, particularmente m es 1 o 2; más preferiblemente 1;
- R^c y R^d , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_8) opcionalmente sustituido, preferiblemente de C_1-C_4 , o alternativamente R^c contiguo con W^+ o W'^+ y/o R^d contiguo

con **Ar** o **Ar'** forman, con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo, particularmente **R^c** es contiguo con **W⁺** o **W⁺** y forma un (hetero)cicloalquilo tal como ciclohexilo;

- **Q⁻** es un contraion aniónico orgánico o mineral como se definió previamente;
- (*) representa la parte del cromóforo enlazada al resto de la molécula de fórmula (I).

5 Según otra variante, el tinte disulfuro, tiol o tiol protegido es un tinte fluorescente catiónico que comprende por lo menos un radical amonio cuaternario y de modo tal que, en la fórmula (I) con **p** y **p'** equivalen a 1 y **A** y/o **A'** representan un radical naftalimidilo que porta una carga catiónica exocíclica de fórmula (VII) o (VII'):



en donde



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

en donde en las fórmulas (VII) y (VII') R^e, R^f, R^g y R^h, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo di-alquilamino (C₁-C₆) o tri-alquilamónio (C₁-C₆) tal como trimetilamónio.

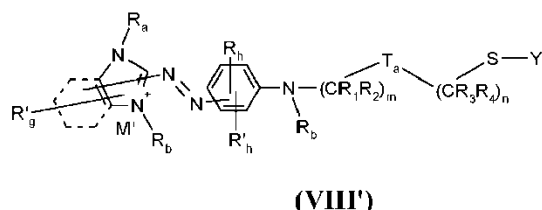
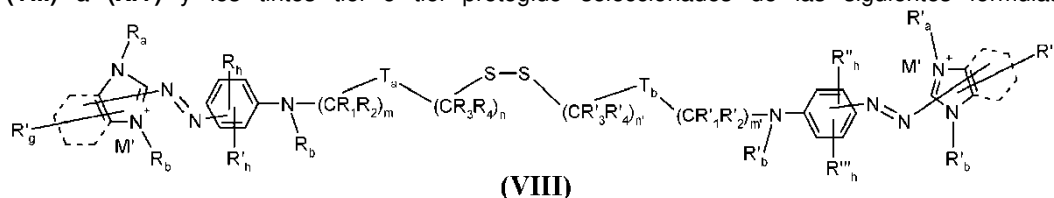
15 De acuerdo con una realización de la invención, p=1, z=t'=0, t = 1 y **T** representa -N(R)-, preferiblemente en la posición para en **Ar** relativo a la función olefina -C(R^c)=C(R^d)-

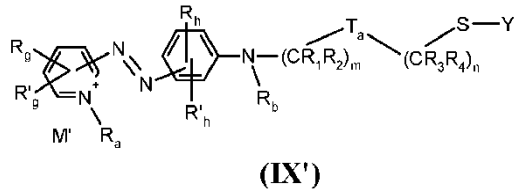
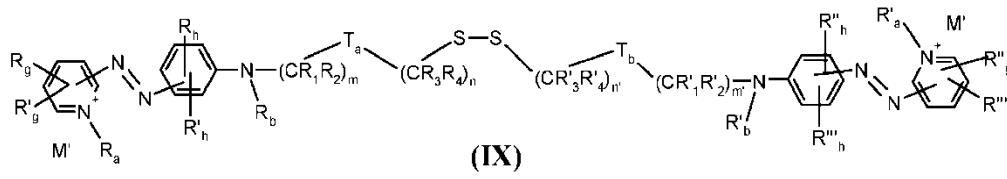
Particularmente, en una variante, p=1, z=t'=0, t = 1 y **T** representa -N(R)-, preferiblemente en la posición para en **Ar** relativo a la función estirilo -C(R^c)=C(R^d)- y **T'** representa un grupo -N(R)- o -N⁺(R)(R^c)- o un imidazolio.

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

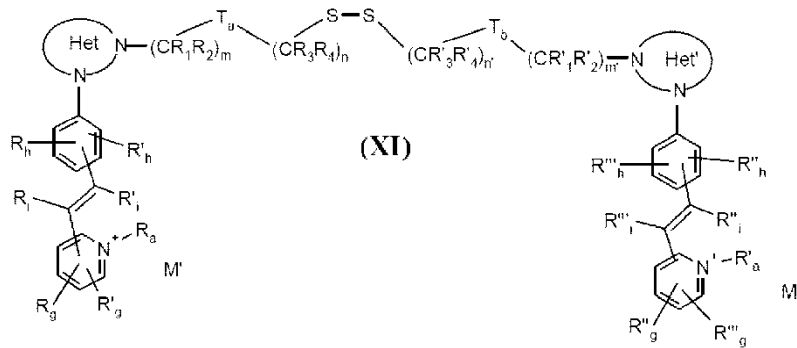
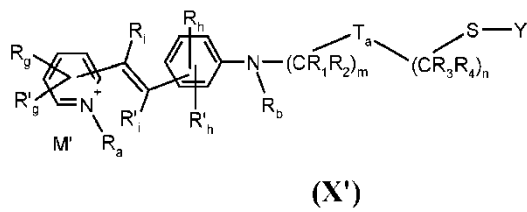
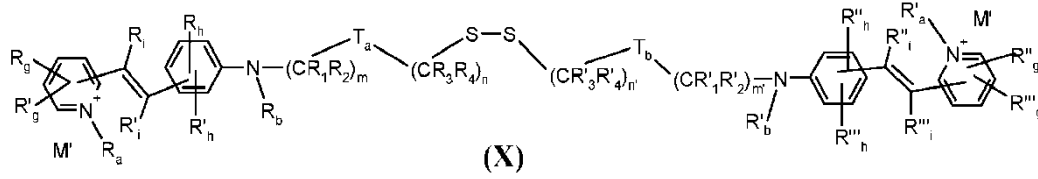
Según una realización particularmente preferida de la invención, **A** y/o **A'** representan el cromóforo (VI') previamente definido en donde **m'** = 1, **Ar** representa un grupo fenilo sustituido en para al grupo estirilo -C(R^d)=C(R^c)- con un grupo (di)(hidroxi)(alquil)amino (C₁-C₆) tal como dihidroxi-alquilamino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

25 Como ejemplos de tintes de la invención, se pueden mencionar los tintes disulfuro seleccionados de las fórmulas (VIII) a (XIV) y los tintes tiol o tiol protegido seleccionados de las siguientes fórmulas (VIII') a (XIV'):

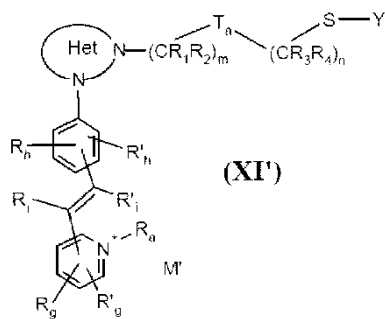


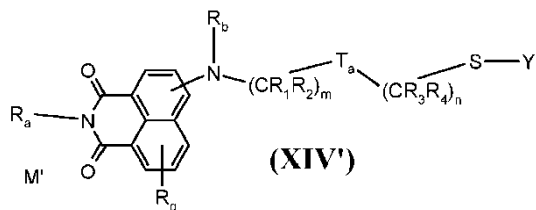
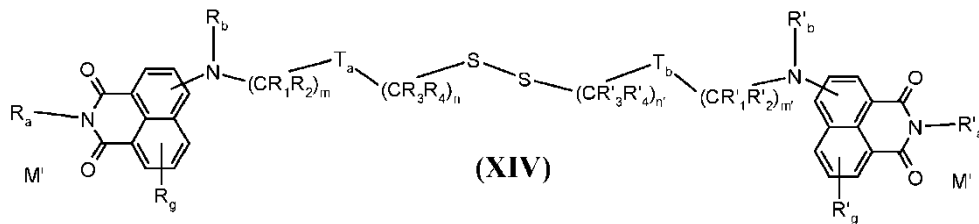
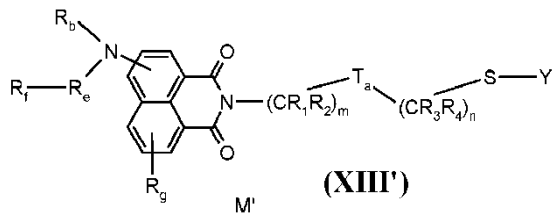
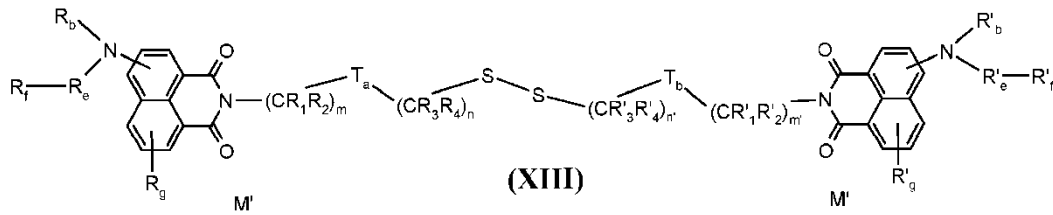
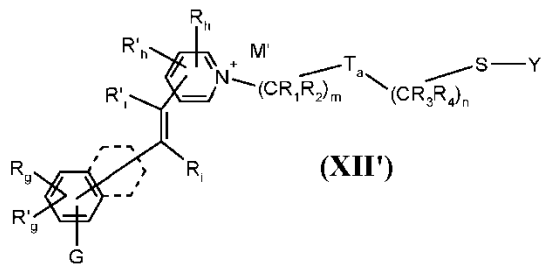
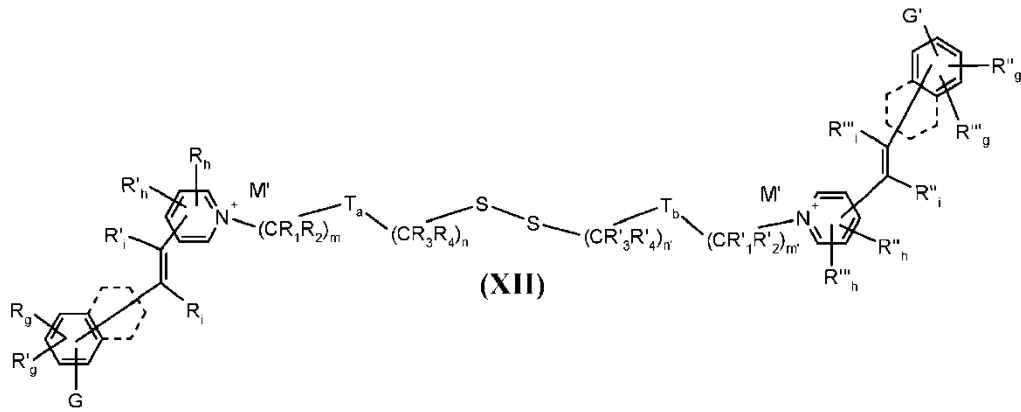


5



10





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

5

10

- G y G', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo -NR_cR_d, -NR'_cR'_d o alcoxi C₁-C₆ que está opcionalmente sustituido, preferiblemente insustituido; preferiblemente G y G' representan un grupo -NR_cR_d o -NR'_cR'_d, respectivamente;
- 5 • R¹, R², R³ y R⁴, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆; preferiblemente un átomo de hidrógeno;
- R_a y R'_a, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo aril-alquilo (C₁-C₄) o un grupo alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o amino, alquilamino C₁-C₄ o dialquil C₁-C₄ amino, en donde dichos radicales alquilo posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno que los porta, un heterociclo de 5 a 7 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno; preferiblemente, R_a y R'_a representan un grupo alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un grupo bencilo;
- 10 • R_b y R'_b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo (C₁-C₄) o un grupo alquilo C₁-C₆ que está opcionalmente sustituido; preferiblemente, R_b y R'_b representan un átomo de hidrógeno o un grupo bencilo o alquilo C₁-C₃;
- R_c, R'_c, R_d y R'_d, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo aril-alquilo (C₁-C₄) o alcoxi C₁-C₆ o un grupo alquilo C₁-C₆ que está opcionalmente sustituido; R_c, R'_c, R_d y R'_d preferiblemente representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi C₁-C₃, amino o (di)alquilamino C₁-C₃, o un grupo alquilo C₁-C₃ que está opcionalmente sustituido con i) un grupo hidroxilo, ii) amino, iii) (di)alquilamino C₁-C₃ o iv) amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N)⁺; o alternativamente dos radicales adyacentes R_c y R_d, R'_c y R'_d portados por el mismo átomo de nitrógeno juntos forman un grupo heterocíclico o heteroarilo; preferiblemente, el heterociclo o heteroarilo es monocíclico y de 5 a 7 miembros, más preferiblemente, los grupos se seleccionan entre imidazolilo y pirrolidinilo;
- 15 • R_e y R'_e, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada de alqueno C₁-C₆ lineal o ramificada, opcionalmente insaturada divalente;
- R_f y R'_f, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo di-alquilamino (C₁-C₄), (R'')(R''')N- o un grupo amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N)⁺ en donde R'', R''' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ o alternativamente (R'')(R''')(R''''N)⁺ representan un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido, preferiblemente un grupo imidazolinio opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₃;
- 25 • R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, y R'''_h, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxil-alcoxi (C₂-C₄), radical alquilcarboniloxi, alcocarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado entre alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino C₁-C₄ y dialquilamino C₁-C₄, o alternativamente dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno; preferiblemente, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, y R'''_h representan un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo alquilo C₁-C₃;
- 30 • o alternativamente dos grupos R_g y R'_g; R''_g y R'''_g; R_h y R'_h; R''_h y R'''_h portados por dos átomos de carbono adyacentes juntos forman un anillo benzo o indeno, un grupo heterocicloalquilo condensado o heteroarilo condensado; en donde el anillo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo está opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxil-alcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcocarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con: un grupo seleccionado entre alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, o alternativamente dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno; preferiblemente, R_g y R'_g; R''_g y R'''_g juntos forman un grupo benzo;
- 35 • o alternativamente dos grupos R_i y R_g; R''_i y R''_g; R'_i y R'_h; y/o R''_i y R''_h juntos forman un (hetero)cicloalquilo condensado, preferiblemente cicloalquilo tal como ciclohexilo;
- 40 • o alternativamente cuando G representa -NR_cR_d y G' representa -NR'_cR'_d, dos grupos R_c y R'_g; R'_c y R''_g; R_d y R_g; R'_d y R'''_g juntos forman un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₆), preferiblemente un heterociclo de 5 a 7 miembros que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados entre nitrógeno y oxígeno; más preferiblemente, el heterociclo se selecciona entre grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidilo y pirrolidinilo;
- 45 •
- 50 •

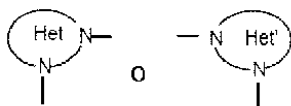
- R_i, R'_i, R''_i , y R'''_i , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ;

5

- $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ y R'_4 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino C_1-C_4 o un grupo dialquilamino C_1-C_4 , en donde dichos radicales alquilo posiblemente forman, con el nitrógeno que los porta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno; preferiblemente, $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ y R'_4 son átomos de hidrógeno o un grupo amino; más preferiblemente, $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$, y R'_4 representan un átomo de hidrógeno;

10

- T_a, T_b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) o bien un enlace covalente σ , ii) o uno o más radicales o sus combinaciones seleccionadas entre $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$, $-CO-$, en donde R, R^o , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 ; o un aril-alquilo (C_1-C_4), preferiblemente, T_a es idéntico a T_b y representan un enlace covalente σ o un grupo seleccionado entre $-N(R)-$, $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$ y $-N^+(R)(R^o)-$, en donde R, R^o , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ; más preferiblemente, T_a y T_b representan un enlace σ ; iii) o un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico, preferiblemente monocíclico, preferiblemente idéntico, que preferiblemente contiene dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y preferiblemente de 5 a 7 miembros como imidazolio;



20

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



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

25

- m, m', n y n' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero 0 y 6 inclusive, en donde $m+n$ y $m'+n'$, que pueden ser idénticos o diferentes, representan 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;

30

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

- alquilcarbonilo (C_1-C_4), por ejemplo metilcarbonilo o etilcarbonilo;

- arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;

- alcoxicarbonilo (C_1-C_4);

- ariloxicarbonilo;

35

- aril-alcoxicarbonilo (C_1-C_4);

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

- (alquil)arilaminocarbonilo (C_1-C_4);

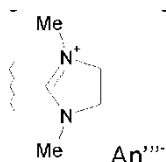
- arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo;

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

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

5 ➤ heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros como bencimidazolio o benzoxazolio; en donde estos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes tales como metilo;

➤ heterociclo catiónico que tiene la siguiente fórmula:



➤ -C(NH₂)=N⁺H₂; An^{'''-}; en donde An^{'''-} es un contraion catiónico como se definió previamente;

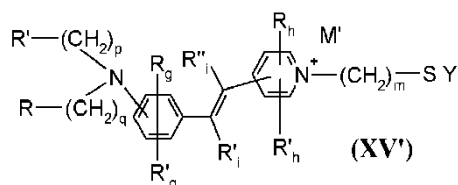
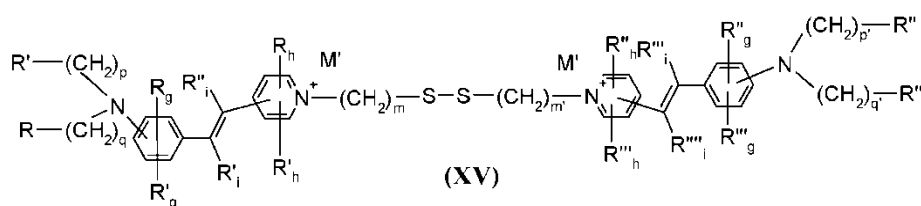
➤ -C(NH₂)=NH;

10 ➤ SO₃⁻, M⁺ en donde M⁺ representa un metal alcalino tal como sodio o potasio. y

• en donde M['] representa un contraion catiónico derivado de una sal o un ácido orgánico o mineral, o de una base orgánica o mineral que garantiza la neutralidad eléctrica de la molécula.

En particular, los tintes de fórmula (I) se seleccionan entre tintes con un cróforo de naftalimidil disulfuro, tiol o tiol protector, seleccionado entre las fórmulas (XIII), (XIII'), (XIV) y (XIV') como se definió previamente.

15 Según un modo preferido de la invención, los tintes de fórmula (I) se seleccionan entre tintes de disulfuro, tiol o tiol protegido seleccionados entre las fórmulas (XV) a (XV') que siguen:



20 las sales de ácidos orgánicos o minerales, isómeros ópticos, isómeros geométricos, y solvatos tales como sus hidratos, en donde en las fórmulas (XV) y (XV'):

25 ➤ R y R^{'''}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, un grupo amino (NR_aR_b) o un grupo amonio (N⁺R_aR_bR_c), An⁻ preferiblemente hidroxilo; en donde R_a, R_b y R_c, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); o alternatively dos grupos alquilo R_a y R_b del grupo amino o amonio forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno, como morfolinilo, piperazinilo, piperidilo, pirrolilo, morfolinio, piperazinio, piperidinio o pirrolinio, y An⁻ representa un contraion aniónico;

➤ R['] y R^{''}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo como se define para R y R^{'''}, respectivamente;

30 ➤ R_g, R_g['], R_g^{''}, R_g^{'''}, R_h, R_h['], R_h^{''}, y R_h^{'''}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un amino, di-alquilamino (C₁-C₄), ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxi-alcoxi (C₂-C₄), alquilcarbonilo (C₁-C₄), alcocicarbonilo (C₁-C₄), alquilcarbonilamino (C₁-C₄), acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino (C₁-C₄), un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C₁-C₁₆) opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado entre alcoxi (C₁-C₁₂), hidroxilo, ciano, carboxilo, amino y di-
35 alquilamino (C₁-C₄), o alternatively los dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino

forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno, en particular, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, y R'''_h representan un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);

5 ➤ R_i, R'_i, R''_i y R'''_i, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); en particular R'_i, R''_i, R'''_i y R''''_i representan un átomo de hidrógeno;

➤ m, m', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un entero entre 1 y 10 inclusive; en particular un número entero entre 2 y 4 inclusive; preferiblemente, m y m' son iguales a 2;

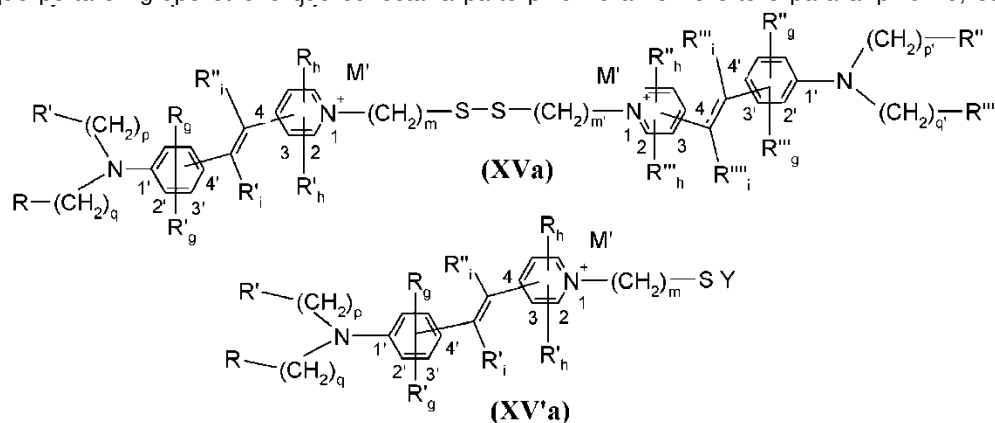
➤ p, p', q y q', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 6 inclusive;

➤ M' representa un contraion aniónico; y

10 ➤ Y es como se definió previamente;

en donde se entiende que cuando el compuesto de fórmula (XV) o (XV') contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que proporcionan la neutralidad eléctrica de fórmula (XV) o (XV').

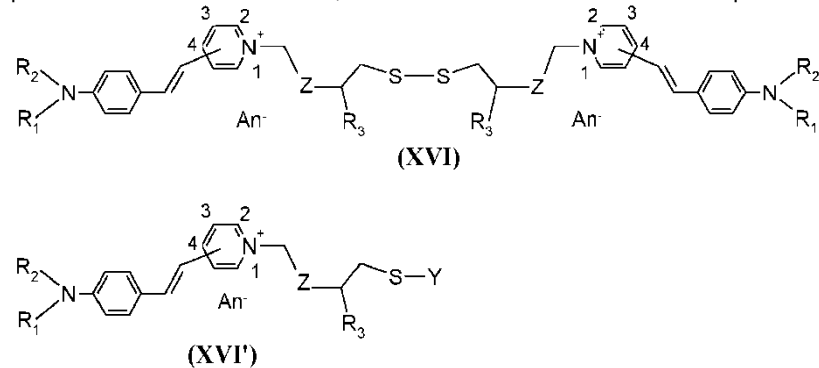
De acuerdo con un modo particular de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula (XVa) o (XV'a) que porta un grupo etileno que conecta la parte piridinio al fenilo orto o para al piridinio, es decir, 2-4', 4-2', 4-4':



15 en donde R, R', R'', R''', R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, R'''_h, R_i, R'_i, R''_i, R'''_i, m, m', p, p', q, q', Y y M' previamente definidos en las fórmulas (XV) y (XV'). en particular, R_h y R''_h son orto al grupo piridinio, y R'_h y R'''_h representan un átomo de hidrógeno. Otro aspecto de la invención se refiere a los tintes de la fórmula (XVa) o (XV'a) que portan los grupos R_g, R'_g en la posición 3' y R'_g/R''_g que representan un átomo de hidrógeno.

20

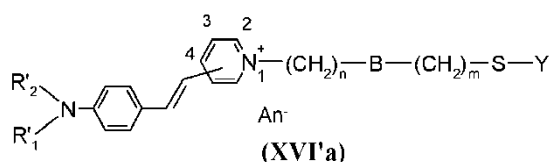
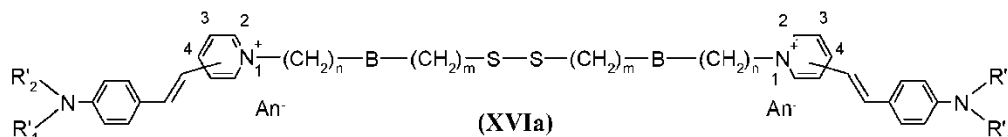
Ventajosamente, los tintes de las fórmulas (XVa) y (XV'a) portan su grupo etileno para al fenilo que porta el grupo amino: R'(CH₂)_p-N-(CH₂)_q-R y/o R''(CH₂)_p-N-(CH₂)_q-R''', es decir, en la posición 4', preferiblemente portan un grupo etileno o estirilo que enlaza la parte piridinio al fenilo orto al piridinio, es decir, 2-4'. De acuerdo con otro modo particular de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula (XVI) o (XVI'):



25 en donde en la fórmula (XVI) o (XVI'):

- **R₁** representa un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más grupos hidroxilo o -C(O)OR' en donde R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraion aniónico An⁻ está ausente; en particular R₁ representa un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más grupos hidroxilo y más concretamente solamente con un grupo hidroxilo;
- 5
- **R₂** representa un grupo alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
 - o alternativamente los grupos R₁ y R₂ forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un radical heterocíclico saturado sustituido con por lo menos un hidroxilo, grupo (poli)hidroxi-alquilo (C₁-C₄) y/o -C(O)OR' en donde R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraion aniónico An⁻ está ausente; como pirrolidinilo y piperidilo;
- 10
- **R₃** representa un átomo de hidrógeno o un grupo -C(O)OR'' en donde R'' representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo alquilo C₁-C₆ o alternativamente R₃ representa un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraion aniónico An⁻ está ausente;
- **Z** representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, o un grupo alquileo C₁-C₁₀ divalente interrumpido con un grupo amido -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)- como -(CH₂)_n-C(O)-N(R)-(CH₂)_p-, -(CH₂)_n-N(R)-C(O)-(CH₂)_p-, en donde n' representa un número entero entre 0 y 3 inclusive; preferiblemente, n' es igual a 0, 2, 3; p representa un número entero entre 0 y 4 inclusive, n'' representa un número entero entre 0 y 3 inclusive y especialmente n'=n''=p=0 y R representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;
- 15
- **An⁻** representa un contraion aniónico;
 - Y es como se definió previamente;
- 20
- Se ha de entender que cuando el compuesto de fórmula (XVI) o (XVI') contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que producen la neutralidad eléctrica de la fórmula (XVI) o (XVI').

De acuerdo con otro modo particular de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula (XVIa) o (XVI'a):

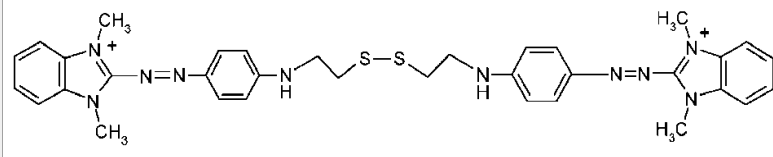
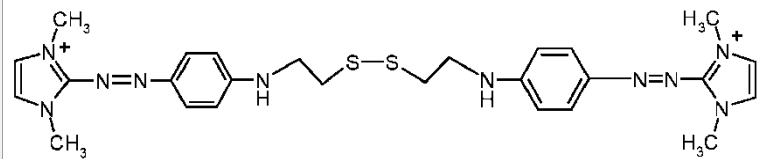
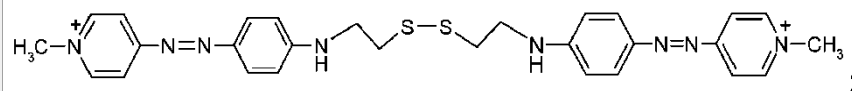
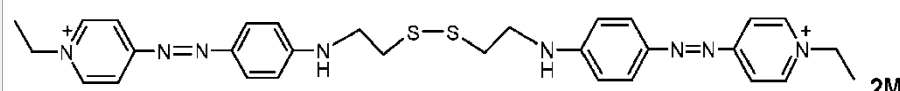
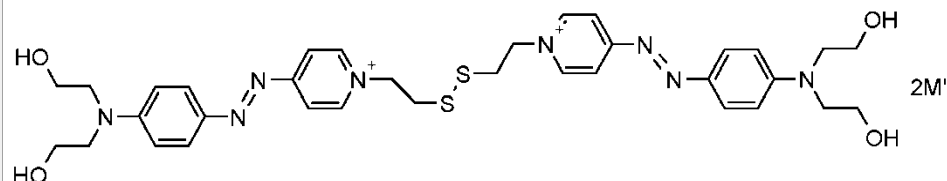
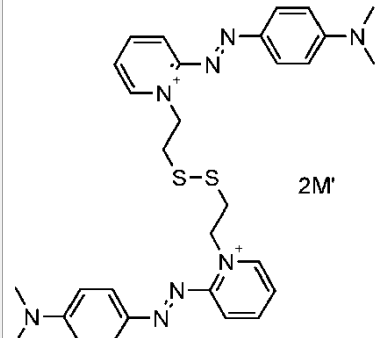
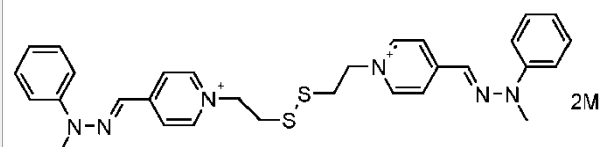


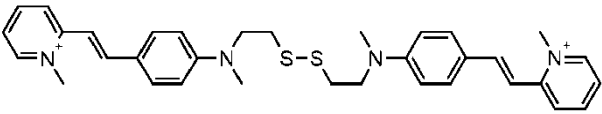
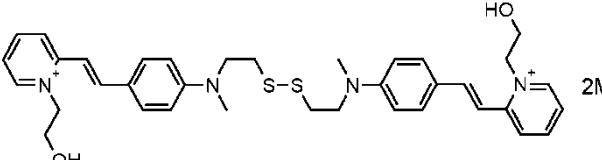
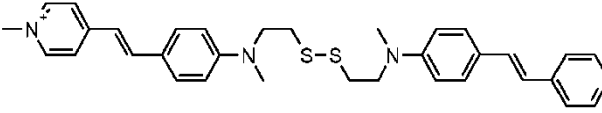
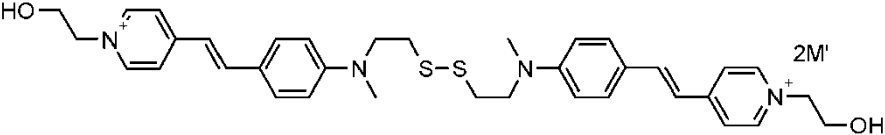
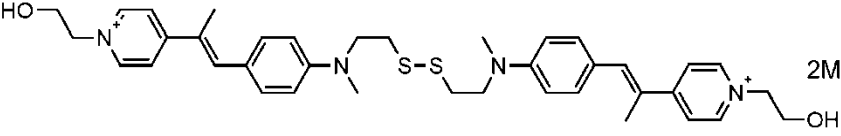
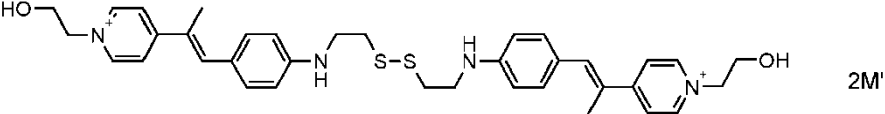
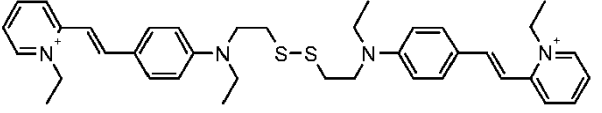
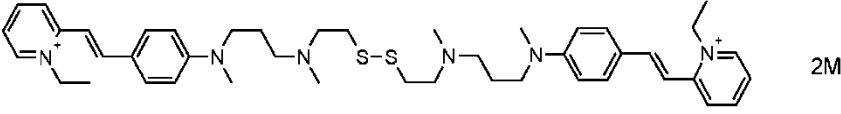
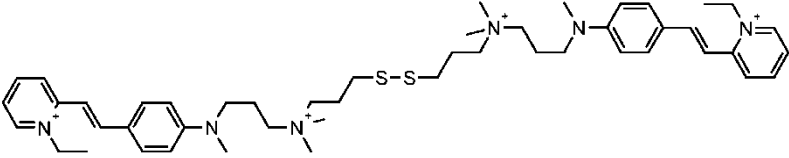
fórmulas (Ia) y (Ib) en donde:

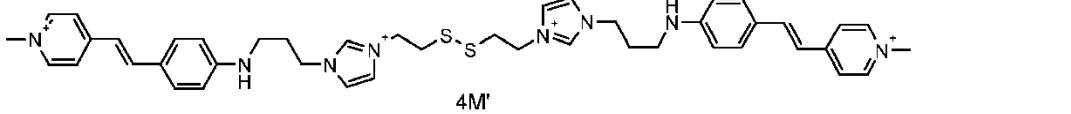
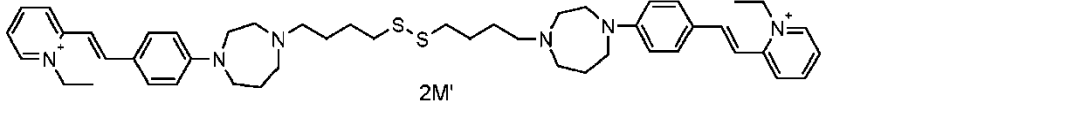
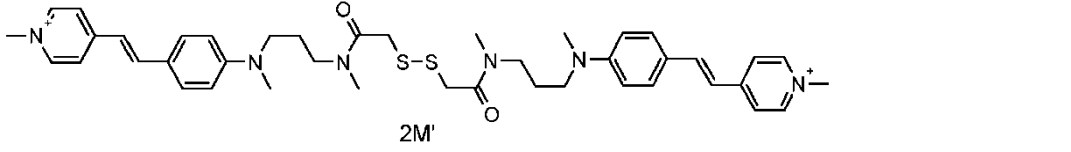
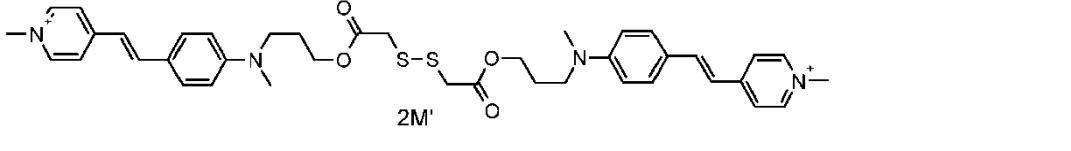
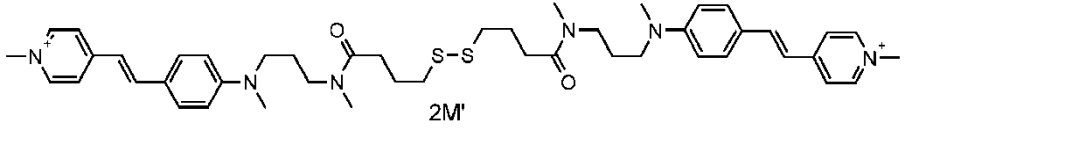
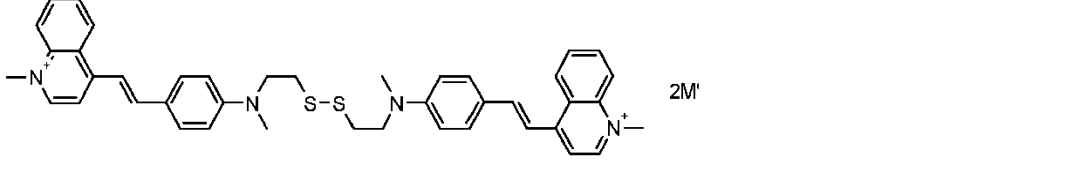
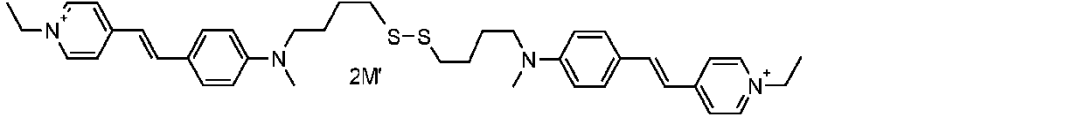
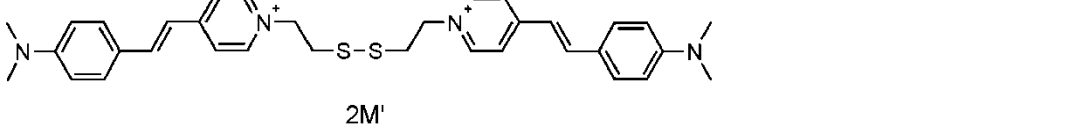
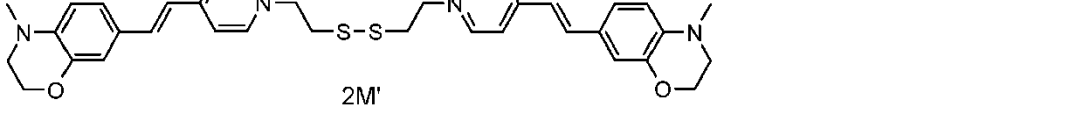
- 30
- **R'₁** representa un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido con uno o más grupos hidroxilo, particularmente solamente con un grupo hidroxilo, o -C(O)OR' en donde R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraion aniónico An⁻ está ausente; preferiblemente, **R'₁** representa un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido con un grupo hidroxilo;
 - **R'₂** representa un grupo alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, particularmente solamente con un grupo hidroxilo; más particularmente, R'₁ y R'₂ son idénticos;
- 35
- **An⁻** representa un contraion aniónico como se definió previamente;
 - **B**, representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, en donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆); preferiblemente, R=H;
 - **n** y **m**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 4 inclusive; preferiblemente, n es igual a 3 y m es igual a 2;
- 40
- Y es como se definió previamente;

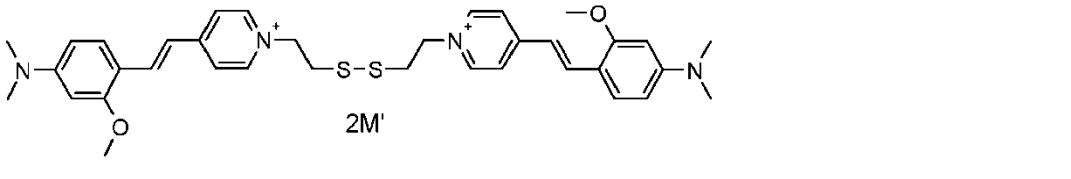
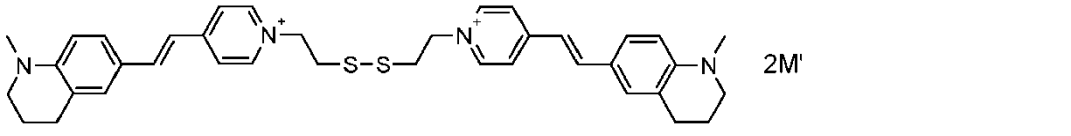
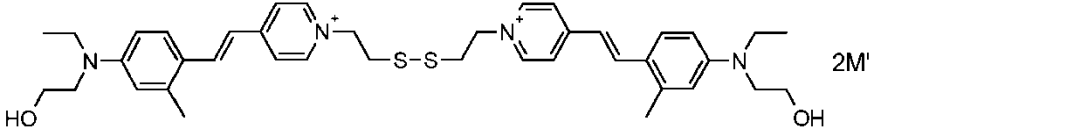
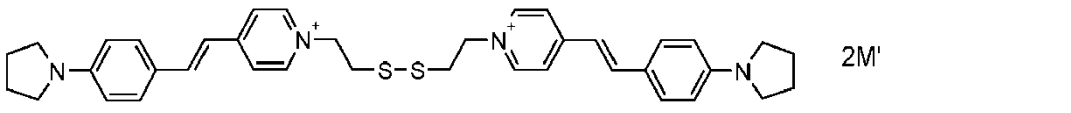
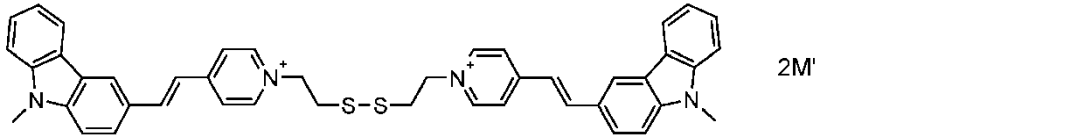
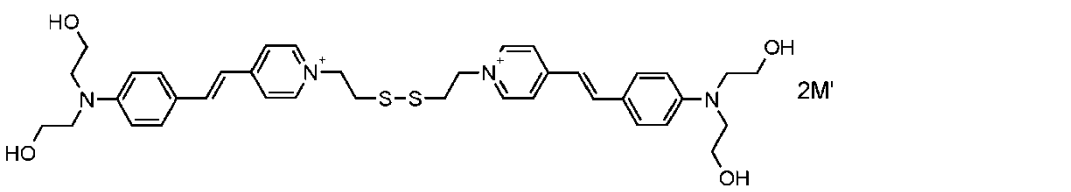
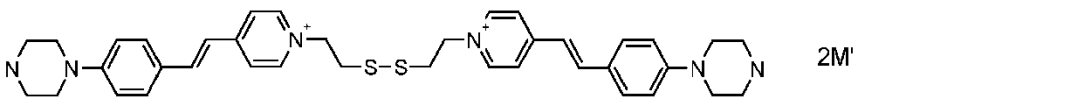
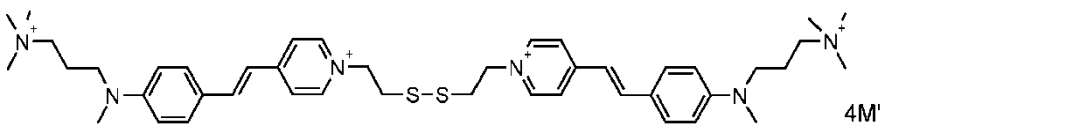
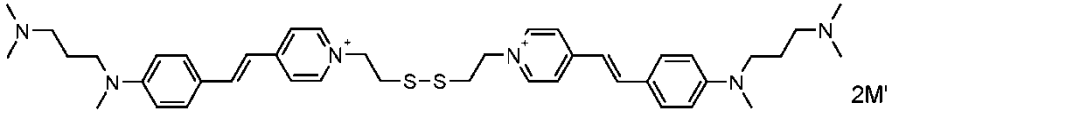
en donde se entiende que el enlace entre el anillo piridinio y el doble enlace del grupo etileno o estirilo está ubicado en la posición 2 o 4 del piridinio, preferiblemente en 4.

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

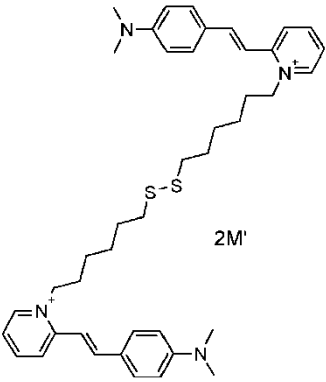
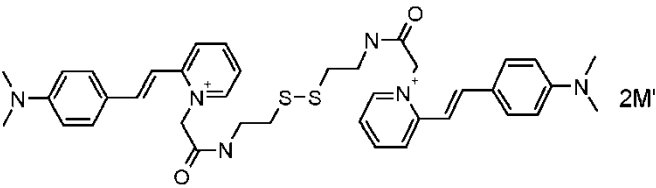
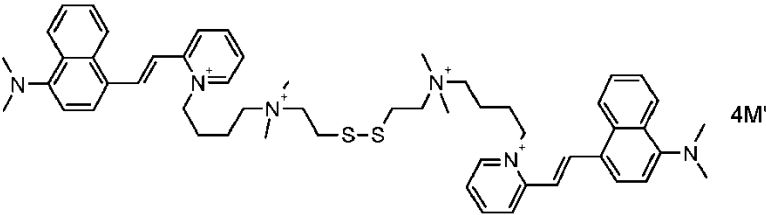
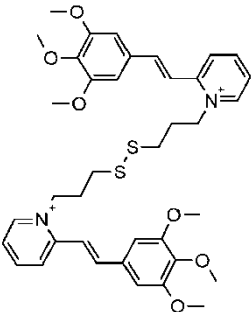
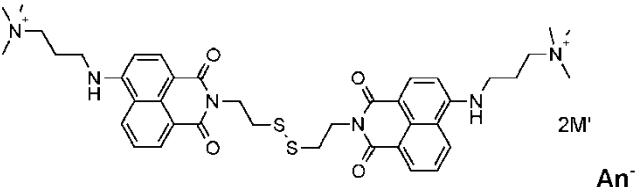
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>1</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>2</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>3</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>4</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>5</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>6</u>
 <p style="text-align: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

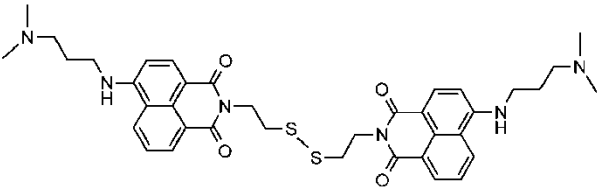
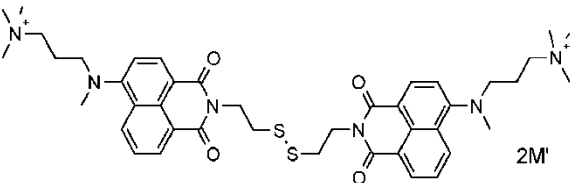
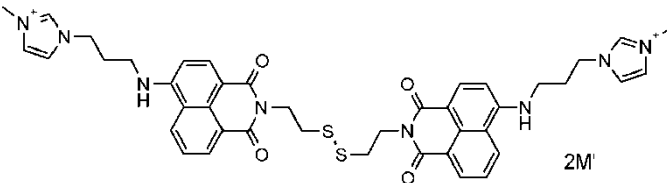
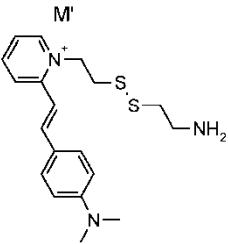
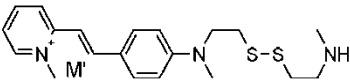
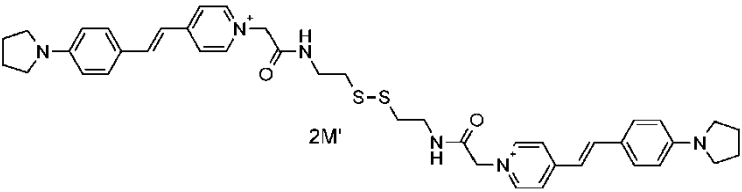
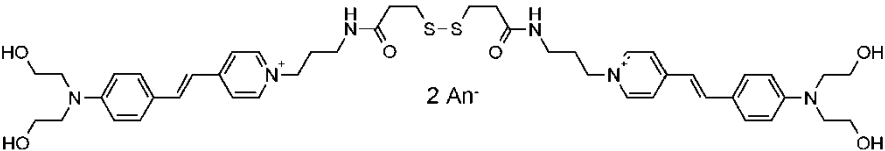
 <p>2M'</p>	<p>8</p>
 <p>2M'</p>	<p>9</p>
 <p>2M'</p>	<p>10</p>
 <p>2M'</p>	<p>11</p>
 <p>2M'</p>	<p>12</p>
 <p>2M'</p>	<p>13</p>
 <p>2M'</p>	<p>14</p>
 <p>2M'</p>	<p>15</p>
 <p>4M'</p>	<p>16</p>

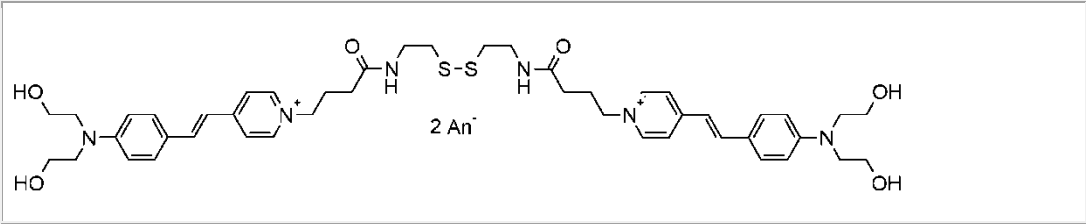
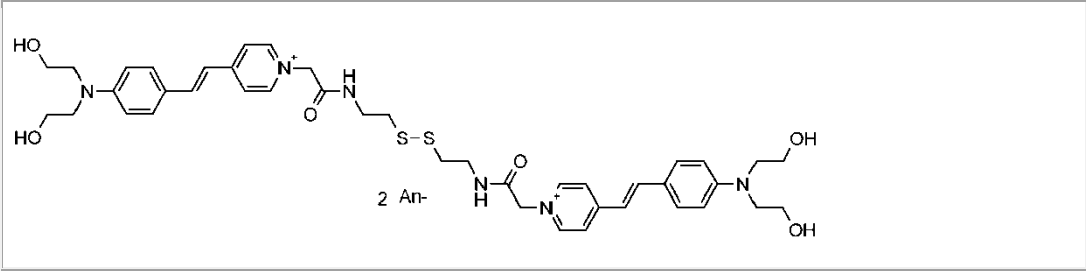
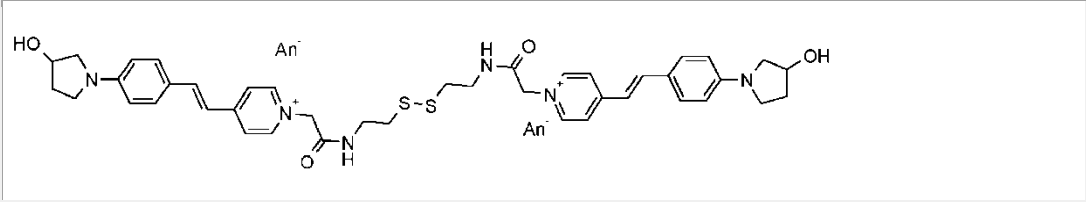
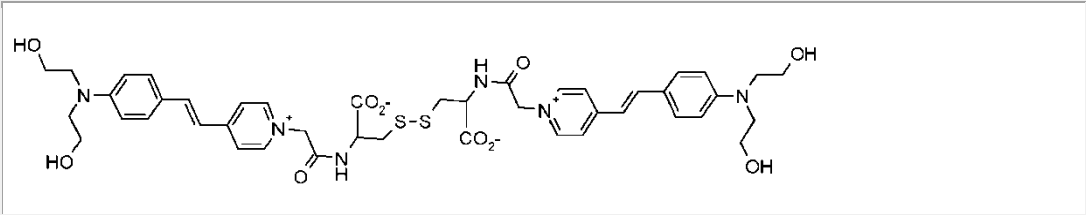
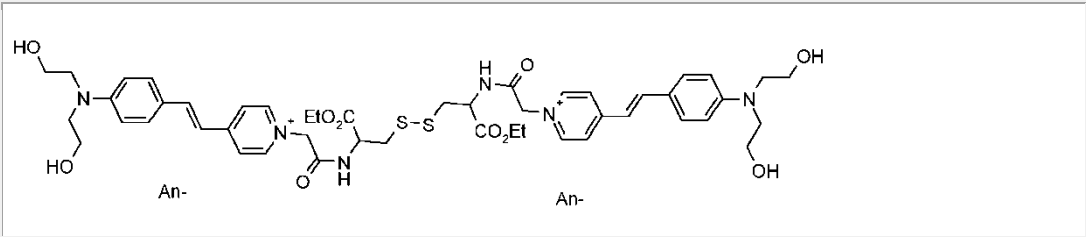
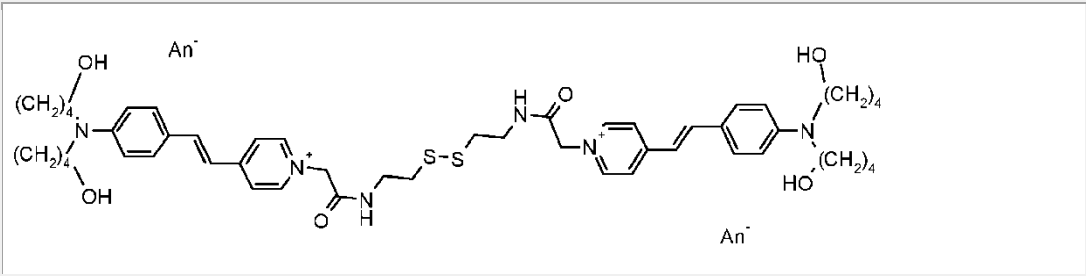
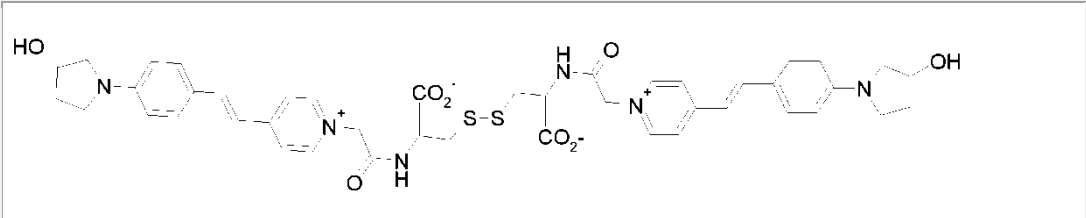
 <p style="text-align: center;">4M'</p>	<u>17</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>18</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>19</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>20</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>21</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>22</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>23</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>24</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>25</u>

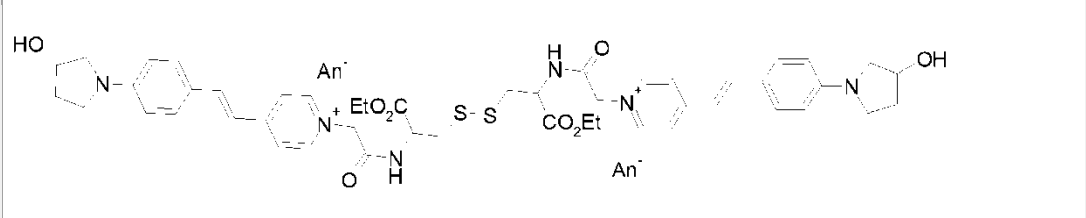
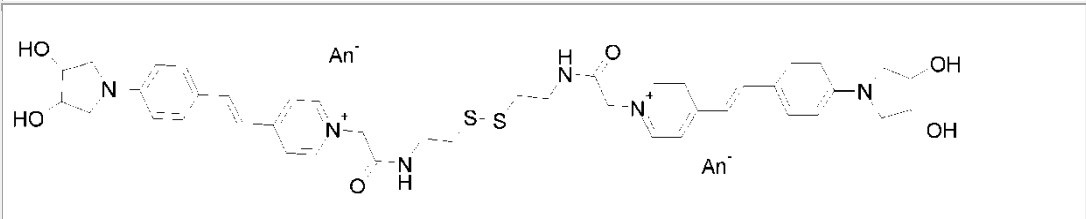
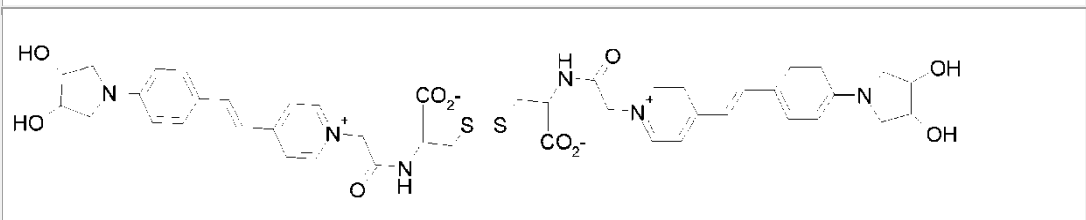
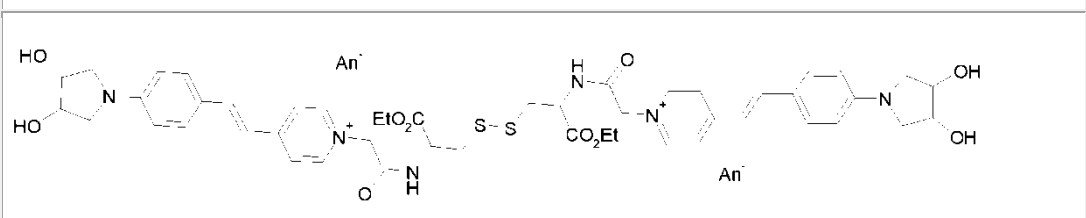
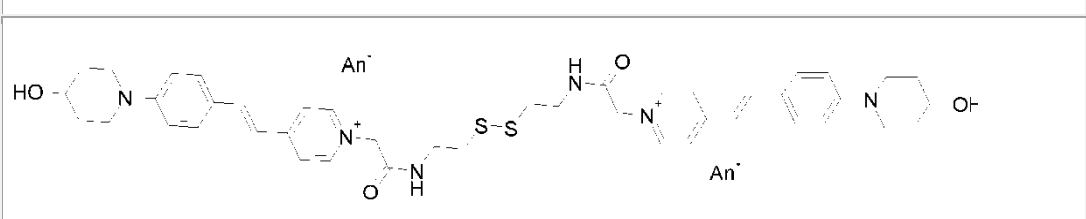
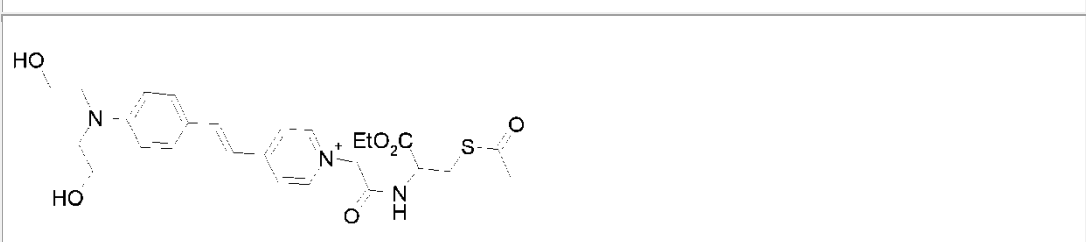
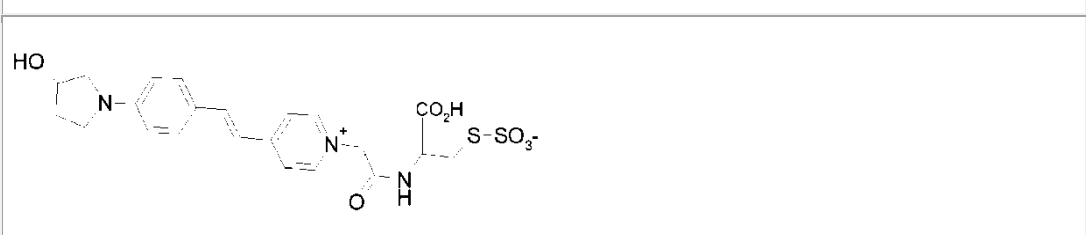
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>26</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>27</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>28</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>29</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>30</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>31</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>32</u>
 <p style="text-align: center;">4M'</p>	<u>33</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>34</u>

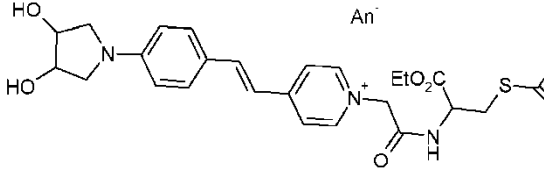
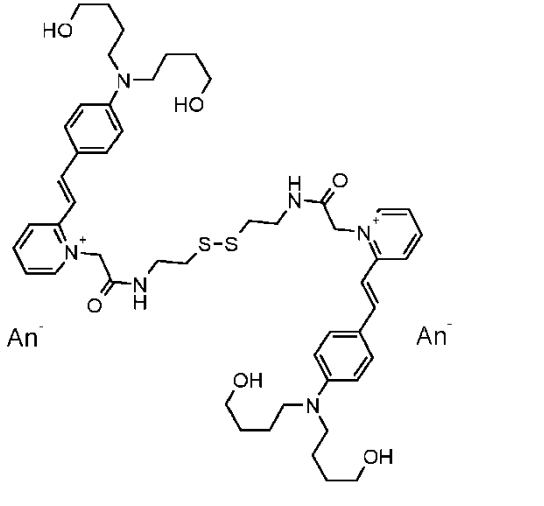
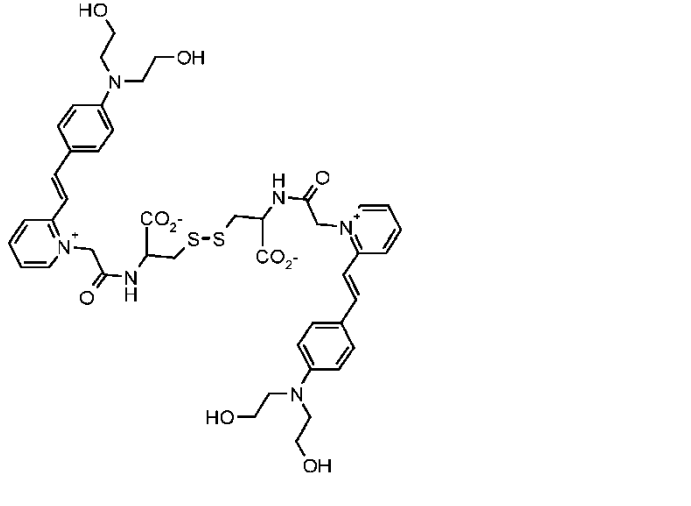
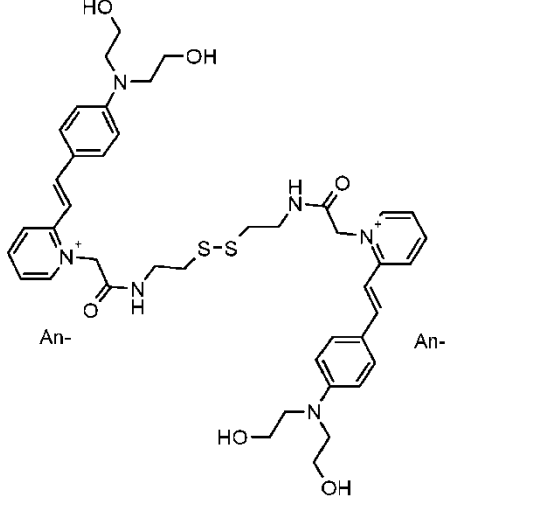
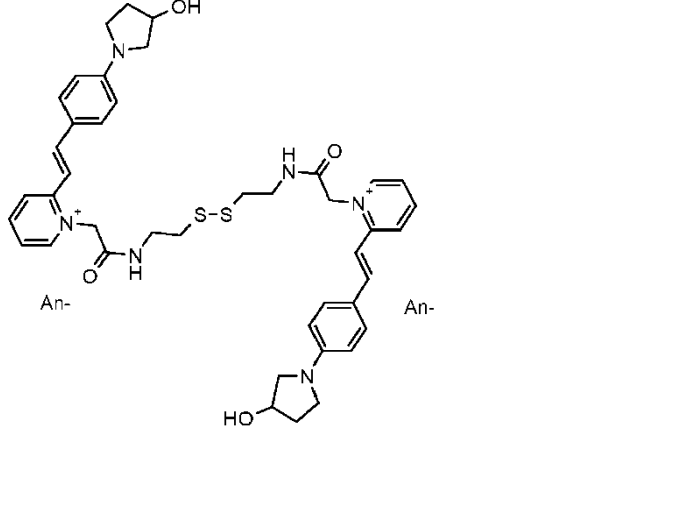
<p>2M'</p>	<p>35</p>	
<p>2M'</p>	<p>36</p>	
<p>4M'</p>	<p>37</p>	
<p>2M'</p>	<p>38</p>	
<p>2M'</p>	<p>2M'</p>	<p>2M'</p>
<p>39</p>	<p>40</p>	<p>41</p>
<p>2M'</p>	<p>2M'</p>	<p>2M'</p>
<p>42</p>	<p>43</p>	<p>44</p>

 <p>2M'</p>	<u>45</u>
 <p>2M'</p>	<u>46</u>
 <p>4M'</p>	<u>47</u>
 <p>2M'</p>	<u>48</u>
 <p>2M' An⁻</p>	<u>49</u>

	49a
	50
	51
	52
	53
	54
	55

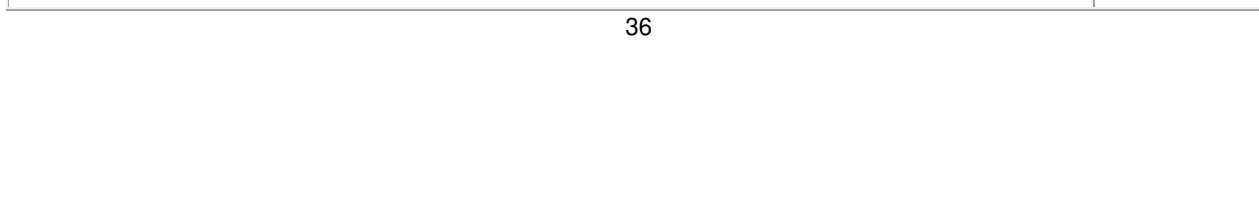
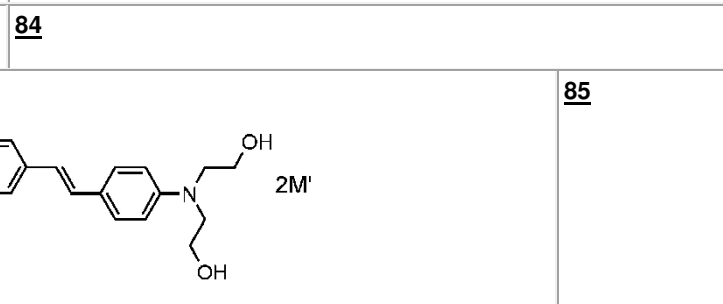
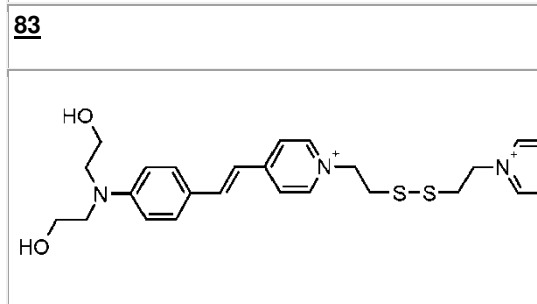
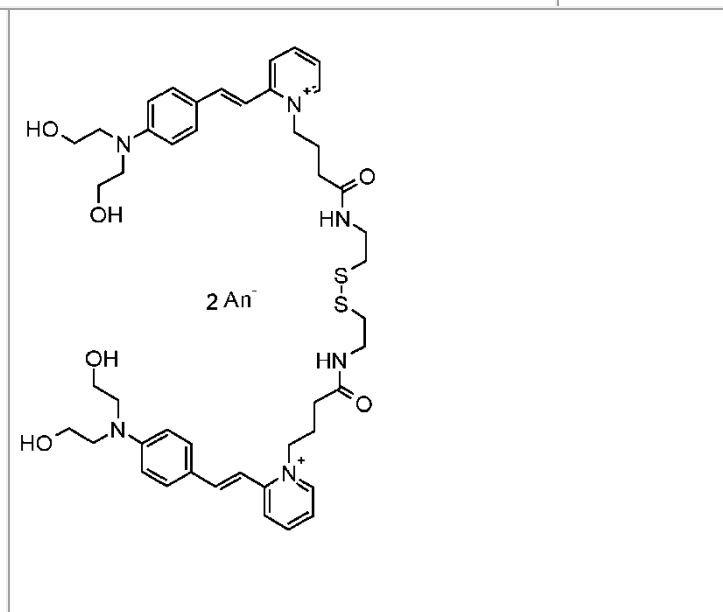
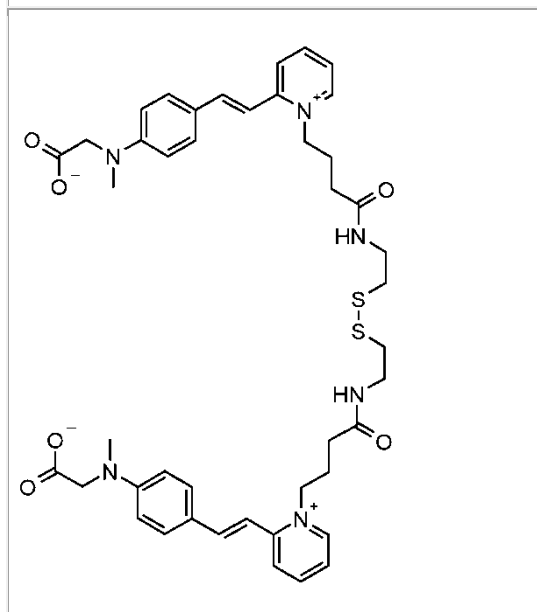
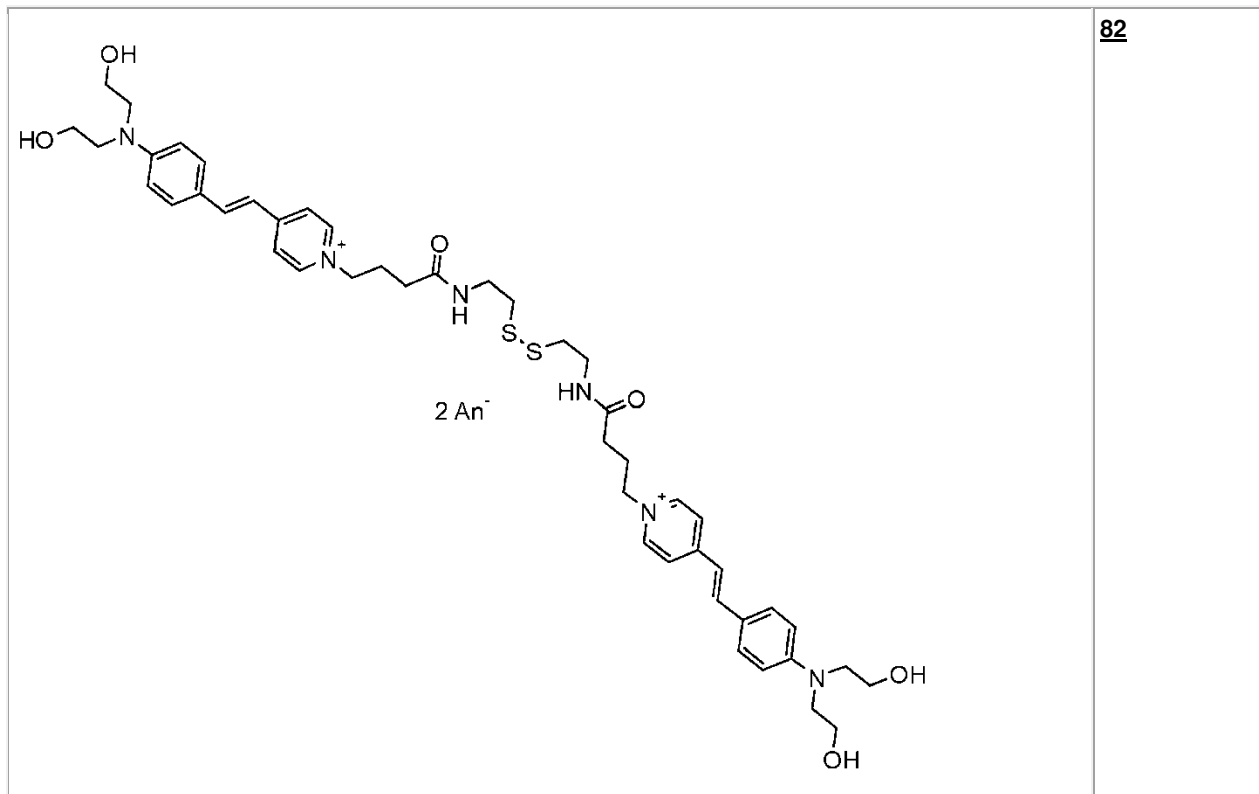
 <p>2 An⁻</p>	56
 <p>2 An⁻</p>	57
 <p>An⁻</p>	58
 <p>An⁻</p>	59
 <p>An⁻</p>	60
 <p>An⁻</p>	61
 <p>An⁻</p>	62

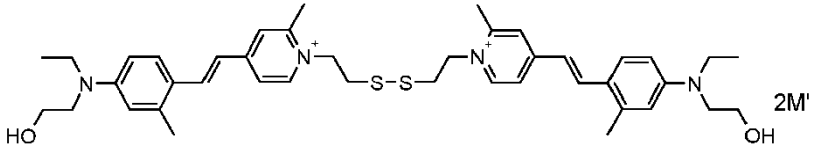
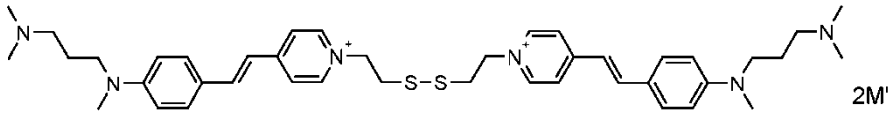
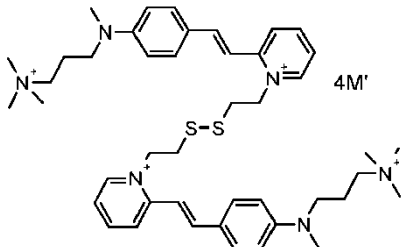
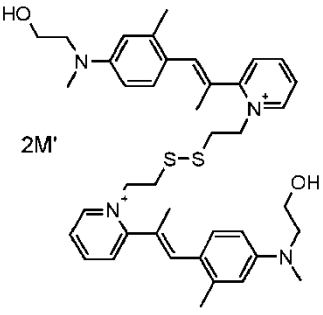
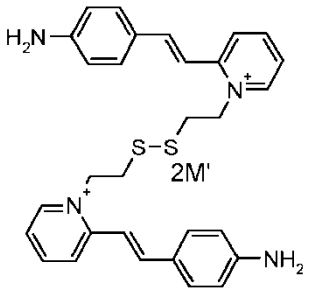
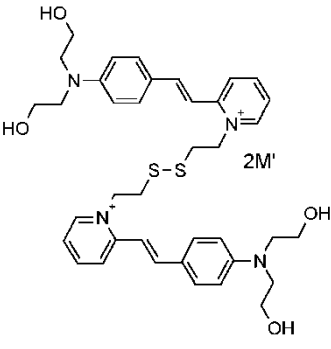
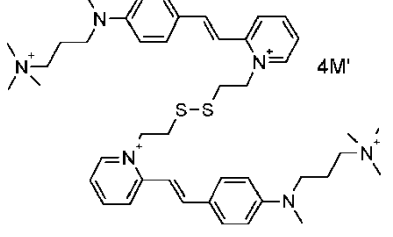
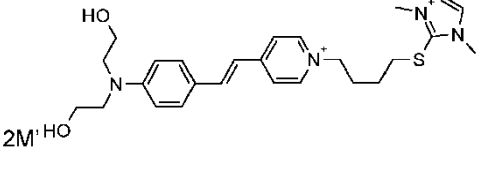
	63
	64
	65
	66
	67
	68
	69

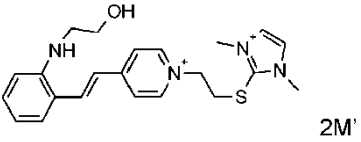
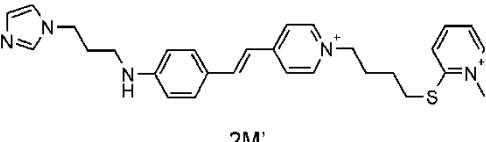
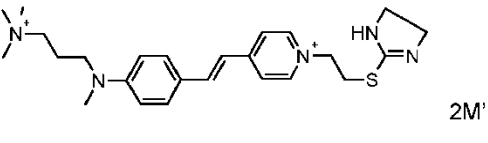
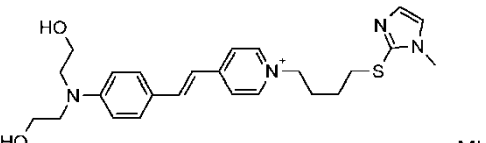
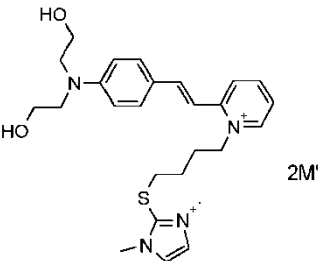
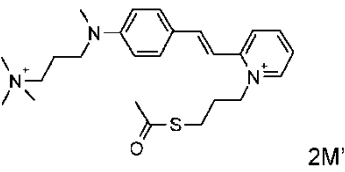
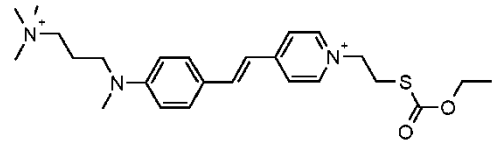
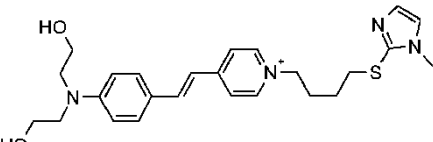
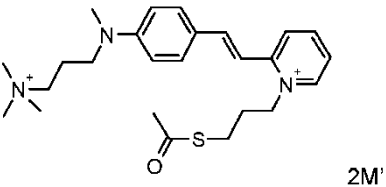
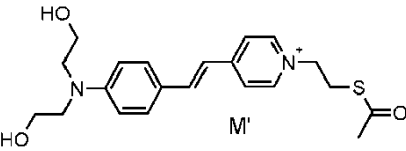
	70
	
71	72
	
73	74

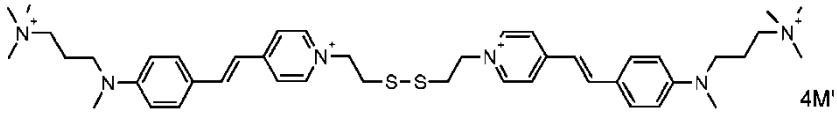
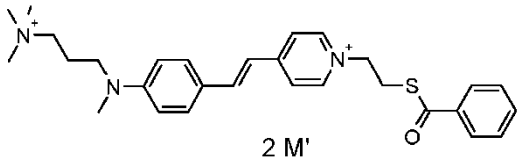
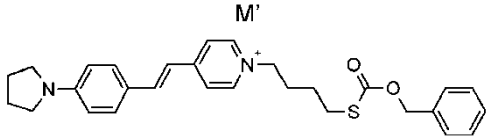
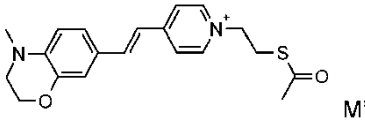
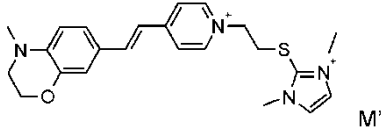
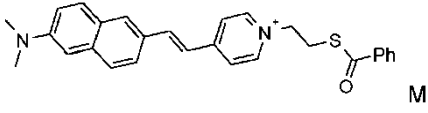
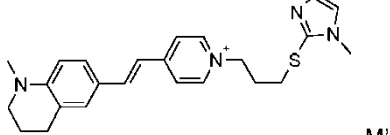
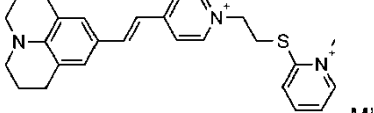
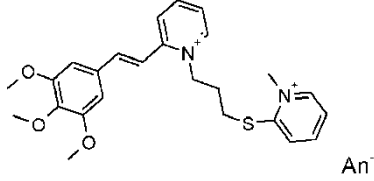
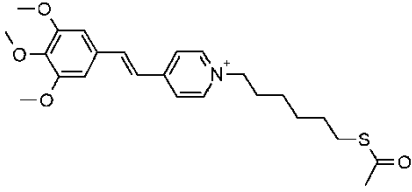
<p>75</p>	<p>76</p>
	<p>77</p>
	<p>78</p>
	<p>79</p>

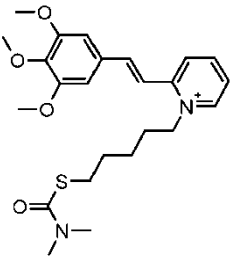
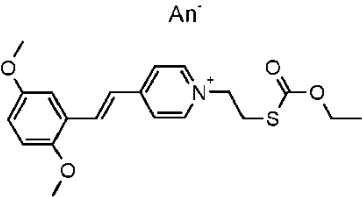
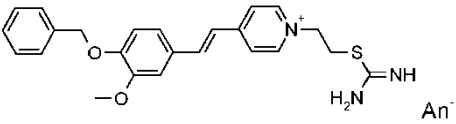
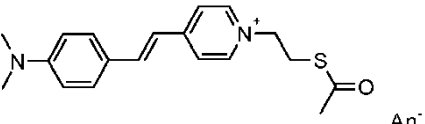
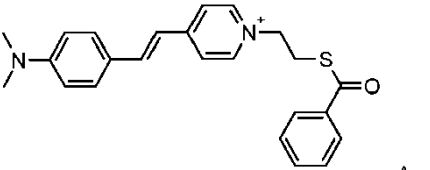
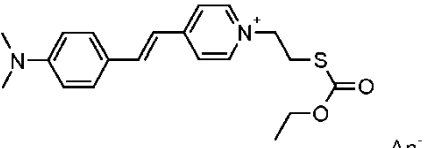
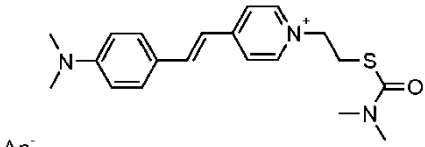
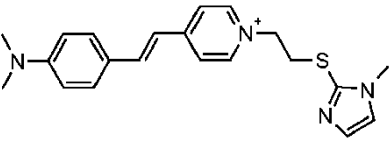
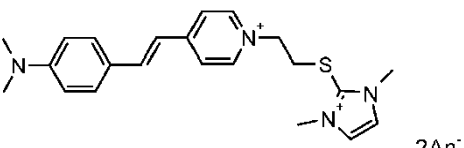
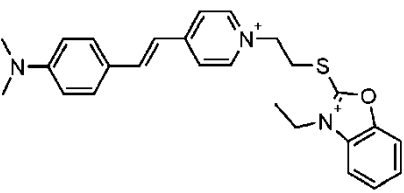
<p>Chemical structure 80: A symmetrical molecule with two hydrophilic arms. Each arm consists of a 2-(2-hydroxyethyl)ethylamine group attached to a para-substituted benzene ring, which is linked via a trans-vinyl bridge to a pyridinium ring. The pyridinium rings are connected to a central chain containing a tertiary amide, a disulfide bridge, and another tertiary amide. The central chain is also linked to a second pyridinium ring, which is further connected to a para-substituted benzene ring with another 2-(2-hydroxyethyl)ethylamine group. The structure is shown with two counterions, An⁻.</p>	<p>80</p>
<p>Chemical structure 81: A molecule with two hydrophilic arms. Each arm consists of a 2-(acetate)ethylamine group attached to a para-substituted benzene ring, which is linked via a trans-vinyl bridge to a pyridinium ring. The pyridinium rings are connected to a central chain containing a secondary amide, a disulfide bridge, and another secondary amide. The central chain is also linked to a second pyridinium ring, which is further connected to a para-substituted benzene ring with another 2-(acetate)ethylamine group. The structure is shown with two counterions, An⁻.</p>	<p>81</p>

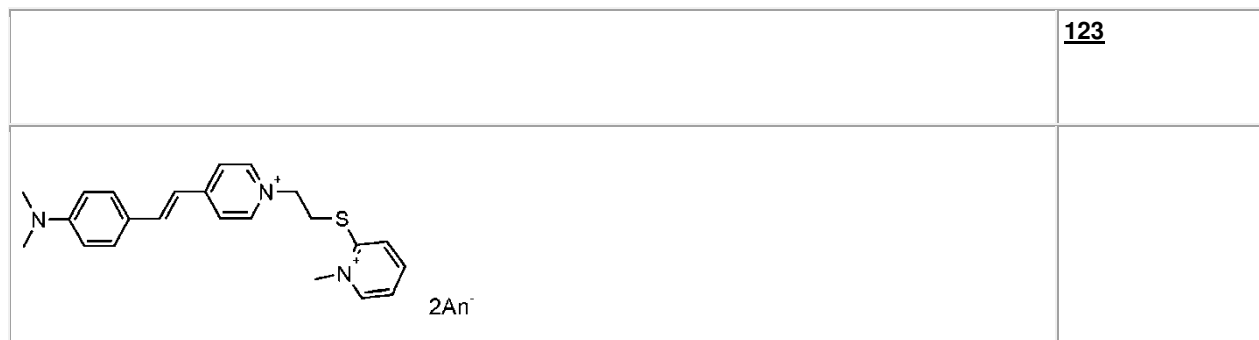


 <p>2M'</p>	<p>86</p>
 <p>2M'</p>	<p>87</p>
 <p>4M'</p>	 <p>2M'</p>
<p>88</p>	<p>89</p>
 <p>2M'</p>	 <p>2M'</p>
<p>90</p>	<p>91</p>
 <p>4M'</p>	 <p>2M' HO</p>
<p>92</p>	<p>93</p>

 <p>2M'</p>	 <p>2M'</p>
<p>94</p>	<p>95</p>
 <p>2M'</p>	 <p>M'</p>
<p>96</p>	<p>97</p>
 <p>2M'</p>	 <p>2M'</p>
<p>98</p>	<p>99</p>
 <p>2M'</p>	 <p>M'</p>
<p>100</p>	<p>101</p>
 <p>2M'</p>	 <p>M'</p>
<p>102</p>	<p>102</p>

 <p style="text-align: right;">4M'</p>	103
 <p style="text-align: center;">2 M'</p>	104
 <p style="text-align: center;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
<p style="text-align: center;">105</p>	<p style="text-align: center;">106</p>
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
<p style="text-align: center;">107</p>	<p style="text-align: center;">108</p>
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
<p style="text-align: center;">109</p>	<p style="text-align: center;">110</p>
 <p style="text-align: right;">An⁻</p>	 <p style="text-align: center;">An⁻</p>
<p style="text-align: center;">111</p>	<p style="text-align: center;">112</p>

 <p style="text-align: center;">An⁻</p>	 <p style="text-align: center;">An⁻</p>
<p>113</p>	<p>114</p>
 <p style="text-align: center;">An⁻</p>	 <p style="text-align: center;">An⁻</p>
<p>115</p>	<p>116</p>
 <p style="text-align: center;">An⁻</p>	 <p style="text-align: center;">An⁻</p>
<p>117</p>	<p>118</p>
 <p style="text-align: center;">An⁻</p>	 <p style="text-align: center;">An⁻</p>
<p>119</p>	<p>120</p>
 <p style="text-align: center;">2An⁻</p>	 <p style="text-align: center;">2An⁻</p>
<p>121</p>	<p>122</p>



5 en donde An⁻ y M⁺, que pueden ser idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, representan contraiones aniónicos. Más particularmente, el contraion aniónico se selecciona entre haluros tales como cloruro, alquil sulfatos tales como metil sulfato y mesilato.

1.1.5 Sal de ácido orgánico o mineral cosméticamente aceptable de los tintes de la invención:

10 • una "sal de ácido orgánico o mineral" más particularmente se selecciona entre una sal derivada de i) ácido clorhídrico HCl, ii) HBr de ácido bromhídrico, iii) H₂SO₄ de ácido sulfúrico, iv) ácidos alquilsulfónicos: Alc-S(O)₂OH como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico; v) ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH como ácido benzenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) ácido cítrico; vii) ácido succínico; viii) ácido tartárico; ix) ácido láctico; x) ácidos alcoxisulfónicos: Alc-O-S(O)OH como ácido metoxisulfínico y ácido etoxisulfínico; xi) ácidos ariloxisulfónicos tales como ácido toluenoxisulfínico y ácido fenoxisulfínico; xii) ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) ácido acético CH₃C(O)OH; xiv) ácido triflórico CF₃SO₃H; y xv) ácido tetrafluorobórico HBF₄;

15 • un "contraion aniónico" es un anión o un grupo aniónico asociado con la carga catiónica del tinte; más particularmente, el contraion aniónico se selecciona entre: i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, incluidos alquilsulfonatos C₁-C₆: Alc-S(O)₂O⁻ como metanosulfonato o mesilato y etanosulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻ como benzenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquil sulfatos: Alc-O-S(O)O⁻ como metil sulfato y etil sulfato; x) aril sulfatos: Ar-O-S(O)O⁻ como benceno sulfonato y tolueno sulfato; xi) alcoxi sulfatos: Alc-O-S(O)₂O⁻ tal como metoxi sulfato y etoxi sulfato; xii) ariloxi sulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻; xiii) fosfato; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos tales como tetrafluoroborato.

20 Asimismo, las sales de adición que se pueden usar en el contexto de la invención se seleccionan especialmente entre sales de adición con una base cosméticamente aceptable como agentes de basificación como se define a continuación, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco acuoso aminas o alcanolaminas.

25 1.2. Composición del procedimiento para teñir

El tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida especialmente de fórmula (I) definida previamente se puede aplicar directamente a las fibras de queratina en forma de polvo o puede ser en una composición líquida.

30 La composición de tinte que es útil contiene entonces, en un medio cosméticamente aceptable, una cantidad de los tintes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida como se definió previamente, especialmente de fórmula (I) anteriormente definida, en general entre 0,001% y 30% en relación con el peso total de la composición.

Preferiblemente, la cantidad de tintes que portan un enlace de función disulfuro, tiol o tiol protegida previamente definidos, especialmente de fórmula (I), oscila entre 0,01% y 5% en peso en relación con el peso total de la composición. A modo de ejemplo, el tinte(s) está presente en una cantidad comprendida entre 0,01% y 2%.

35 Preferiblemente, la composición del procedimiento para teñir y/o aclarar de la invención está en forma líquida y contiene uno o más tintes directos catiónicos de fórmula (I) que portan una función disulfuro como se definió previamente.

Medio:

40 El medio que es adecuado para teñir, también conocido como soporte de tinte, es un medio cosmético en general formado a partir de agua o una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos.

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

1.2.1 Disolventes orgánicos:

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

10 Los disolventes están preferiblemente presentes en proporciones preferiblemente entre 1% y 40% en peso aproximadamente e incluso más preferiblemente entre 5% y 30% en peso aproximadamente en relación con el peso total de la composición de tinte.

1.2.2 Adyuvantes:

15 La composición que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de fórmula (I) previamente definida del procedimiento de la invención, puede además contener diversos adyuvantes convencionalmente utilizados en las composiciones para teñir el cabello, como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos, o mezclas de estos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos, distintos de tiol y silíceos, o mezclas de estos, espesantes minerales u orgánicos, y en particular, espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, acondicionadores, por ejemplo siliconas volátiles o no volátiles modificadas o no modificadas, agentes formadores de película, ceramidas, conservantes y opacificadores.

20 Los adyuvantes antes mencionados en general están presentes en una cantidad, para cada uno de ellos, entre 0,01% y 20% en peso en relación al peso de la composición.

25 Obviamente, el experto en la técnica tomará la precaución de seleccionar este compuesto o compuesto(s) adicionales de modo tal que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con la composición de tinte de acuerdo con la invención no se vean afectadas adversamente o no se vean afectadas adversamente en forma sustancial por la adición o adiciones contempladas.

1.2.3 Tintes adicionales:

30 La composición que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) definida anteriormente del procedimiento de la invención, puede además contener uno o más tintes directos distintos de los tintes directos de disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) de acuerdo con la invención. Estos tintes directos se seleccionan, por ejemplo, entre estos convencionalmente utilizados en la tinción directa, y entre los cuales se pueden mencionar tintes aromáticos y/o no aromáticos tales como tintes directos de nitrobenzoceno, neutros, ácidos o catiónicos, tinte directos de azo neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos naturales, tintes directos de quinona neutros, ácidos o catiónicos y en particular tintes directos de antraquinona, tintes directos de azina, triarilmetano, indoamina, metino, estirilo, porfirina, metaloporfirina, ftalocianina, cianina y metino, y tintes fluorescentes.

Entre los tintes directos naturales, se pueden mencionar lawsone, juglona, alizarin, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatin, curcumina, espinulosina, apigenidina y orceínas. También se pueden utilizar extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales y en particular emplastos o extractos a base de henna.

40 De acuerdo con la invención, el tinte(s) directo adicional utilizado de acuerdo con la invención preferiblemente representa entre aproximadamente 0,001% y 10% en peso en relación con el peso total de la composición de tinte que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, vinilo o tiol protegida especialmente de la fórmula (I) previamente definida, e incluso más preferiblemente entre 0,05% y 5% en peso aproximadamente.

45 La composición que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de fórmula (I) anteriormente definida del procedimiento de la invención, puede además contener una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores convencionalmente utilizados para teñir fibras de queratina.

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

50 Entre estos acopladores, se pueden mencionar especialmente los acopladores basados en meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, naftaleno y heterocíclicos, y sus sales de adición.

El acoplador o los acopladores en general están presentes en una cantidad entre 0,001% y 10% en peso y preferiblemente entre 0,005% y 6% en peso en relación con el peso total de la composición de tinte.

La base(s) de oxidación presente en la composición de tinte en general está presente en una cantidad entre 0,001% y 10% en peso y preferiblemente entre 0,005% y 6% en peso en relación con el peso total de la composición de tinte.

5 En general, las sales de adición de las bases de oxidación y los acopladores en el contexto de la invención se seleccionan especialmente entre las sales de adición con un ácido, como hidroclozuros, hidrobromuros, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos, y las sales de adición con una base, como hidróxidos de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, aminas o alcanolaminas.

10 De acuerdo con una realización particular, la composición del procedimiento de la invención contiene por lo menos una base de oxidación y opcionalmente por lo menos un acoplador como se definió anteriormente.

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

15 El agente oxidante químico se puede seleccionar, por ejemplo, entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metal alcalino como bromato de sodio, persales como perboratos y persulfatos, y enzimas tales como peroxidases y oxidoreductasas de dos electrones o cuatro electrones, por ejemplo uricasas, y oxidasas de cuatro electrones tales como lacasas.

Se prefiere particularmente el uso de peróxido de hidrógeno.

20 El contenido de agente oxidante es en general entre 1% y 40% en peso en relación con el peso de la composición y preferiblemente entre 1% y 20% en peso en relación con el peso de la composición.

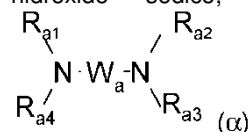
1.2.4 pH:

25 El pH de la composición que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida de acuerdo con la invención, en general oscila entre 2 y 12 aproximadamente y preferiblemente entre 3 y 11 aproximadamente. Se puede ajustar hasta el valor deseado mediante agentes de acidificación y basificación usualmente utilizados para teñir fibras de queratina, o alternativamente usando sistemas tampón estándar.

El pH de la composición preferiblemente oscila entre 6 y 9.

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

Entre los agentes de basificación, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen amoníaco acuoso, carbonatos de metal alcalino, alcanolaminas como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y también sus derivados, hidróxido sódico, hidróxido de potasio y los compuestos de fórmula (α) que siguen:



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

40 De acuerdo con una realización particular de la invención, la composición de tinte contiene agentes, incluido por lo menos monoetanolamina.

1.2.5 Formas de la composición:

45 La composición de tinte que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, puede tener diversas formas galénicas, como la forma de un líquido, una loción, una crema o un gel, o cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras de queratina. También pueden estar acondicionadas a presión en un recipiente de aerosol en presencia de un propulsor y formar una mousse.

1.3. Modo de aplicación de los tintes (I) y del vapor de agua

Un objeto de la invención es un procedimiento de tinción directa que comprende i) la aplicación a los materiales de queratina, en particular fibras de queratina como cabello oscuro, de uno o más tintes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, y ii) vapor de agua.

5 De acuerdo con una realización particular de la invención, la etapa de aplicar o tratar fibras de queratina con agua de vapor se lleva a cabo en forma extemporánea con aquella de la aplicación o el tratamiento de las fibras de queratina con uno o más tintes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) anteriormente definida.

10 De acuerdo con otra realización particular del procedimiento de la invención, el tratamiento de fibras con uno o más tintes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de fórmula (I) previamente definida, y la etapa de tratar las fibras de queratina, se llevan a cabo en dos etapas. En una primera etapa, las fibras de queratina se tratan con uno o más tintes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, y luego, tras dejar actuar por un tiempo, se aplica la etapa ii) de tratamiento con vapor de agua a las fibras de queratina sin un enjuague intermedio. En particular, el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, está en una composición de tinte previamente definida en forma líquida (punto 1.2). El tiempo para dejar actuar después de la aplicación de la composición que contiene los tintes de fórmula (I) se establece entre 5 minutos y 2 horas, y preferiblemente entre 15 minutos y 1 hora, como 30 minutos.

20 El tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) anteriormente definida, se puede aplicar directamente en forma de polvo, sin adyuvante, o en forma pulverulenta con adyuvantes sólidos, y luego, después de un tiempo opcional establecido entre 5 minutos y 2 horas, y preferiblemente entre 15 minutos y 1 hora, como 30 minutos, se aplica vapor de agua a las fibras de queratina. En una variante, el vapor de agua se aplica en forma extemporánea con el tratamiento de las fibras de queratina con uno o más tintes que contienen una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, en la forma de polvo.

25 La aplicación de uno o más tintes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, en general se lleva a cabo a temperatura ambiente. No obstante, se puede llevar a cabo a temperaturas en el intervalo de 20 a 80°C y preferiblemente de 20 a 60°C, y luego las fibras de queratina se someten a un tratamiento con vapor de agua.

Las fibras se pueden tratar con una plancha para alisar las fibras de queratina asistida con vapor de agua. Estas planchas son aquellas que se comercializan o aquellas de los profesionales.

30 De acuerdo con la invención, la expresión "vapor de agua" significa vapor de agua "seca", es decir vapor de agua a presión atmosférica, que se origina del agua en forma gaseosa hirviendo agua en forma líquida, usando un dispositivo de calentamiento, preferiblemente a una temperatura encima del punto de ebullición del agua, a una temperatura que produce vapor de agua (temperatura entre 80°C y 180°C y preferiblemente entre 85°C y 150°C). El vapor de agua de acuerdo con la invención es por lo tanto diferente del vapor de saturación del aire a presión atmosférica, que también se conoce como higrometría del aire, o humedad del aire.

35 La temperatura del vapor de agua es por lo tanto preferiblemente mayor que el punto de ebullición del agua líquida (100°C a presión atmosférica). Por consiguiente, está constituida, a presión atmosférica, exclusivamente por agua gaseosa; es un vapor seco (véase, por ejemplo: http://fr.wikipedia.org/wiki/Vapeur_d'eau).

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

De acuerdo con otra realización de la invención, durante la etapa ii), se aplica una mezcla de agua líquida/vapor de agua a las fibras de queratina. Esta última mezcla constituye una niebla. Dicha mezcla puede además contener por lo menos un gas más como oxígeno o nitrógeno, mezclas de gases como aire u otros compuestos susceptibles de vaporización.

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

50 Preferiblemente, la mezcla de agua líquida/vapor de agua se dispone en contacto con la fibra por un periodo que oscila entre 1 segundo y 1 hora, y más preferiblemente entre 5 minutos y 15 minutos. Obviamente, la aplicación de dicha mezcla se puede repetir varias veces en la misma fibra, en donde cada operación tiene lugar por un periodo como el precedentemente indicado.

La producción de la mezcla de agua líquida/vapor de agua utilizada de acuerdo con la invención puede tener lugar usando cualquier aparato conocido *per se* que esté destinado a este propósito. No obstante, de acuerdo con la presente invención, se prefiere el uso de un aparato que comprenda por lo menos un generador de vapor de agua directamente conectado a un vaporizador que difunda la mezcla de agua líquida/vapor de agua hacia las fibras de

queratina, en particular cabello humano. Como tipos de aparatos, se usará más particularmente la máquina comercializada con el nombre Micromist® por la empresa Takara Belmont.

5 Otro método consiste en disponer las fibras de queratina tratadas de antemano con por lo menos un tinte que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) de acuerdo con la etapa i) previamente definida, en una fuente de vapor de agua tal como una pava, un recipiente con agua hirviendo o una plancha de vapor, por ejemplo las planchas comercializadas como Joico K-Pak ReconstRx Vapor Iron y Babiliss Pro230 steam.

El tiempo de tratamiento de las fibras de queratina con el vapor de agua oscila entre 5 minutos y 2 horas, y preferiblemente entre 15 minutos y 1 hora, tal como 30 minutos.

10 Según otro procedimiento para teñir fibras de queratina, la composición que comprende por lo menos un tinte que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de fórmula (I) previamente definida es una composición acuosa, en donde esta composición se aplica al cabello seguida por la aplicación de una plancha alisadora que genera vapor de agua *in situ*.

15 De acuerdo con una variante del procedimiento para teñir fibras de queratina, la composición que comprende por lo menos un tinte que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de fórmula (I) previamente definida, se aplica al cabello húmedo o humectado seguida de la aplicación de una plancha alisadora que también genera vapor de agua *in situ*.

20 De acuerdo con una realización del procedimiento de la invención que usa uno o más tintes que portan una función tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, los tintes no se protegen de antemano. Después de dejar actuar durante un tiempo en las fibras de queratina como se definió anteriormente, preferentemente durante 30 minutos, las fibras se tratan con vapor de agua, preferiblemente durante 30 minutos.

Preferencialmente, el procedimiento para teñir fibras de queratina no usa un agente reductor.

25 Un tratamiento con un agente oxidante químico puede opcionalmente combinarse como post-tratamiento. Se puede emplear cualquier tipo de agente oxidante que sea convencional en el campo, como se describió anteriormente. Por consiguiente, se puede seleccionar entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metal alcalino persales tales como perboratos y persulfatos, y también enzimas, entre las cuales se pueden mencionar las peroxidases, oxidorreductasas de 2 electrones como uricasas y oxigenasas de 4 electrones como lacasas. El uso de peróxido de hidrógeno se prefiere particularmente. La duración del post-tratamiento opcional con un agente oxidante oscila entre 1 segundo y 40 minutos, y preferiblemente entre 1 y 10 minutos.

30 Preferiblemente, el agente(s) oxidante químico, cuando está presente en el procedimiento para teñir de la invención, está en concentraciones muy leves, es decir, inferiores o iguales a 5% en peso y preferiblemente 1% en peso en relación con el peso total de la mezcla que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, y el agente(s) oxidante químico. Según una realización particular de la invención, el proceso de tinción no implica ningún agente oxidante químico.

La aplicación de la composición se puede llevar a cabo en cabello seco o se puede humedecer primero el cabello.

35 Según una realización particular del procedimiento de secado, se busca aclarar fibras de queratina oscuras, especialmente con una profundidad de tono inferior o igual a 6 y preferiblemente inferior o igual a 4. Para ello, el procedimiento para tinción y aclarado óptico de fibras de queratina oscuras emplea i) uno o más tintes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, que portan un cromóforo fluorescente **A** y/o **A'** como se definió anteriormente; la etapa de tratamiento con vapor de agua ii) que se realiza o bien simultáneamente o en una etapa subsiguiente después de dejar actuar un tiempo entre la etapa i) y la etapa ii) como se mencionó previamente.

40 Preferiblemente, el agente(s) oxidante químico, cuando está presente en el procedimiento de aclarado de acuerdo con la invención, está en concentraciones leves, es decir, inferiores o iguales a 5% en peso y preferiblemente 1% en peso en relación al peso total de la mezcla que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, y el agente(s) oxidante químico. De acuerdo con una realización particular de la invención, el procedimiento para teñir no implica ningún agente de oxidación químico.

En particular, el procedimiento para teñir y/o aclarar de la invención que usa i) el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida, especialmente de la fórmula (I) previamente definida, y ii) vapor de agua bajo las condiciones presentadas previamente, se realiza sin el uso de un agente reductor.

50 Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención, sin limitar su naturaleza.

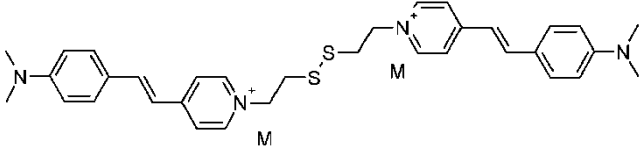
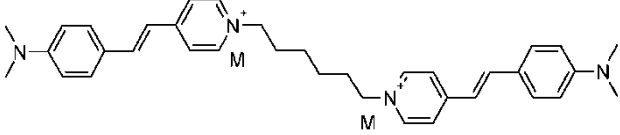
Los tintes directos de tiol, tiol protegido o disulfuro de fórmula (I) que son útiles en la presente invención son compuestos conocidos y se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la técnica,

especialmente a partir de los métodos descritos en las solicitudes de patentes EP 1 647 580, EP 2 004 759, WO 2007/110 541, WO 2007/110 540, WO 2007/110 539, WO 2007/110 538, WO 2007/110 537, WO 2007/110 536, WO 2007/110 535, WO 2007/110 534, WO 2007/110 533, WO 2007/110 532, WO 2007/110 531, EP 2 070 988 y WO 2009/040 354.

5 Ejemplos de tinción

Ejemplo 1 – procedimiento de tinción

Las pruebas comparativas de tinción de fibras de queratina se efectuaron con los siguientes dos tintes:

Tintes	Estructura de los tintes
Tinte 1 (tinte de disulfuro de la invención)	
Tinte 2 (tinte distinto de sulfuro: comparativo)	
M que representa un contraion de mesilato/Br	

Protocolo 1: Aplicación de los tintes sin un tratamiento reductor

10 Las composiciones de tintes se prepararon con los contenidos de los ingredientes que se exponen en la siguiente tabla:

Ingredientes	Composición inventiva 1	Composición comparativa 2
Hidroxietilcelulosa Natrosol 250MR	0,72 g	0,72 g
C8/C10 (50/50) Alquil hidroxietilcelulosa CG 110	5 g	5 g
Alcohol bencílico	4 g	4 g
Polietilenglicol 400	4 g	4 g
Tinte 1	0,5 g	-
Tinte 2	-	0,5 g
Mesilato sódico	122 mg	122 mg
Agua	cs 100 g	cs 100 g

5 La composición 1 o 2 se aplica al cabello oscuro con una profundidad de tono de 4 a una tasa de 5 g de composición por 1 g de cabello, a temperatura ambiente durante 30 minutos. Los mechones luego se escurren, se lavan con champú y se secan con un secador de pie durante 30 minutos.

Protocolo 2: Aplicación de los tintes con un tratamiento reductor

Las composiciones de tinte se prepararon con los contenidos de ingredientes que se exponen en la tabla siguiente:

Ingredientes	Composición 3	Composición 4 comparativa
Hidroxietilcelulosa Natrosol 250MR	0,72 g	0,72 g
C8/C10 (50/50) Alquil hidroxietilcelulosa CG 110	5 g	5 g
Alcohol bencílico	4 g	4 g
Polietilenglicol 400	4 g	4 g
Tinte 1	0,5 g	-
Tinte 2	-	0,5 g
Mesilato sódico	122 mg	122 mg
L'Oréal Dulcia Vital 2-force1® (ácido tioglicólico al 9%)	5 g	5 g
Agua	cs 100g	cs 100 g

10 La composición 3 o 4 se prepara y se aplica inmediatamente al cabello oscuro con una profundidad de tono de 4 a una tasa de 5 g de fórmula por 1 g de cabello, a temperatura ambiente durante 30 minutos. Los mechones se enjuagan con agua, se escurren y luego se embeben durante 5 minutos en una disolución de peróxido de hidrógeno (10 vol). Los mechones luego se lavan con champú y se secan en un secador de pie durante 30 minutos.

Tratamiento con vapor de agua

Los mechones se mantienen 5 cm encima de un baño de agua hirviendo durante 30 minutos. Los mechones luego se escurren, se lavan con champú y se secan con un secador de pie durante 30 minutos.

Este tratamiento simula un tratamiento con una plancha de vapor del tipo Babiliss Lisseur Vapeur Pro 230 Steam®.

5 *Protocolo de aplicación de champú*

El mechón se toma con la mano, que contiene 0,4 g (/g de mechón) de champú "Ultra doux" [Ultra suave] y el mechón se pasa entre los dedos diez veces para estimular la aplicación del champú. El mechón luego se enjuaga con agua durante 15 segundos. Se repite la aplicación de champú y se seca durante 30 minutos en un secador de pie entre dos lavados de champú.

10 *Medición de la visibilidad de la coloración y de la permanencia de la visibilidad*

Después de secar, se mide la reflectancia de los mechones usando un espectrocolorímetro Minolta CM2600d (componentes especulares incluidos, ángulo 10°, iluminador D65) con una luz visible en el rango de longitud de onda de 400 a 700 nm.

15 Cuando más alto sea el valor de la reflectancia a una longitud de onda determinada, más visible será el color en el cabello. En contraste, una reducción en la medición de reflectancia indica una reducción en la visibilidad de la coloración del cabello.

Resultados: véanse las fig. 1 a 5, pág. 1/3 a 3/3.

Observaciones visuales

20 Durante la tinción y la aplicación del champú mediante el protocolo 2 que usa un tratamiento reductor, se observa un olor desagradable.

➤ Los mechones tratados con los tintes que no se injertan en el cabello no tienen ningún efecto de aclarado apreciable ni ninguna coloración visible apreciable.

25 ➤ Se observan un efecto de aclarado apreciable y una coloración visible cuando los tintes se injertan en el cabello de acuerdo con la invención; con el Ejemplo 5 (protocolo 2/tinte 1 – sin tratamiento de vapor de agua) nuestro ejemplo comparativo, y también para el Ejemplo 4 (protocolo 1/tinte 1 – con tratamiento de vapor de agua) de acuerdo con la invención. El color observado y el efecto de aclarado permanecen visibles y prácticamente inalterados en el cabello con una profundidad de tono de 4 después de lavar con champú cinco veces.

30 Por lo tanto, el procedimiento de la invención hace posible obtener aclaramiento y permanencia que son similares o incluso mejores que aquellos obtenidos cuando se usa un pretratamiento reductor, pero sin tener que experimentar la presencia de un olor desagradable asociado con el tratamiento de las fibras. Además, el procedimiento no requiere una etapa de fijación, es decir, el uso de una etapa adicional que emplea un agente oxidante químico.

Resultados de reflectancia

Estas observaciones corroboran los resultados de reflectancia:

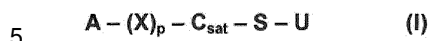
35 Concretamente, la reflectancia de un mechón de cabello tratado con una composición que contiene un tinte reactivo de disulfuro de acuerdo con los protocolos de tinción que permiten injertar en el cabello es mejor que aquella del cabello no tratado o del cabello tratado con un tinte no injertado en el cabello. Los mechones tratados mediante un protocolo para teñir que permite injertar el cabello, parecen por lo tanto más claros (Ejemplo 3 frente a Ejemplo 2, y Ejemplo 4 frente a Ejemplo 1).

40 Por ende, la coloración y el efecto de aclarado en el cabello permanecen prácticamente inalterados después de cinco lavados con champú, lo que indica una muy buena resistencia al champú. La coloración lograda con el nuevo protocolo de injerto (Ejemplo 4) es igual de resistente, o incluso más resistente, cuando se realiza en presencia de un agente reductor y un agente oxidante químico (Ejemplo 5), pero sin el olor desagradable durante la tinción y la aplicación de champú subsiguiente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para teñir fibras de queratina, que comprende las siguientes etapas *i)* y *ii)*:

i) aplicar a las fibras por lo menos un tinte directo catiónico que porta una función disulfuro, una función tiol o una función tiol protegida de fórmula (I):



sus sales con un ácido orgánico o mineral, sus isómeros ópticos o geométricos, sus tautómeros y sus solvatos, en donde en la fórmula (I):

• **U** representa un radical seleccionado entre:

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

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

• **A** y **A'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical que contiene por lo menos un cromóforo catiónico;

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

15 • **X** y **X'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ lineal o ramificada, saturada o insaturada, divalente, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o sus combinaciones que se seleccionan entre:

➤ $-\text{N}(\text{R})-$, $-\text{N}^+(\text{R})(\text{R})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$ con R, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados entre un hidrógeno y un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo o aminoalquilo;

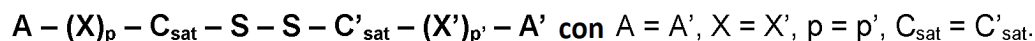
20 ➤ un radical (hetero)cíclico, aromático o no aromático, saturado o insaturado, condensado o no condensado que opcionalmente comprende uno o más heteroátomos idénticos o diferentes opcionalmente sustituidos;

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

• **C_{sat}** y **C'_{sat}**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena de alquileno $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ opcionalmente cíclica, lineal o ramificada opcionalmente sustituida; y

25 *ii)* aplicar vapor de agua que tiene una temperatura mayor que 80 °C a las fibras; en donde las etapas *i)* y *ii)* son capaces de realizarse juntas o separadas; en donde se entiende que el procedimiento no usa un agente reductor.

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



30 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en tintes que portan una función tiol o tiol protegida, es decir, en donde **U** representa el radical b) **Y**.

4. Procedimiento según la reivindicación precedente, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en tintes que portan una función tiol en donde **Y** representa un átomo de hidrógeno.

35 5. Procedimiento según la reivindicación 1 o 3, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en tintes que portan una función tiol protegida en donde **Y** representa un grupo protector de la función tiol seleccionado entre los siguientes radicales:

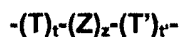
▪ alquilcarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$);

▪ alquiltiocarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$);

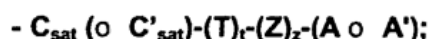
▪ alcoxicarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$);

40 ▪ alcoxitiocarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$);

- alquiltio (C₁-C₄)-tiocarbonilo;
 - (di)(alquil) (C₁-C₄) aminocarbonilo;
 - (di)(alquil) (C₁-C₄) aminotiocarbonilo;
 - arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;
- 5
- ariloxicarbonilo;
 - aril-alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
 - (di)(alquil) (C₁-C₄) aminocarbonilo, por ejemplo dimetilaminocarbonilo;
 - (alquil) (C₁-C₄) arilaminocarbonilo;
 - carboxilo;
- 10
- SO₃⁻; M⁺ en donde M⁺ representa un metal alcalino tal como sodio o potasio, o alternativamente un contraion del crómoforo catiónico A y M⁺ está ausente;
 - arilo opcionalmente sustituido;
 - heteroarilo opcionalmente sustituido;
 - heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, opcionalmente catiónico;
- 15
- -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f; An^{m-} en donde R^c, R^d, R^e y R^f, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), y An^{m-} representa un contraion aniónico;
 - -C(NR^cR^d)=NR^e; con R^c, R^d y R^e previamente definidos;
 - (di)aril-alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido;
 - (di)heteroaril-alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido;
- 20
- CR¹R²R³ en donde R¹, R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:
 - alquilo (C₁-C₄);
 - alcoxi (C₁-C₄);
 - arilo opcionalmente sustituido;
- 25
- heteroarilo opcionalmente sustituido;
 - P(Z¹)R¹R²R³ en donde R¹ y R², que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, alcoxi (C₁-C₄) o alquilo, en donde R³ representa un grupo hidroxilo o alcoxi (C₁-C₄), y Z¹ representa un átomo de oxígeno o azufre;
 - un anillo estéricamente impedido; y
- 30
- alcoxialquilo opcionalmente sustituido.
6. Procedimiento para teñir según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en tintes en donde C_{sat} y C'_{sat}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena - (CH₂)_k- en donde k es un número entero entre 1 y 8 inclusive.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en tintes que, cuando **p** y **p'** son iguales a 1, **X** y **X'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan la siguiente secuencia:



en donde dicha secuencia está enlazada en la fórmula (I) simétricamente de la siguiente manera:

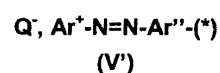
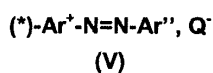
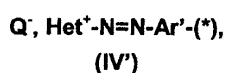
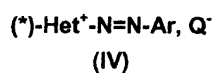
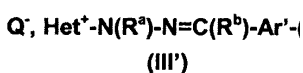
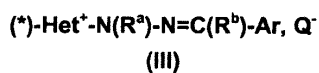
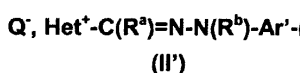
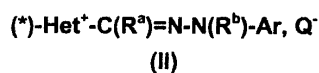


en donde:

- 5 • **T** y **T'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones que se seleccionan entre: -O-; -S-; -N(R)-; -N⁺(R)(R^o)-; -S(O)-; -S(O)₂-; -C(O)-; en donde R, R^o, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄, radical hidroxialquilo C₁-C₄ o un radical arilalquilo (C₁-C₄); y un radical catiónico o no catiónico, preferiblemente heterocicloalquilo o heteroarilo monocíclico, preferiblemente que contiene dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y preferiblemente de 5 a 7 miembros, más preferiblemente imidazolio; los índices **t** y **t'**, que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;
- 10 • **Z** representa:
 - radical -(CH₂)_m- en donde m es un número entero entre 1 y 8;
 - -(CH₂CH₂O)_q- o -(OCH₂CH₂)_q- en donde q es un número entero entre 1 y 5 inclusive;
 - un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo en donde el radical alquilo es C₁-C₄ y el radical arilo es preferiblemente C₆, opcionalmente sustituido con por lo menos un grupo SO₃M en donde M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₁₈ idénticos o diferentes, lineales o ramificados que opcionalmente portan por lo menos un hidroxilo;
- 15 • z es 0 o 1.

8. Procedimiento para teñir fibras de queratina según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula (I) comprende un cromóforo A y/o A', que pueden ser idénticos o diferentes, derivado de los siguientes tintes: acridinas; acridonas; antrapirimidinas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azos, hidrazono o hidrazonas, en particular arilhidrazonas; azometinos; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bis-isoindolinas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas; diazinas; dicetopirrolpirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiazinas; flavonoides; fluorindinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudo-indigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolinas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinos; naftalimidas; naftanilidas; naftolactamas; naftoquinonas; nitro, especialmente nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perinonas; perilenos; fenazinas; fenoxazina; fenotiazinas; ftalocianina; polienos/carotenoides; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazonas; pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolinas; quinoftalonas; escuarenos; tetrazolios; tiazinas, tioindigo; tiopironinas; triarilmetanos o xantenos.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula (I) comprende un cromóforo A y/o A', que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionado entre los cromóforos hidrazono catiónicos de las fórmulas (II) y (III'), los cromóforos catiónicos azo (IV) y (IV') y los cromóforos catiónicos diazo (V) que siguen:

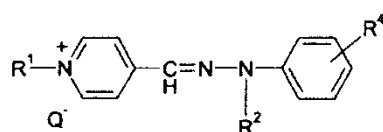


en donde en las fórmulas (II) a (V'):

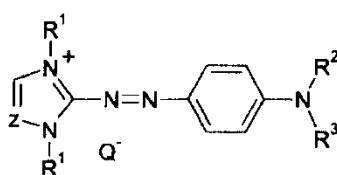
- **Het⁺** representa un radical heteroarilo catiónico;
- **Ar⁺** representa un radical arilo que porta una carga catiónica exocíclica;
- **Ar** representa un grupo arilo opcionalmente sustituido;

- **Ar'** es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido;
 - **Ar''** es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido;
 - **R^a** y **R^b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido alquilo (C₁-C₈);
- 5 o alternativamente el sustituyente **R^a** con un sustituyente de **Het⁺** y/o **R^b** con un sustituyente de **Ar** forman, junto con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo;
- **Q⁻** representa un contraion aniónico orgánico o mineral;
 - (*) representa la parte del cromóforo enlazada al resto de la molécula de fórmula (I).

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula (I) comprende un cromóforo **A** y/o **A'**, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionado entre los siguientes cromóforos:



(II-1)

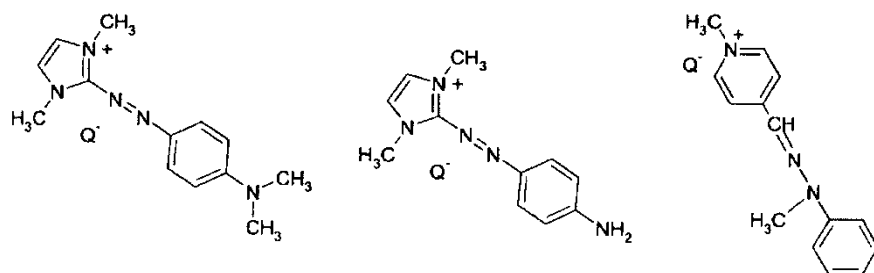


(IV-1)

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

- **R¹** representa un grupo alquilo (C₁-C₄);
- 15 - **R²** y **R³**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);
- **R⁴** representa un átomo de hidrógeno o un grupo donante de electrones;
- **Z** representa un grupo CH o un átomo de nitrógeno;
- **Q⁻** es como se definió previamente;

20 en donde se entiende que el cromóforo (II-1) o (IV-1) está enlazado al resto de la molécula de fórmula (I) por **R²**, **R¹** o **R⁴** en cuyo caso uno de los átomos de hidrógeno de **R²**, **R¹** o **R⁴** está sustituido con **X** o **X'** si p = 1 o p'=1 o alternativamente con **C_{sat}** o **C_{sat}'** si p = 0 o p'=0; en particular, los cromóforos (II-1) y (IV-1) derivan de los siguientes tintes:

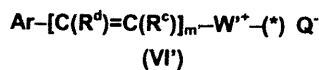
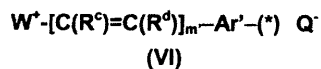


25 en donde **Q⁻** representa un contraion aniónico.

11. Procedimiento para teñir y aclarar fibras de queratina oscuras con una profundidad de tono inferior o igual a 6 y particularmente inferior o igual a 4, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el tinte(s) de fórmula (I) comprende un cromóforo **A** y/o **A'**, que pueden ser idénticos o diferentes, que es fluorescente; en donde dicho cromóforo se selecciona particularmente entre aquellos derivados de los siguientes tintes: acridinas, acridonas, benzantronas, bencimidazoles, bencimidazonas, bencindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, cumarinas, difluoro{2-[(2H-pirrol-2-ilideno-kN)metil]-1H-pirrolato-kN}boros dicetopirrolopirroles, fluorindinas, (poli)metinos, naftalimidias, naftanilidas, naftilaminas, oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perinonas, perilenos, polienos/carotenoides, escuarenos, estilbenos y xantenos.

12. Procedimiento según la reivindicación precedente, en donde el tinte(s) de fórmula (I) comprende un cromóforo catiónico **A** y/o **A'** que contiene por lo menos un radical amonio cuaternario seleccionado entre:

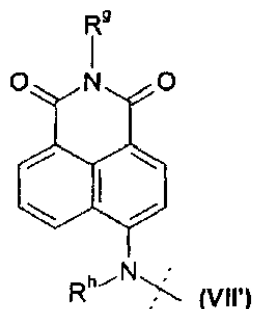
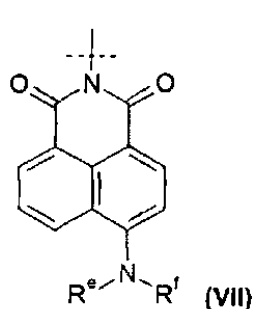
a) los radicales polimetino de las siguientes fórmulas (VI) y (VI'):



en donde en las fórmulas (VI) y (VI'):

- W^+ representa un grupo heterocíclico o heteroarilo catiónico;
- 5 • W^{*+} representa un radical heterocíclico o heteroarilo divalente como se define para W^+ ;
- Ar representa un grupo arilo opcionalmente sustituido;
- Ar^* es un radical arilo divalente como se define para Ar ;
- m representa un número entero entre 1 y 4 inclusive;
- R^c , R^d , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) opcionalmente sustituido, o alternativamente R^c contiguo con W^+ o W^{*+} y/o R^d contiguo con Ar o Ar^* forman, con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo;
- 10 • Q^- es un contraion aniónico;
- (*) representa la parte del cromóforo enlazada al resto de la fórmula (I); y

b) los radicales naftalimidilo de fórmula (VII) o (VII') que siguen:



15 en donde

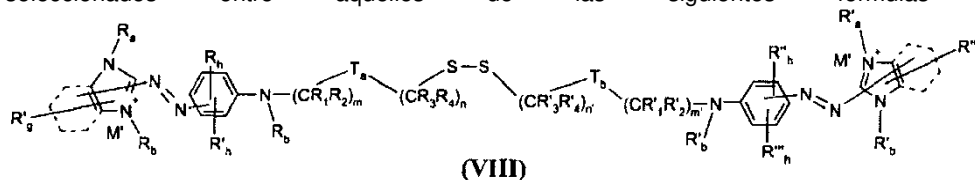


representa el enlace con el grupo X o X', C^{sat} o C'^{sat}

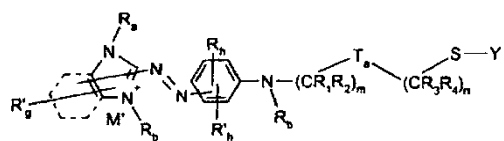
en donde en las fórmulas (VII) y (VII'):

- 20 R^e , R^f , R^g y R^h , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo di-alquilamino ($\text{C}_1\text{-C}_6$) o tri-alquilamonio ($\text{C}_1\text{-C}_6$).

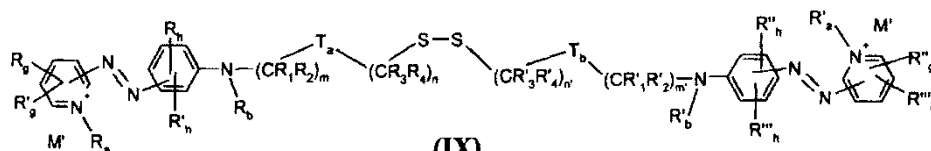
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en tintes de disulfuro seleccionados entre aquellos de las fórmulas (VIII) a (XIV) y tintes tiol o tiol protegido seleccionados entre aquellos de las siguientes fórmulas (VIII') a (XIV'):



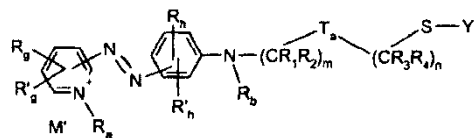
25



(VIII)

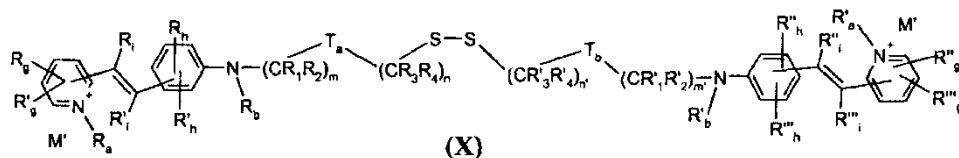


(IX)

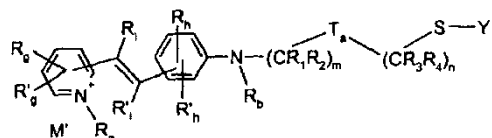


(IX')

5

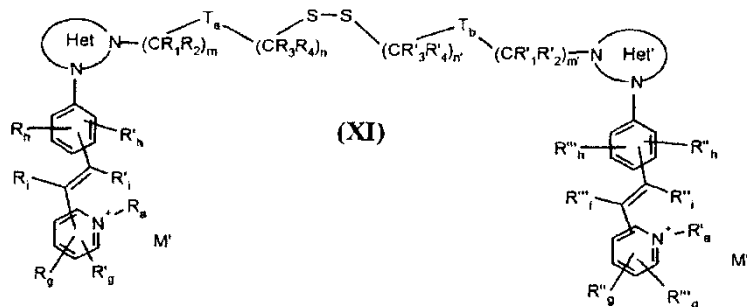


(X)

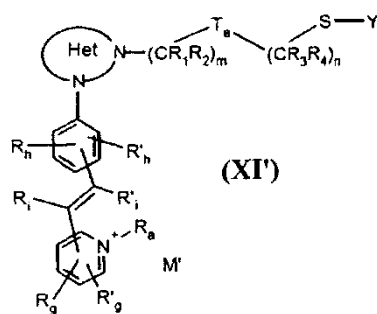


(X')

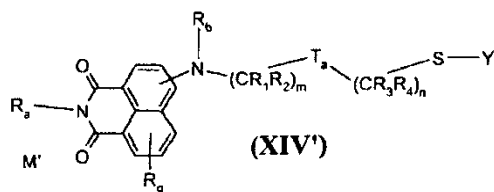
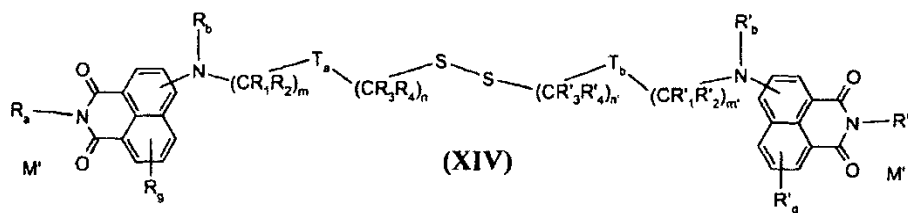
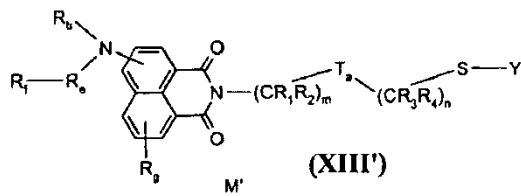
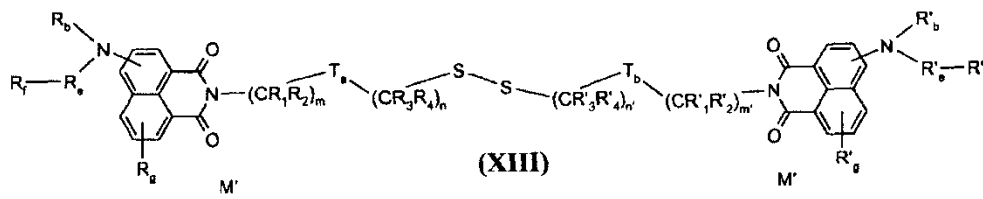
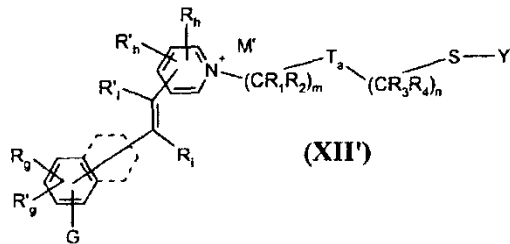
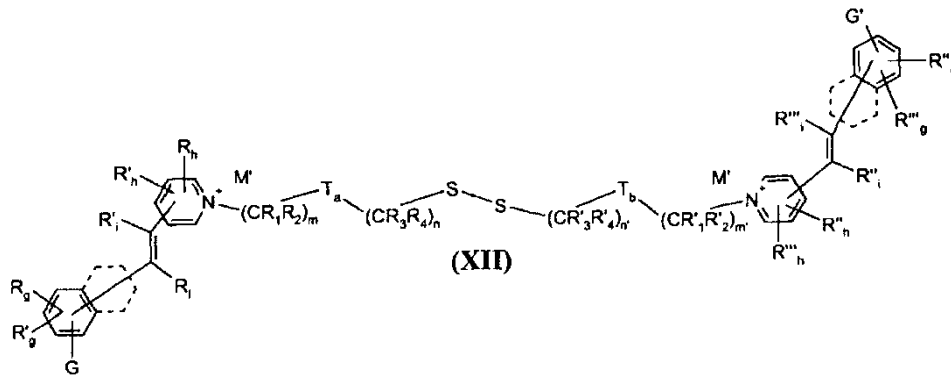
10



(XI)



(XI')



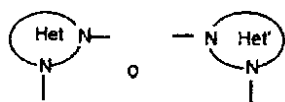
en donde en las fórmulas (VIII) a (XIV) y (VIII') a (XIV'):

• **G** y **G'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo $-NR_cR_d$, $-NR'_cR'_d$ o alcoxi C_1-C_6 opcionalmente sustituido; en particular, **G** y **G'** representan un grupo $-NR_cR_d$ o $-NR'_cR'_d$, respectivamente;

• **R_a** y **R'_a**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo aril-alquilo (C_1-C_4) o un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido con un hidroxilo o amino, alquilamino C_1-C_4 o dialquilamino C_1-C_4 , en donde dichos radicales alquilo posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno que los porta, un heterociclo de 5 a 7 miembros,

que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno; preferiblemente, R_a y R'_a representan un grupo alquilo C_1-C_3 opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo, o un grupo bencilo;

- 5 • R_b y R'_b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo (C_1-C_4) o un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido; preferiblemente, R_b y R'_b representan un átomo de hidrógeno o un grupo bencilo o alquilo C_1-C_3 ;
- R_c , R'_c , R_d y R'_d , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo (aril)alquilo (C_1-C_4) o alcoxi C_1-C_6 o un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido;
- o alternativamente dos radicales adyacentes R_c y R_d , R'_c y R'_d , portados por el mismo átomo de nitrógeno, juntos forman un grupo heterocíclico o heteroarilo;
- 10 • R_e y R'_e , que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada de alquilenilo C_1-C_6 lineal o ramificada, divalente, opcionalmente insaturada;
- R_f y R'_f , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo di-alquilamino (C_1-C_4), $(R'')(R''')N-$ o un grupo amonio cuaternario $(R'')(R''')(R''''N)^+$ - en donde R'' , R''' y R'''' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 o alternativamente $(R'')(R''')(R''''N)^+$ - representa un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido;
- 15 • R_g , R'_g , R''_g , R'''_g , R_h , R'_h , R''_h y R'''_h , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino C_1-C_4 , dialquilamino C_1-C_4 , ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi (C_2-C_4), alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamóilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo C_1-C_{16} opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado entre alcoxi C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino C_1-C_4 y dialquilamino C_1-C_4 o alternativamente dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno;
- 20 • o alternativamente dos grupos R_g y R'_g ; R''_g y R'''_g ; R_h , y R'_h ; R''_h y R'''_h portados por dos átomos de carbono adyacentes juntos forman un anillo benzo o indeno, un heterocicloalquilo condensado o un grupo heteroarilo condensado, en donde el anillo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo está opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino C_1-C_4 , dialquilamino C_1-C_4 , nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi (C_2-C_4), alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamóilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo C_1-C_{16} opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado entre alcoxi C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino C_1-C_4 , dialquilamino C_1-C_4 o alternativamente dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno;
- 25 • o alternativamente dos grupos R_i y R'_i ; R''_i y R'''_i ; R'_i y R'_h ; y/o R''_i y R''_h juntos forman un (hetero)cicloalquilo condensado;
- 30 • o alternativamente cuando G representa $-NR_cR_d$ y G' representa $-NR'_cR'_d$, dos grupos R_c y R'_c ; R'_c y R''_c ; R_d y R'_d ; R'_d y R''_d juntos forman un heteroarilo o heterociclo saturado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C_1-C_6), preferiblemente un heterociclo de 5 a 7 miembros que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados entre nitrógeno y oxígeno;
- 35 • R_i , R'_i , R''_i y R'''_i , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ;
- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 y R'_4 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino C_1-C_4 o dialquilamino C_1-C_4 , en donde dichos radicales alquilo posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno que los porta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno;
- 40 • T_a y T_b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) o bien un enlace σ covalente, ii) o uno o más radicales o combinaciones de estos seleccionadas entre $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$, $-CO-$, en donde R, R^o , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 ; o un aril-alquilo (C_1-C_4), iii) o un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico;
- 45



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



5 representa un grupo arilo o heteroarilo condensado al anillo imidazolio o fenilo; o alternativamente está ausente del anillo imidazolio o fenilo;

• m , m' , n y n' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 6 inclusive en donde $m+n$ y $m'+n'$ representan un número entero entre 1 y 10 inclusive;

• Y es como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 6; en particular, Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo protector seleccionado entre:

10 ➤ alquilcarbonilo (C_1-C_4);

➤ arilcarbonilo;

➤ alcoxicarbonilo (C_1-C_4);

➤ ariloxicarbonilo;

➤ aril-alcoxicarbonilo (C_1-C_4);

15 ➤ (di)(alquil) aminocarbonilo (C_1-C_4);

➤ (alquil) arilaminocarbonilo (C_1-C_4);

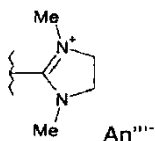
➤ arilo opcionalmente sustituido;

➤ un heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros;

➤ un heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros;

20 ➤ un heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros;

➤ heterociclo catiónico que tiene la siguiente fórmula:



➤ $-C(NH_2)=N^+H_2$; An''' ; en donde An''' es un contraion aniónico;

➤ $-C(NH_2)=NH$;

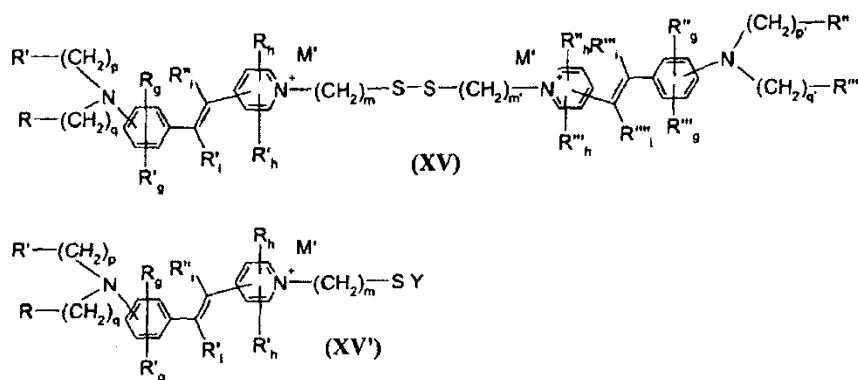
25 ➤ SO_3^- , M^+ en donde M^+ representa un metal; y

• M' representa un contraion aniónico.

14. Procedimiento para teñir y aclarar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, 13 y 14, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en tintes fluorescentes seleccionados entre:

- los tintes de las fórmulas (XIII), (XIII'), (XIV) y (XIV') como se ha definido en la reivindicación precedente;

30 - los tintes de las siguientes fórmulas (XV) a (XV'):

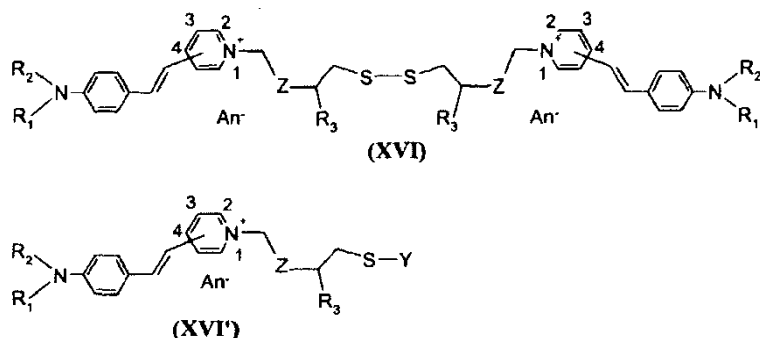


en donde en las fórmulas (XV) y (XV'):

- 5 ➤ **R** and **R'''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, un grupo amino (NR_aR_b) o un grupo amonio (N⁺R_aR_bR_c), An⁻, en donde R_a, R_b y R_c, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) y An⁻ representa un contraion aniónico;
- o alternativamente dos grupos alquilo R_a y R_b del grupo amino o amonio forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno;
- 10 ➤ **R'** y **R''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo como se define para R y R''', respectivamente;
- **R_g**, **R'_g**, **R''_g**, **R'''_g**, **R_h**, **R'_h**, **R''_h** and **R'''_h**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo amino, di-alquilamino (C₁-C₄), ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxi-alcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi (C₁-C₄), alcoxycarbonilo (C₁-C₄), alquilcarbonilamino (C₁-C₄), acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino (C₁-C₄), un radical aminosulfonilo o un radical alquilo C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado entre alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino o di-alquilamino (C₁-C₄), o alternativamente dos radicales alquilo portados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o distinto de nitrógeno;
- 20 ➤ **R'_i**, **R''_i**, **R'''_i** and **R''''_i**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);
- **m** y **m'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 10 inclusive;
- **p**, **p'**, **q** y **q'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 6 inclusive;
- **M'** representa un contraion aniónico; y
- 25 ➤ **Y** es como se ha definido en la reivindicación precedente;

en donde se entiende que cuando el compuesto de fórmula (XV) o (XV') contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que proporcionan la neutralidad eléctrica de la fórmula (XV) o (XV').

- y los tintes de las siguientes fórmulas (XVI) o (XVI'):

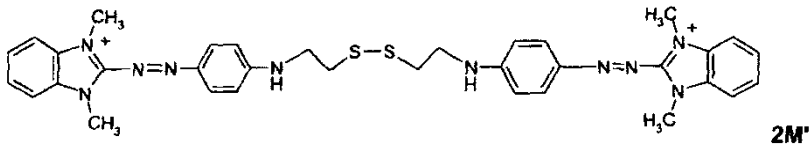
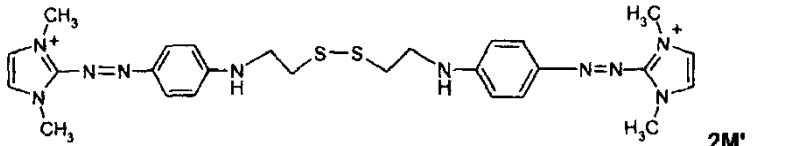
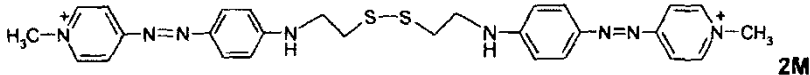
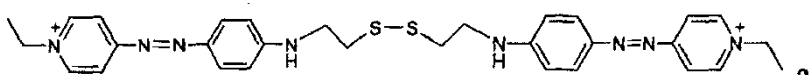
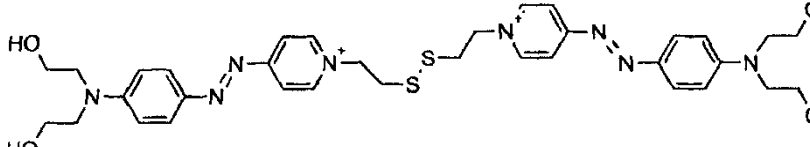


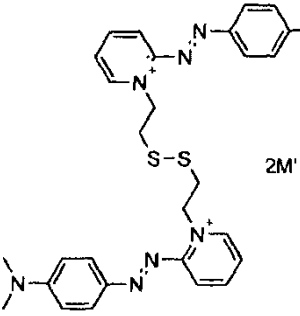
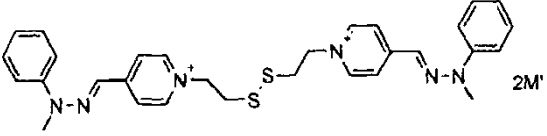
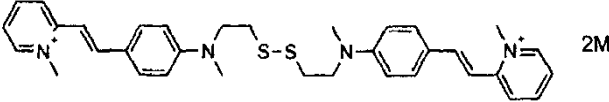
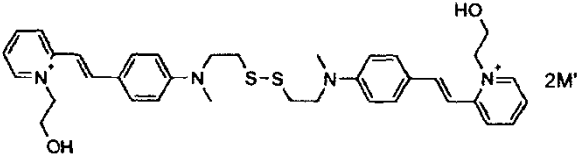
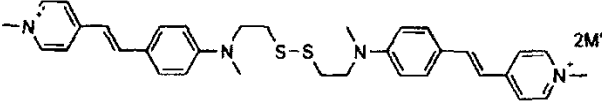
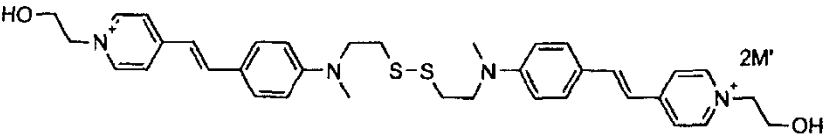
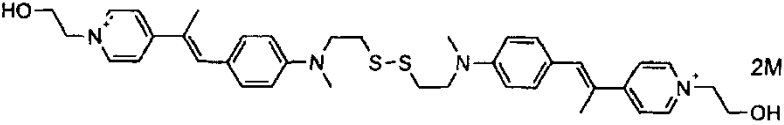
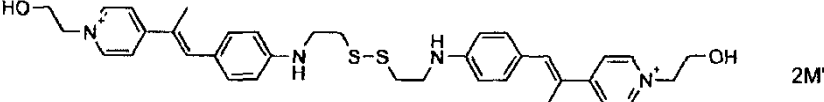
30

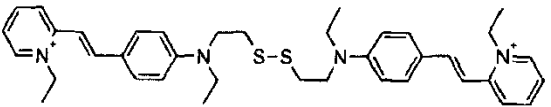
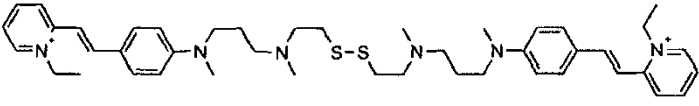
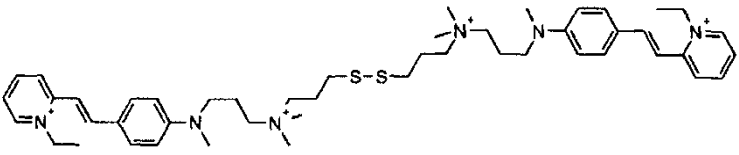
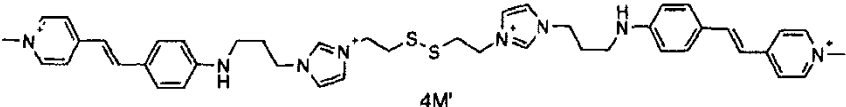
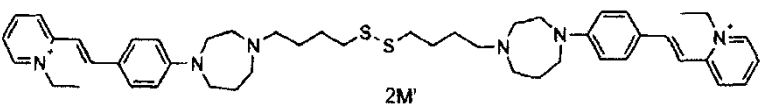
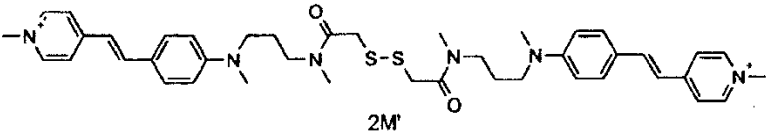
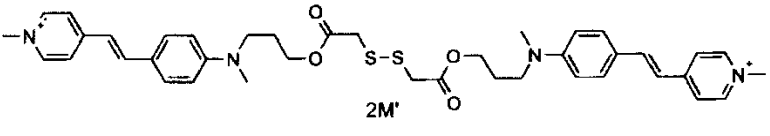
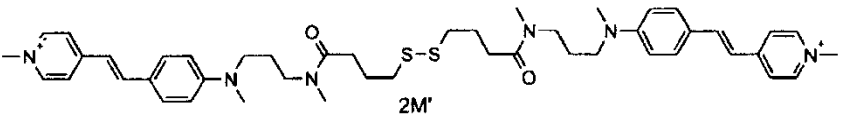
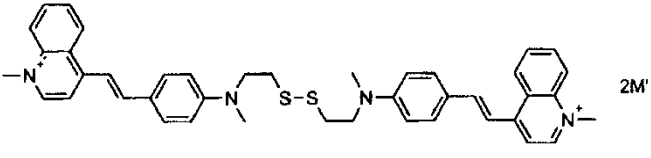
en donde en la fórmula (XVI) o (XVI'):

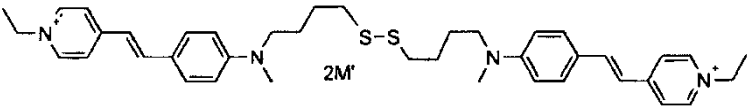
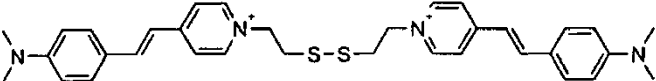
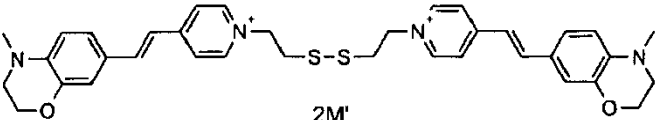
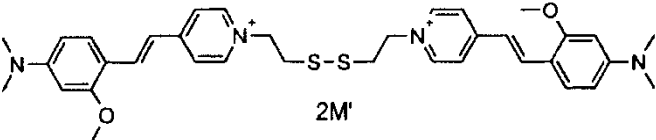
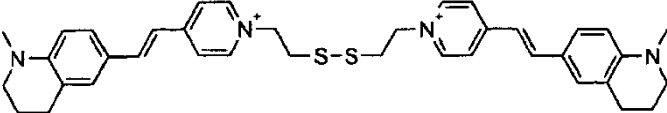
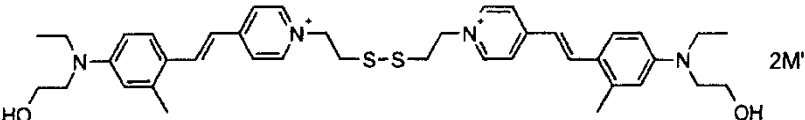
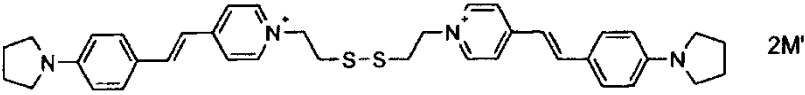
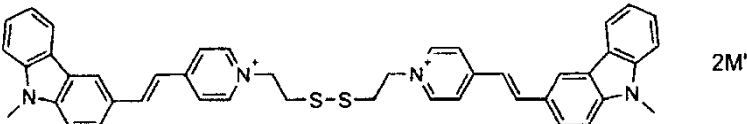
- **R₁** representa un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más grupos hidroxilo o -C(O)OR' en donde R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O' y, en el último caso, un contraion aniónico An⁻ está ausente;
- 5 • **R₂** representa un grupo alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
 - o alternativamente los grupos R₁ y R₂ forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un radical heterocíclico saturado sustituido con por lo menos un hidroxilo, (poli)hidroxi-alquilo (C₁-C₄) y/o un grupo -C(O)OR' en donde R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O' y, en el último caso, un contraion aniónico An⁻ está ausente;
- 10 • **R₃** representa un átomo de hidrógeno o un grupo -C(O)OR'' en donde R'' representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo alquilo C₁-C₆ o alternativamente R₃ representa un grupo -C(O)-O' y, en el último caso, un contraion aniónico An⁻ está ausente;
 - **Z** representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, o un grupo alquileo C₁-C₁₀ divalente interrumpido con un grupo amido -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)- tal como -(CH₂)_{n'}-C(O)-N(R)-(CH₂)_p-, -(CH₂)_{n'}-N(R)-C(O)-(CH₂)_p-, en donde n' representa un número entero entre 0 y 3 inclusive; preferiblemente, n' es igual a 0, 2, 3; p representa un número entre 0 y 4 inclusive, n'' representa un número entero entre 0 y 3 inclusive y especialmente n'=n''=p=0 y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;
- 15 • **An⁻** representa un contraion aniónico;
- **Y** es como se ha definido en la reivindicación precedente; en donde se entiende que cuando el compuesto de fórmula (XVI) o (XVI') contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que proporcionan la neutralidad eléctrica de la fórmula (XVI) o (XVI').

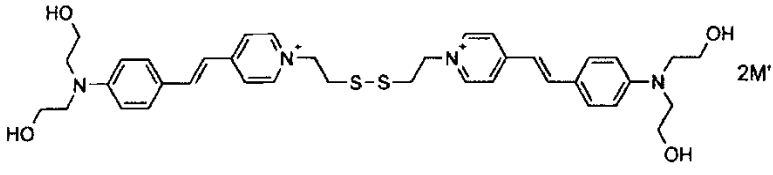
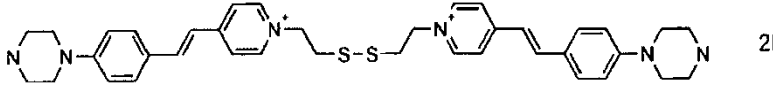
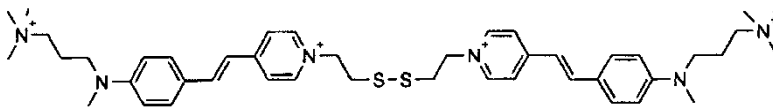
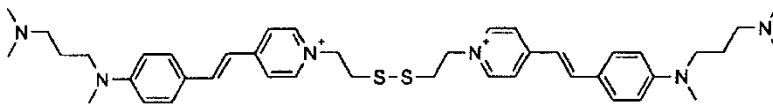
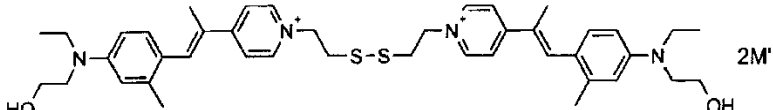
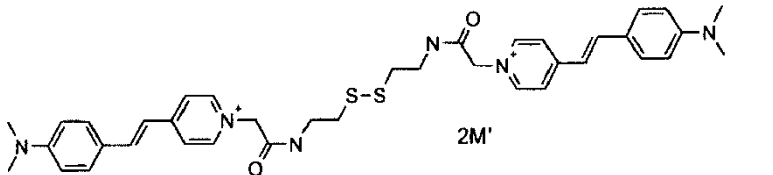
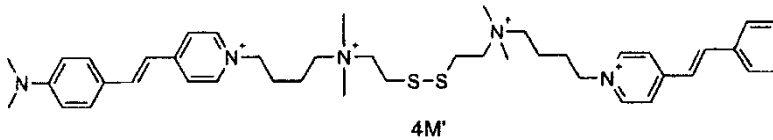
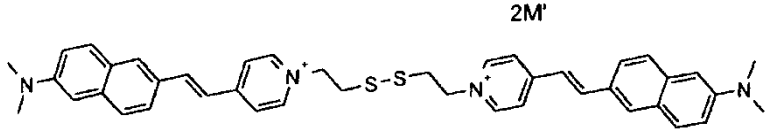
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en aquellos que tienen las siguientes estructuras químicas:

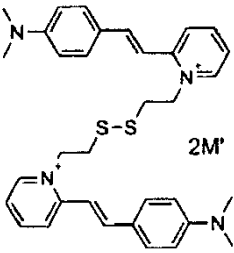
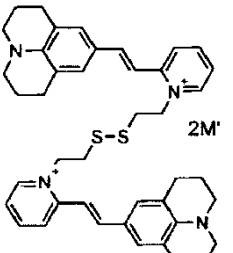
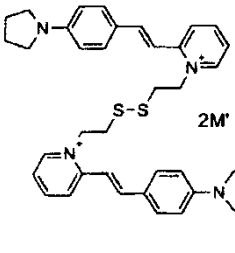
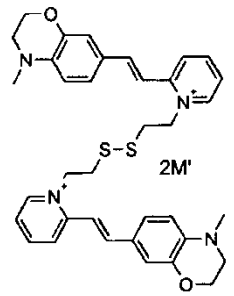
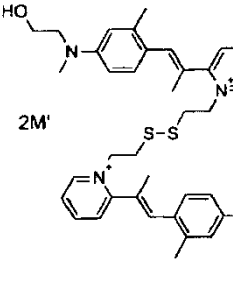
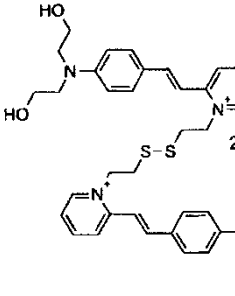
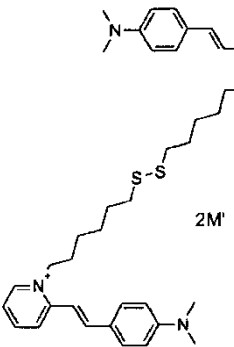
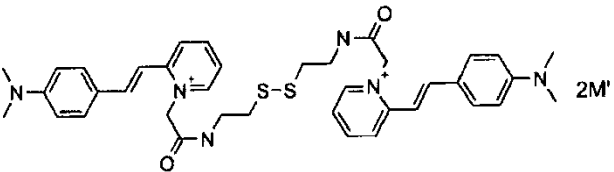
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>1</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>2</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>3</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>4</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>5</u>

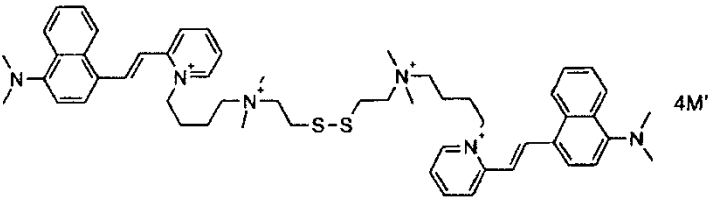
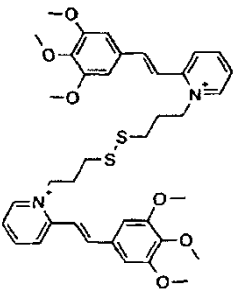
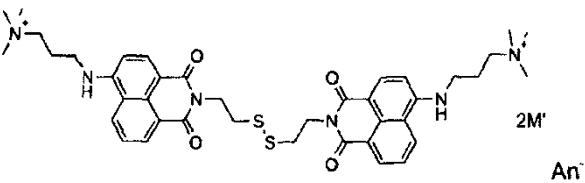
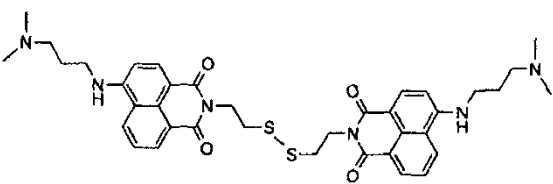
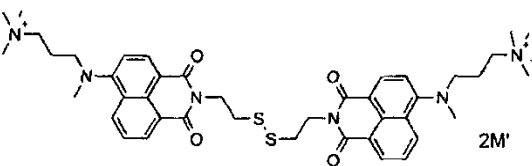
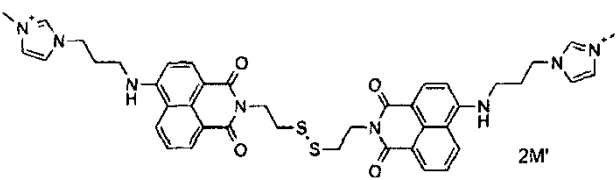
 <p>2M'</p>	<p><u>6</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>7</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>8</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>9</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>10</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>11</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>12</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>13</u></p>

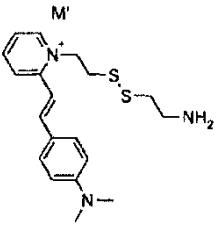
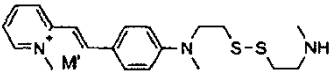
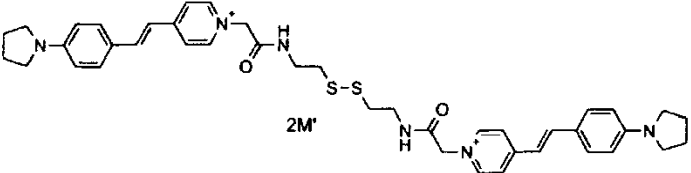
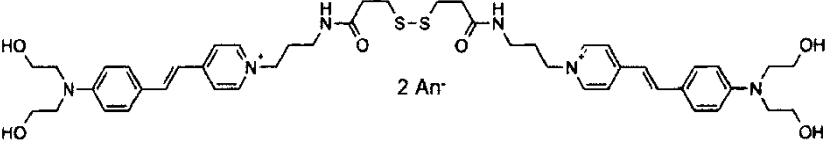
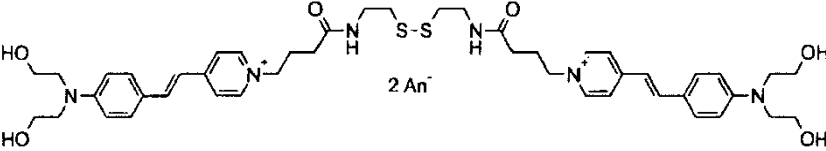
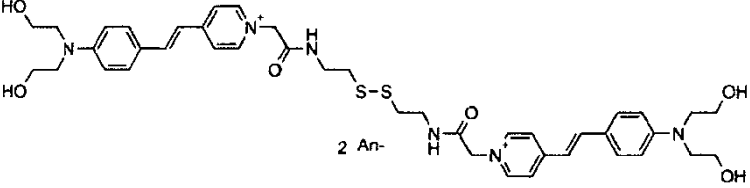
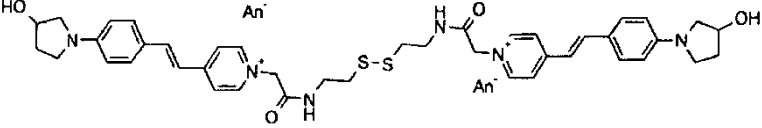
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>14</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>15</u>
 <p style="text-align: center;">4M'</p>	<u>16</u>
 <p style="text-align: center;">4M'</p>	<u>17</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>18</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>19</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>20</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>21</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>22</u>

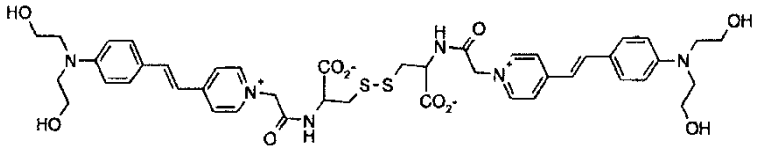
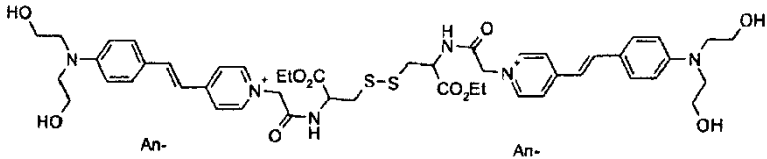
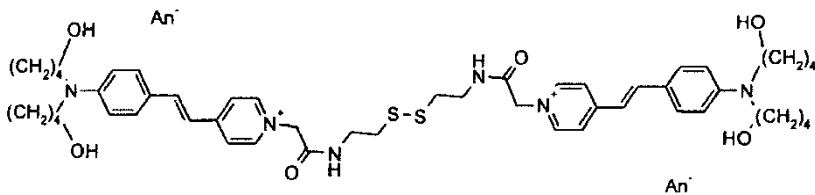
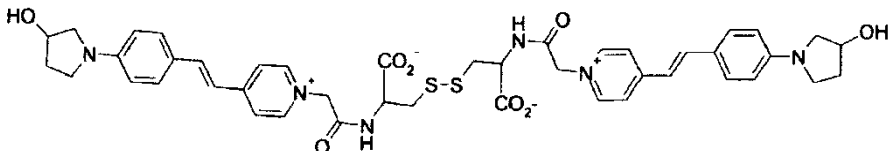
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>23</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>24</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>25</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>26</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>27</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>28</u>
 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

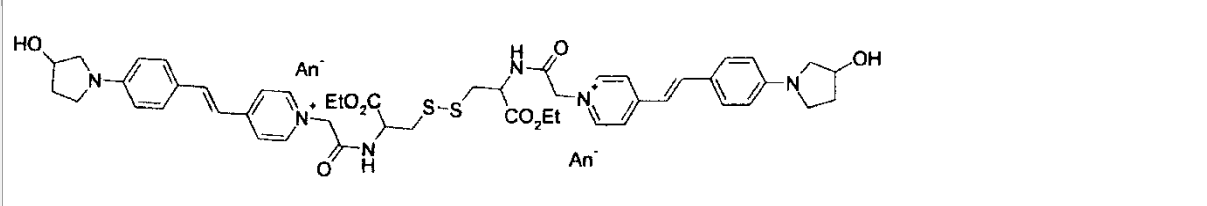
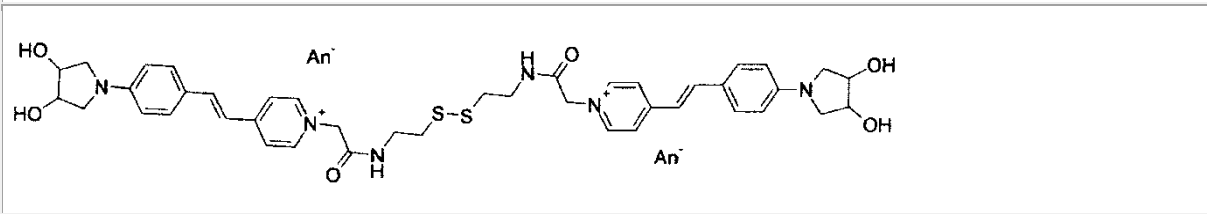
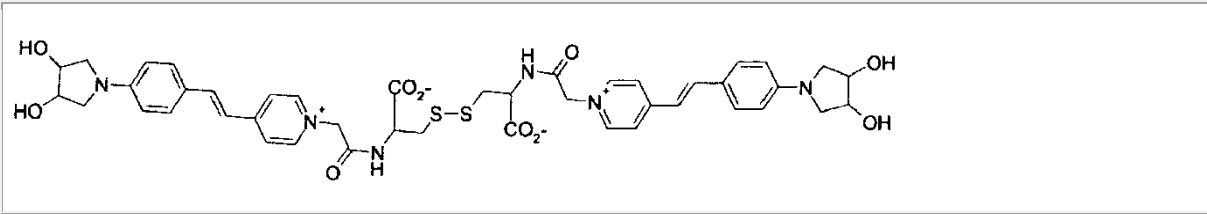
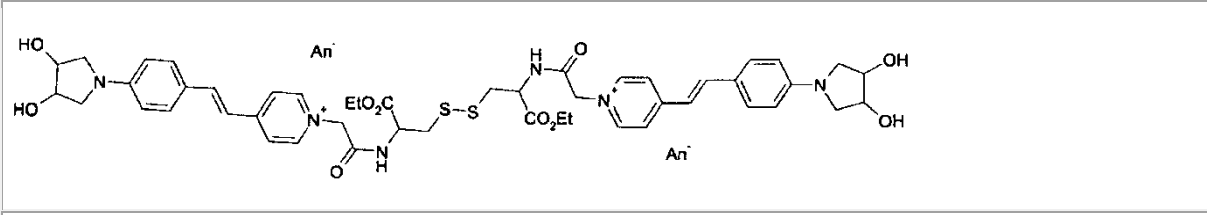
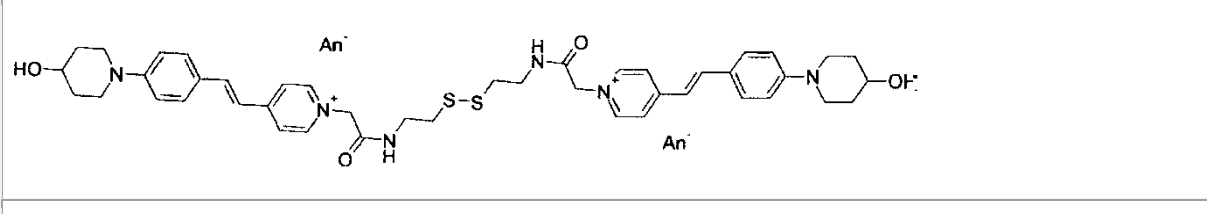

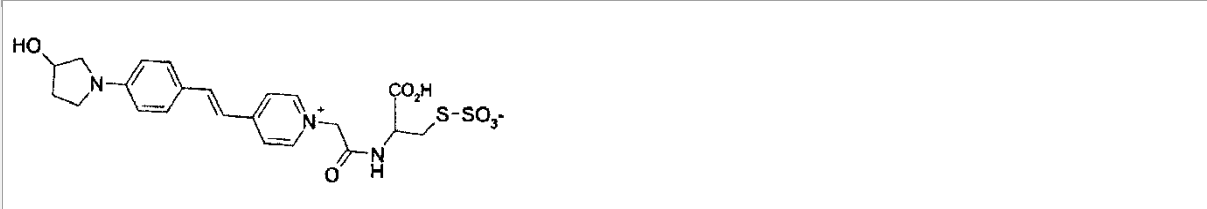
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	31
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	32
 <p style="text-align: right;">4M'</p>	33
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	34
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	35
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	36
 <p style="text-align: right;">4M'</p>	37
 <p style="text-align: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

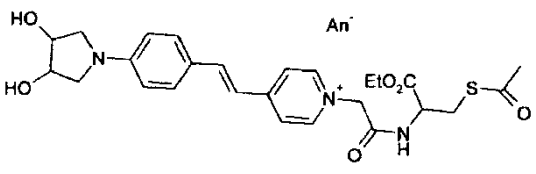
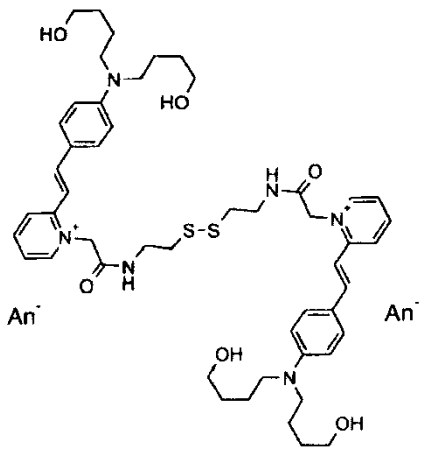
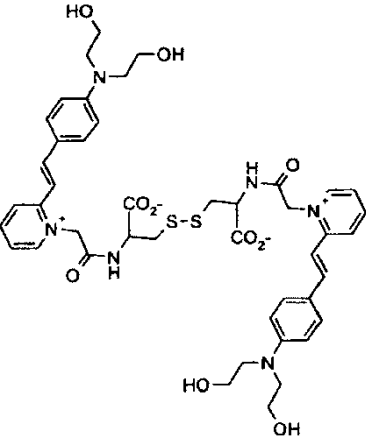
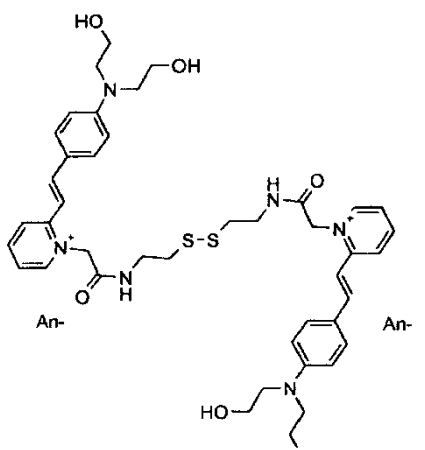
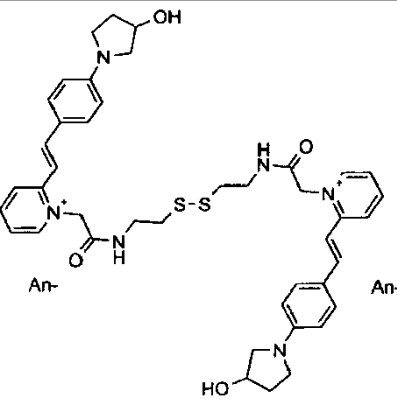
		
<p>39</p>	<p>40</p>	<p>41</p>
		
<p>42</p>	<p>43</p>	<p>44</p>
	<p>45</p>	
	<p>46</p>	

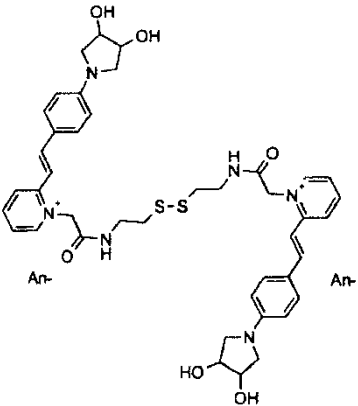
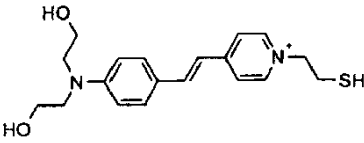
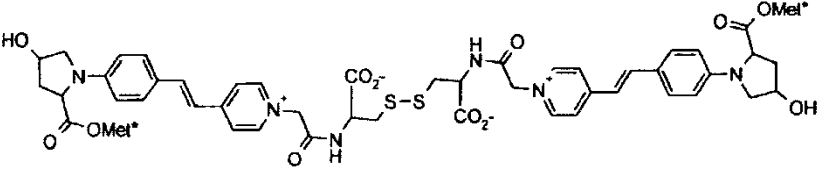
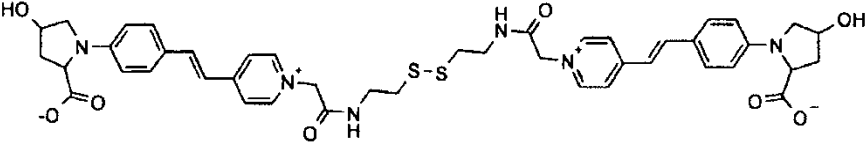
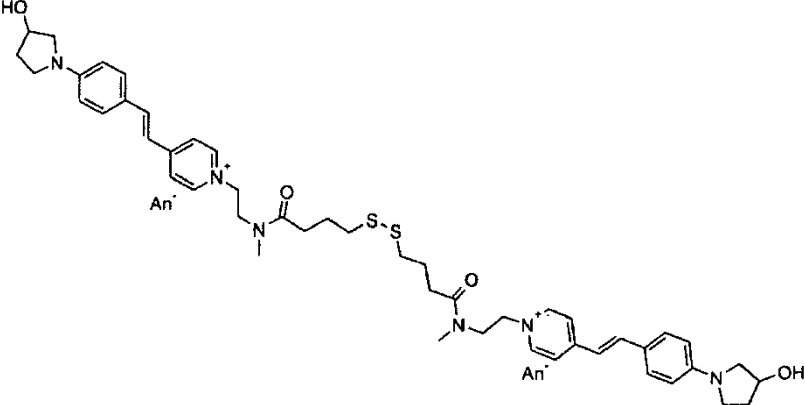
	<u>47</u>
	<u>48</u>
	<u>49</u>
	<u>49a</u>
	<u>50</u>
	<u>51</u>

	<u>52</u>
	<u>53</u>
	<u>54</u>
	<u>55</u>
	<u>56</u>
	<u>57</u>
	<u>58</u>

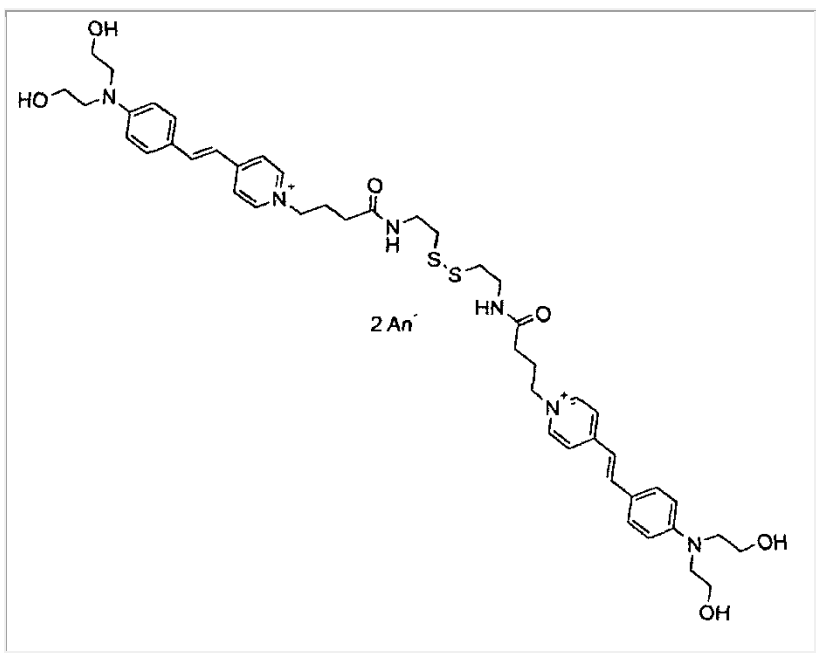
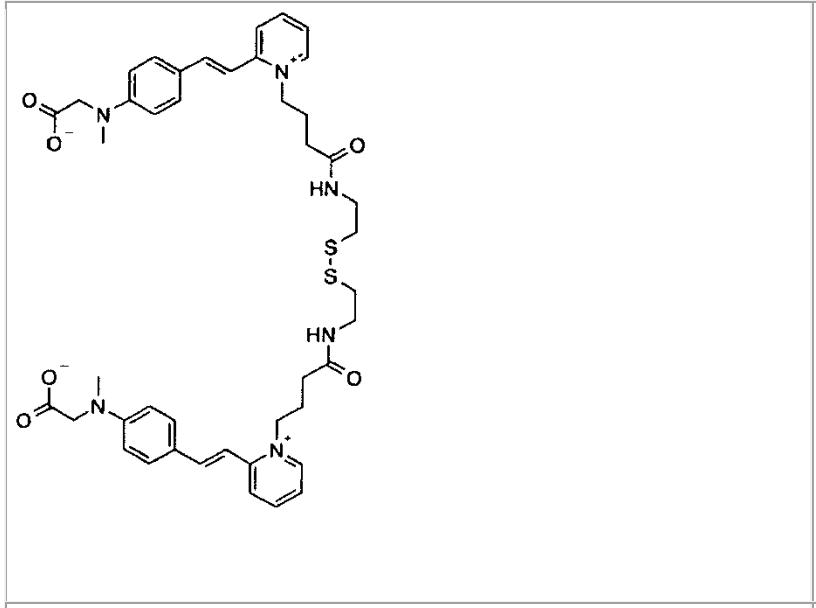
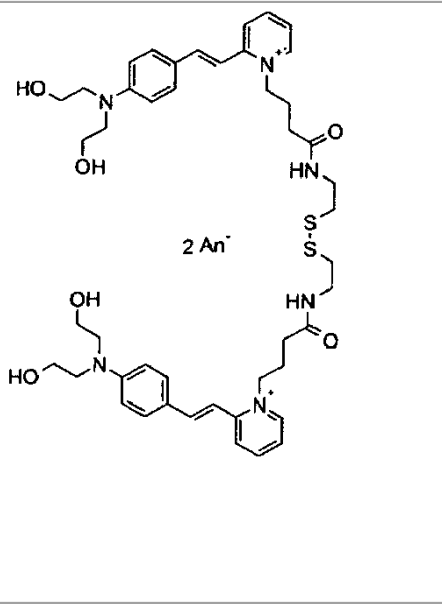
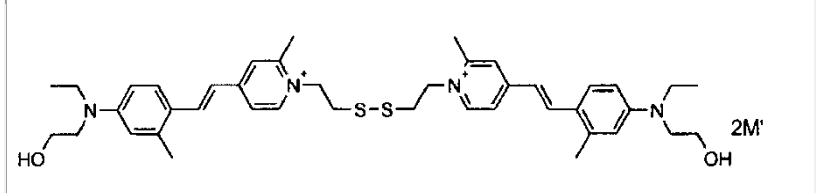
	59
	60
	61
	62

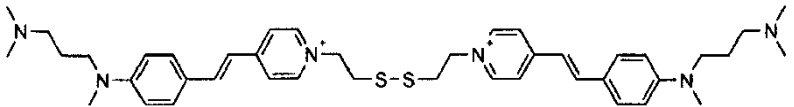
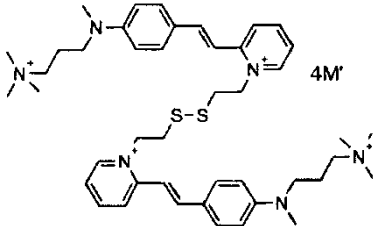
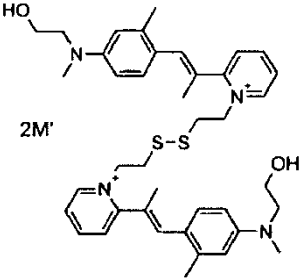
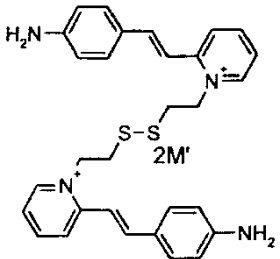
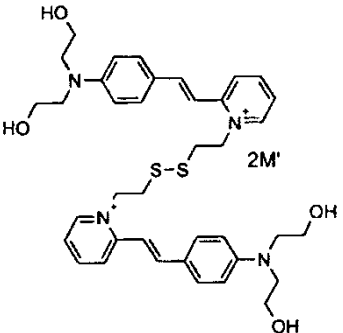
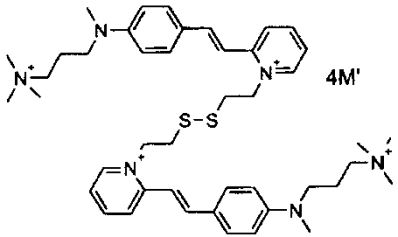
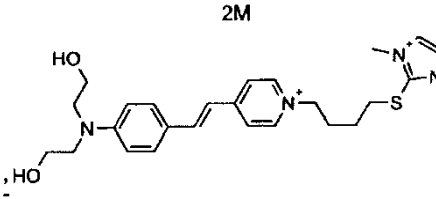
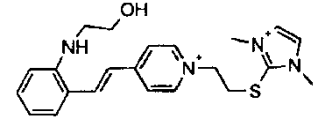
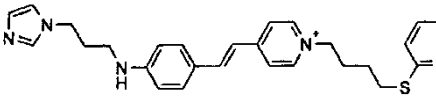
	63
	64
	65
	66
	67
	68
	69

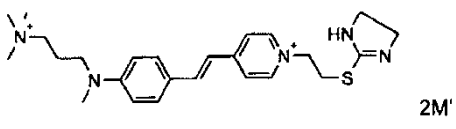
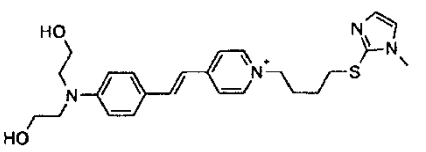
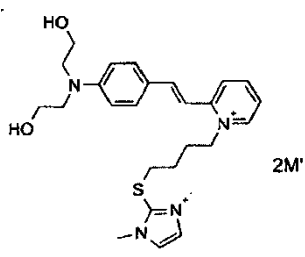
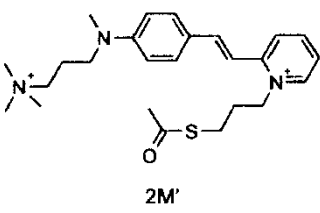
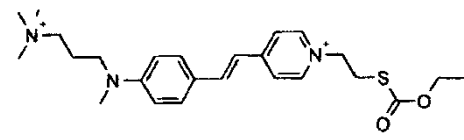
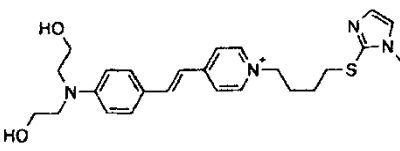
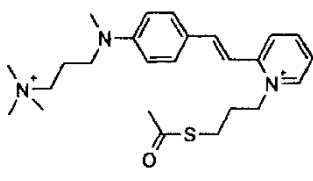
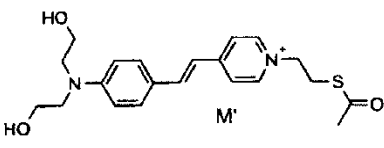
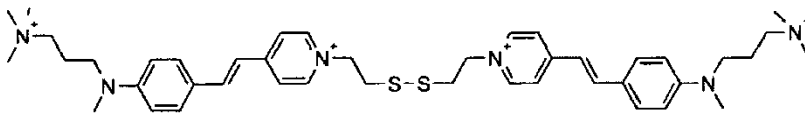
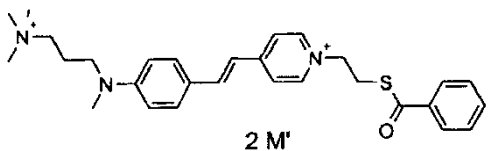
	<p>70</p>
	
<p>71</p>	<p>72</p>
	
<p>73</p>	<p>74</p>

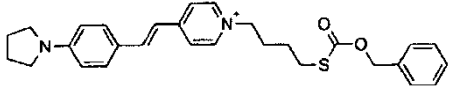
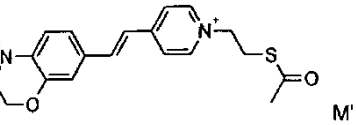
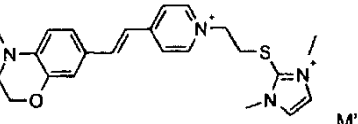
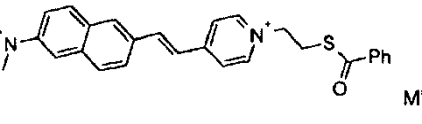
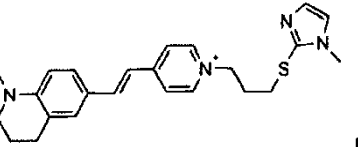
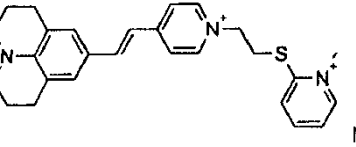
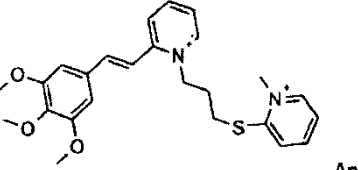
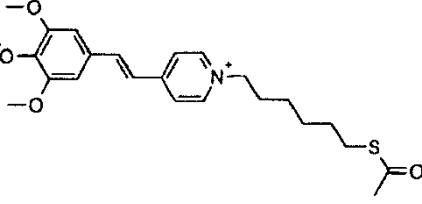
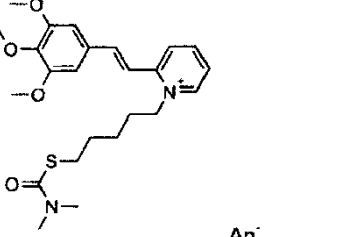
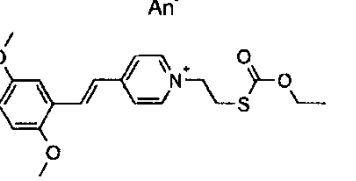
	
<p><u>75</u></p>	<p><u>76</u></p>
	<p><u>77</u></p>
	<p><u>78</u></p>
	<p><u>79</u></p>

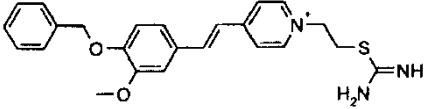
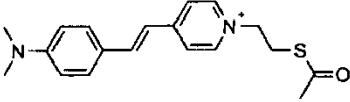
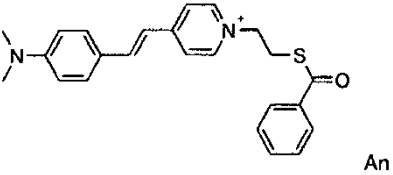
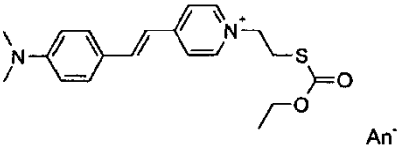
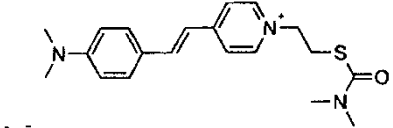
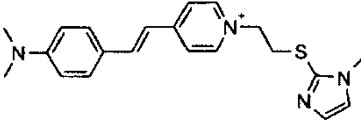
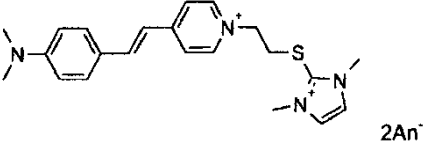
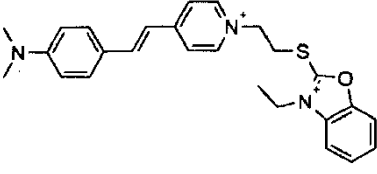
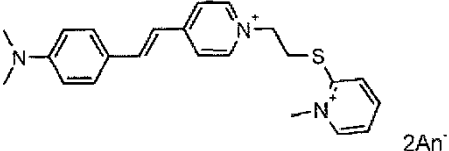
<p>Chemical structure 80: A bis-iminium salt. The structure features two iminium rings, each connected via a vinyl group to a para-substituted benzene ring. The left benzene ring is attached to a dimethylamino group with two hydroxymethyl substituents. The right benzene ring is attached to a dimethylamino group with a hydroxymethyl and a methyl group. The two iminium nitrogens are linked by a chain containing a disulfide bridge and two amide groups. The counterion is labeled An⁻.</p>	<p>80</p>
<p>Chemical structure 81: A bis-iminium salt. The structure features two iminium rings, each connected via a vinyl group to a para-substituted benzene ring. The left benzene ring is attached to a dimethylamino group with a methyl and a carboxylate group. The right benzene ring is attached to a dimethylamino group with a methyl and a carboxylate group. The two iminium nitrogens are linked by a chain containing a disulfide bridge and two amide groups. The counterion is labeled An⁻.</p>	<p>81</p>

 <p>Chemical structure 82: A bis-iminium salt consisting of two 4-(hydroxyethylamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two iminium rings. The iminium rings are linked by a 2,2'-bis[2-(2-hydroxyethylamino)ethyl]disulfane bridge. The counterion is 2 anions (2 An⁻).</p>	<p>82</p>
 <p>Chemical structure 83: A bis-iminium salt consisting of two 4-(acetateamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two iminium rings. The iminium rings are linked by a 2,2'-bis[2-(2-acetateamino)ethyl]disulfane bridge. The counterion is 2 acetate ions (2 An⁻).</p>	 <p>Chemical structure 84: A bis-iminium salt consisting of two 4-(hydroxyethylamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two iminium rings. The iminium rings are linked by a 2,2'-bis[2-(2-hydroxyethylamino)ethyl]disulfane bridge. The counterion is 2 anions (2 An⁻).</p>
<p>83</p>	<p>84</p>
 <p>Chemical structure 85: A bis-iminium salt consisting of two 4-(hydroxyethylamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two iminium rings. The iminium rings are linked by a 2,2'-bis[2-(2-hydroxyethylamino)ethyl]disulfane bridge. The counterion is 2 M⁺ ions (2 M⁺).</p>	<p>85</p>
<p>Chemical structure 86: A bis-iminium salt consisting of two 4-(hydroxyethylamino)phenyl groups connected via a trans-stilbene bridge to two iminium rings. The iminium rings are linked by a 2,2'-bis[2-(2-hydroxyethylamino)ethyl]disulfane bridge. The counterion is 2 M⁺ ions (2 M⁺).</p>	<p>86</p>

	<p>87</p>
	
<p>88</p>	<p>89</p>
	
<p>90</p>	<p>91</p>
	
<p>92</p>	<p>93</p>
	
<p>94</p>	<p>95</p>

 <p>2M'</p>	 <p>M</p>
<p>96</p>	<p>97</p>
 <p>2M'</p>	 <p>2M'</p>
<p>98</p>	<p>99</p>
 <p>2M'</p>	 <p>M'</p>
<p>100</p>	<p>101</p>
 <p>2M'</p>	 <p>M'</p>
<p>102</p>	<p>102</p>
	<p>103</p>
 <p>2 M'</p>	<p>104</p>

<p>M'</p> 	 <p>M'</p>
<p>105</p>	<p>106</p>
 <p>M'</p>	 <p>M'</p>
<p>107</p>	<p>108</p>
 <p>M'</p>	 <p>M'</p>
<p>109</p>	<p>110</p>
 <p>An^-</p>	 <p>An^-</p>
<p>111</p>	<p>112</p>
 <p>An^-</p>	 <p>An^-</p>
<p>113</p>	<p>114</p>

 <p>An⁻</p>	 <p>An⁻</p>
<p>115</p>	<p>116</p>
 <p>An</p>	 <p>An⁻</p>
<p>117</p>	<p>118</p>
 <p>An⁻</p>	 <p>An⁻</p>
<p>119</p>	<p>120</p>
 <p>2An⁻</p>	 <p>2An⁻</p>
<p>121</p>	<p>122</p>
 <p>2An⁻</p>	<p>123</p>

en donde An⁻ y M⁺, que pueden ser idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, representan contraiones aniónicos.

- 5 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa ii) de aplicar vapor de agua a las fibras de queratina se lleva a cabo en forma extemporánea con aquella de aplicar a las fibras de

queratina i) por lo menos un tinte directo catiónico que porta una función disulfuro o una función tiol o tiol protegida como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

5 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde la etapa ii) de aplicar vapor de agua a las fibras de queratina se lleva a cabo después de aplicar a las fibras de queratina i) por lo menos un tinte directo catiónico que porta una función disulfuro o una función tiol o tiol protegida como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

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

10 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el vapor de agua tiene una temperatura entre 85°C y 110°C inclusive.

20. Uso de por lo menos un tinte directo que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, combinado con vapor de agua como se ha definido en la reivindicación 1 o 19 sin el uso de agente reductor, para teñir fibras de queratina.

15 21. Uso según la reivindicación precedente de por lo menos un tinte directo fluorescente que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegida como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 11 a 15, combinado con vapor de agua como se ha definido en la reivindicación 1 o 19, para aclarar fibras de queratina oscuras con una profundidad de tono de menos de 6 y preferiblemente inferior o igual a 4.

20 22. Uso de vapor de agua como se ha definido en la reivindicación 1 o 19, para inyectar tintes directos catiónicos que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegida de fórmula (I) como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 a fibras de queratina.

Fig. 1

Protocolo 1/tinte 2 - con tratamiento con vapor de agua, 5 lavados con champú - Ejemplo 1

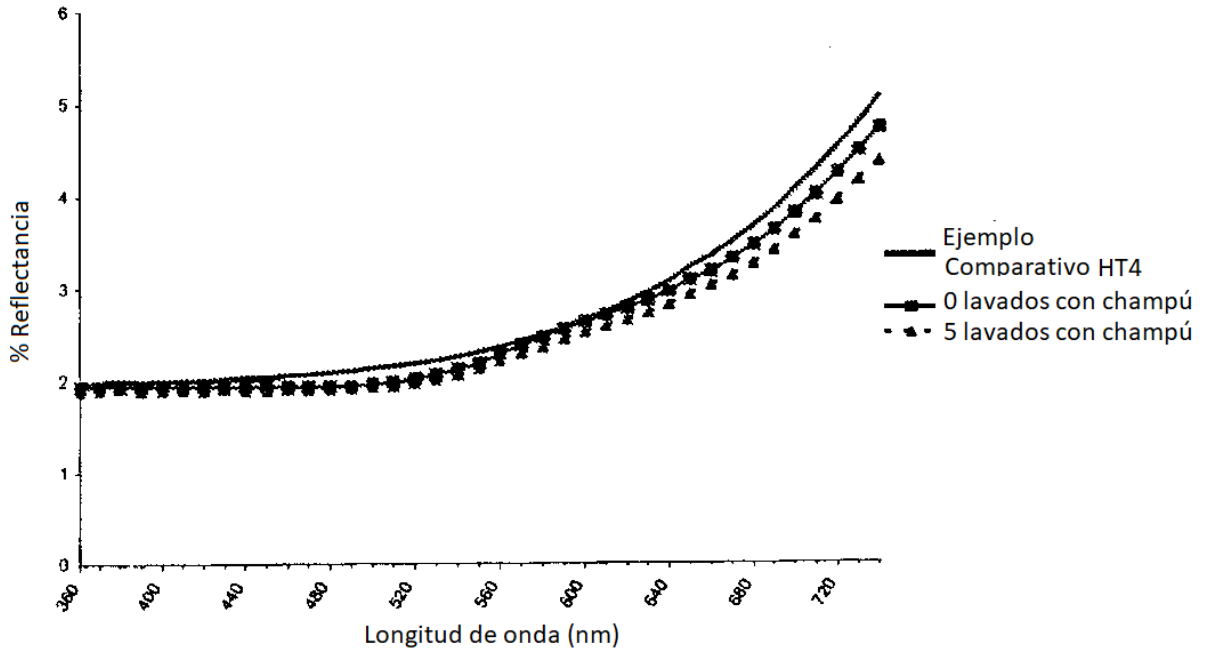


Fig. 2

Protocolo 1/tinte 2 - sin tratamiento con vapor de agua, 5 lavados con champú - Ejemplo 2

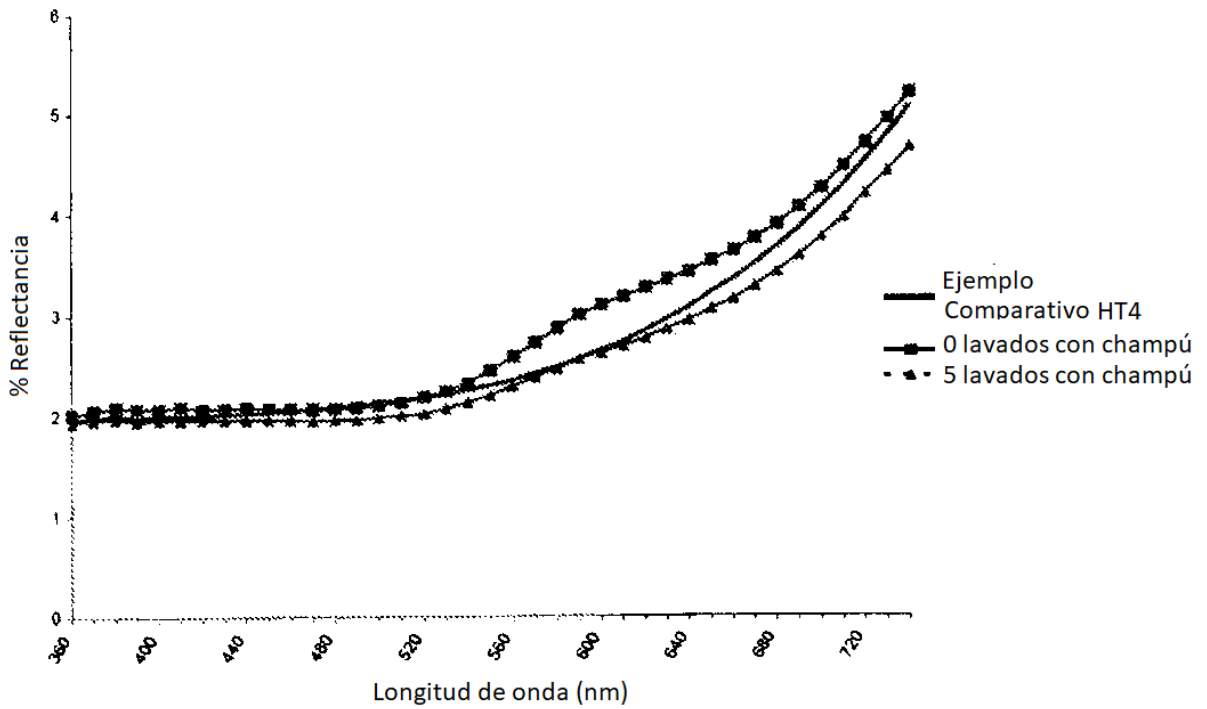


Fig. 3

Protocolo 1/tinte 1 - sin tratamiento con vapor de agua, 5 lavados con champú - Ejemplo 3

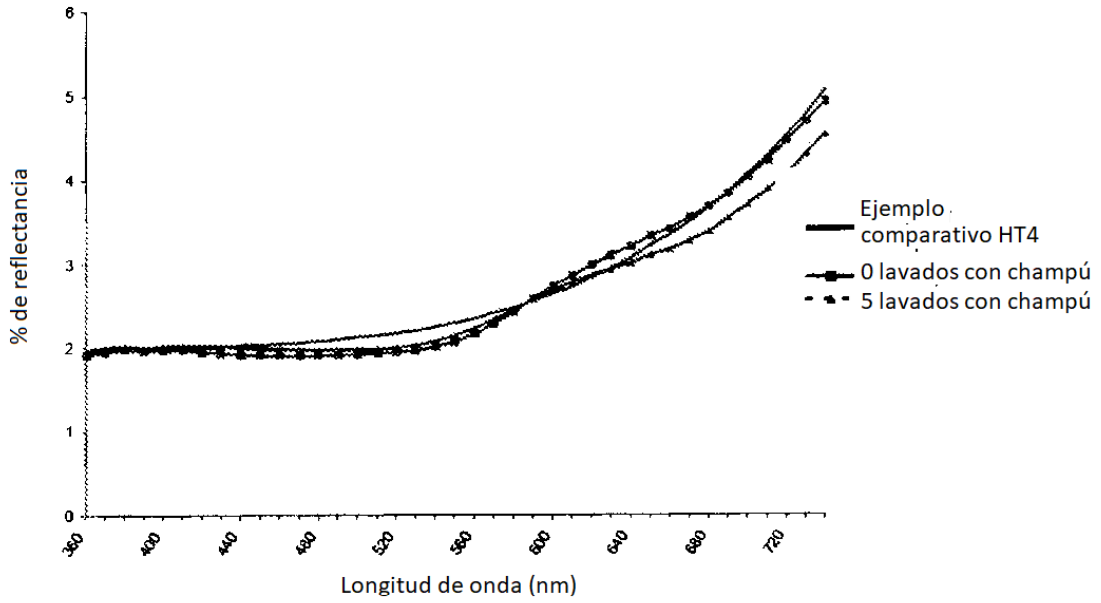


Fig. 4

Protocolo 1/tinte 1 - con tratamiento con vapor de agua, 5 lavados con champú - Ejemplo 4

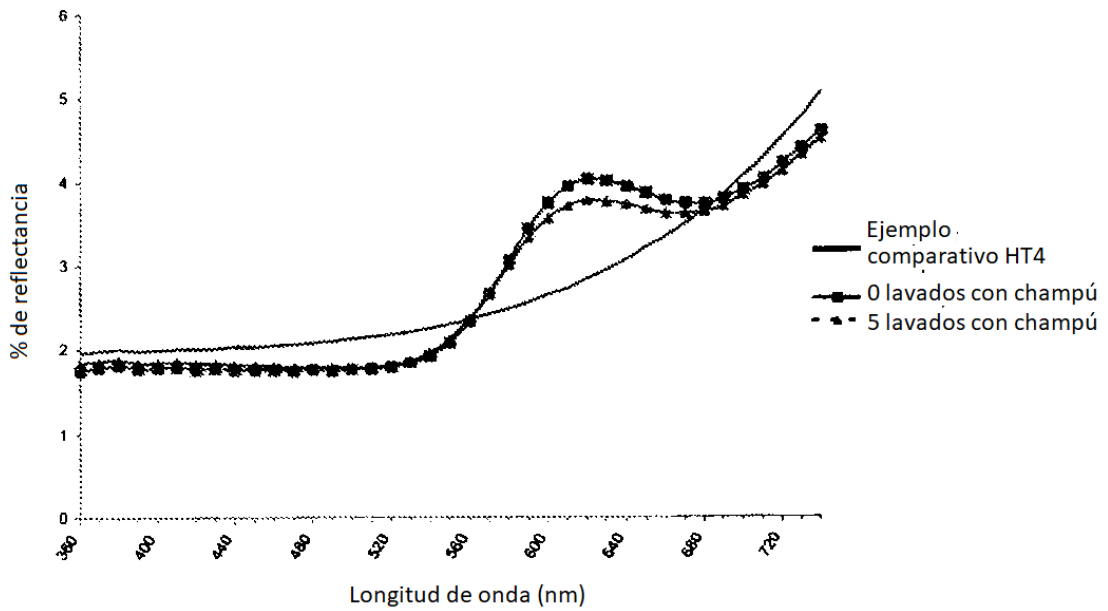


Fig. 5

Protocolo 2/tinte 1 - sin tratamiento con vapor de agua, 5 lavados con champú tinte disulfuro comparativo de fórmula (I) + agente reductor - Ejemplo 5

