

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 597**

51 Int. Cl.:

A61K 8/34 (2006.01)

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2012 PCT/EP2012/052752**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12113724**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2012 E 12711349 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2677990**

54 Título: **Composición para teñir fibras de queratina que comprende un tinte directo que porta una función disulfuro/tiol, un alcohol graso poco etoxilado o no etoxilado, un tensioactivo catiónico, un agente alcalino y un agente de reducción**

30 Prioridad:

25.02.2011 FR 1151558

08.03.2011 US 201161450357 P

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

11.02.2020

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)

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

72 Inventor/es:

POURILLE, CHRYSTEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 741 597 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para teñir fibras de queratina que comprende un tinte directo que porta una función disulfuro/tiol, un alcohol graso poco etoxilado o no etoxilado, un tensioactivo catiónico, un agente alcalino y un agente de reducción.

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

- 5 La tinción de fibras de queratina por tinción directa o semi-permanente es una práctica conocida. La tinción directa o tinción semi-permanente consiste en introducir color mediante una molécula coloreada que es adsorbida en la superficie del cabello o que penetra en el cabello. Por lo tanto, el procedimiento convencionalmente utilizado en la tinción directa consiste en aplicar a las fibras de queratina tintes directos, que son coloreados y moléculas colorantes que tienen afinidad hacia las fibras, dejando las fibras en contacto con las moléculas colorantes y luego
10 opcionalmente enjuagar las fibras. En general, esta técnica produce coloraciones cromáticas.

Durante años se han realizado investigaciones científicas para modificar el color de los materiales de queratina, especialmente las 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.

- 15 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 protegido, para teñir el cabello. Los colores obtenidos no son lo suficientemente satisfactorios, especialmente en términos de intensidad de la coloración,
20 selectividad del color entre la raíz y las puntas, y cromaticidad del color.

El objeto de la presente invención es dar a conocer nuevos sistemas para teñir el cabello, incluso sin el uso de un agente oxidante químico, lo que hace posible obtener mejores coloraciones, especialmente en términos de rapidez con respecto a agentes externos, homogeneidad de la coloración (poca selectividad entre la raíz y las puntas de las fibras de queratina) e intensidad, y/o que no perjudiquen las propiedades cosméticas de las fibras de queratina.

- 25 Este objeto se logra con la presente invención, cuyo primer objetivo es una composición cosmética que comprende:

i) por lo menos un tinte directo que porta una función disulfuro, una función tiol o una función tiol-protegido, especialmente de fórmula (I):



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

en cuya fórmula (I):

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

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

b) $-\mathbf{Y}$;

- 35 o **A** y **A'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical que contiene por lo menos un cromóforo catiónico cuaternizado o por lo menos un cromóforo que porta un grupo catiónico cuaternizado o cuaternizable;

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

- 40 o **X** y **X'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, divalente C_1-C_{30} , opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o sus combinaciones seleccionados entre:

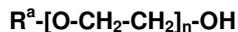
➤ $-\mathbf{N(R)-}$, $-\mathbf{N^+(R)(R)-}$, $-\mathbf{O-}$, $-\mathbf{S-}$, $-\mathbf{CO-}$, $-\mathbf{SO_2-}$ en donde R, que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan entre un hidrógeno y un radical alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo o aminoalquilo;

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

- 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 de alquileo C_1-C_{18} lineal o ramificada opcionalmente sustituida, o cíclica;

ii) por lo menos un alcohol graso moderadamente etoxilado que tiene la siguiente fórmula:



en donde

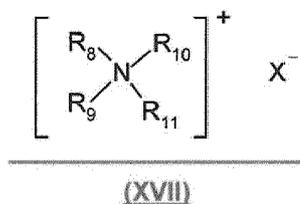
- 5
- o R^a representa un alquilo C_8-C_{40} lineal o ramificado o un alqueniilo C_8-C_{40} lineal o ramificado y preferiblemente un grupo alqueniilo C_8-C_{30} , opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y
 - o n es un número entero entre 1 y 6 inclusive, referencialmente entre 1 y 3 y más particularmente entre 1 y 2 inclusive;
- o por lo menos un alcohol graso no etoxilado;

iii) por lo menos un tensioactivo catiónico;

10 iv) por lo menos un agente alcalino; y

v) por lo menos un agente reductor; en donde se entiende que el tensioactivo(s) catiónico *iii*) se selecciona a partir de los compuestos:

- o a) de la siguiente fórmula (XVII):

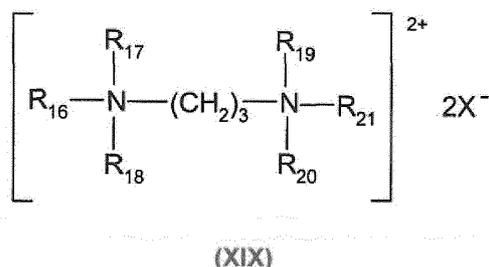


15 en cuya fórmula (XVII):

- R_8 a R_{11} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alifático lineal o ramificado que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono, o un grupo aromático tal como arilo o alquilarilo, en donde por lo menos uno de los grupos R_8 a R_{11} comprende entre 8 y 30 átomos de carbono y preferiblemente entre 12 y 24 átomos de carbono; los grupos alifáticos pueden comprender heteroátomos; en donde los grupos alifáticos se seleccionan particularmente entre grupos alquilo C_1-C_{30} , alcoxi C_1-C_{30} , polioxi-alquilenos (C_2-C_6), alquilamida C_1-C_{30} , alquilamido ($C_{12}-C_{22}$)-alquilo (C_2-C_6), alquilacetato ($C_{12}-C_{22}$) e hidroxialquilo C_1-C_{30} .
- 20

➤ X^- es un contraión aniónico; y

- o c) de la siguiente fórmula (XIX):



25 en cuya fórmula (XIX):

- R_{16} indica un grupo alquilo que comprende entre aproximadamente 16 y 30 átomos de carbono, que está opcionalmente hidroxilado y/o interrumpido con uno o más átomos de oxígeno;
 - R_{17} se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono o un grupo $(CH_2)_3-N^+(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a})$; R_{16a} , R_{17a} , R_{18a} , R_{18} , R_{19} , R_{20} y R_{21} , que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan entre hidrógeno y un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, y
- 30
- X^- representa un contraión aniónico.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para teñir y/o aclarar fibras de queratina, especialmente fibras de queratina oscuras, aplicando a dichas fibras los ingredientes *i) a v)* como se definió previamente, en donde dichos ingredientes se aplican juntos o separados.

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

Otro objeto de la invención es un kit de múltiples compartimientos que comprende *i), ii), iii), iv)* y *v)* como se definió previamente.

10 Las coloraciones obtenidas son atractivas, estéticas, intensas, fuertes, cromáticas y muy rápidas o persistentes con respecto a factores de ataque comunes o agresiones cotidianas tales como sol, sebo y especialmente con respecto a transpiración, y otros tratamientos para el cabello como la aplicación sucesiva de champú, y al mismo tiempo respetan las fibras de queratina. La intensidad obtenida es particularmente destacada. Lo mismo rige para la homogeneidad de color o la selectividad del color.

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

15 ▪ un "*tinte directo 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 comprende un enlace disulfuro: -S-S- entre dos átomos de carbono que está preferiblemente unido en forma indirecta al cromóforo(s) del tinte, es decir entre los cromóforos y la función -S-S- hay por lo menos un grupo metileno;

20 ▪ un "*tinte directo que porta una función tiol protegido*" es un tinte directo que comprende un cromóforo, que comprende una función tiol protegido -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, 3era 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; entendiéndose que dicha función tiol protegido preferiblemente se une en forma indirecta al cromóforo del tinte, es decir, entre el cromóforo y la función -SY hay por lo menos un grupo metileno;

25 ▪ 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: $N^+R^1R^2R^3R^4$ o un grupo fosfonio: $P^+R^1R^2R^3R^4$ en donde 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), que preferiblemente comprende una función tiol -SH, entendiéndose que dicha función tiol preferiblemente se une en forma indirecta al cromóforo del tinte, es decir, entre el cromóforo y la función -SY' hay por lo menos un grupo metileno;

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

35 ▪ se dice que un "cromóforo" es un "*grupo catiónico cuaternizado*" o "*porta un grupo catiónico cuaternizado*" si comprende en su estructura por lo menos una carga catiónica permanente formada a partir de por lo menos un átomo de nitrógeno cuaternizado (amonio) o un átomo de fósforo cuaternizado (fosfonio), preferiblemente nitrógeno;

40 ▪ se dice que un grupo "*porta un grupo catiónico cuaternizable*" cuando comprende en su estructura por lo menos una amina terciaria o fosfina terciaria al final de una cadena hidrocarbonada, preferiblemente alquilo C_1 - C_{10} , como - $(CR'R'')_p-N(R_a)-R_b$ en donde R' y R'' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_6); R_a y R_b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C_1 - C_6), un grupo monohidroxi-alquilo (C_1 - C_6), un grupo (poli)(hidroxi)alquilo (C_1 - C_6), o R_a y R_b forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un grupo heterocicloalquilo tal como morfolino que, una vez cuaternizado, se tornará morfolinio, piperidino que, una vez cuaternizado, se tornará piperidinio, o piperazino que, una vez cuaternizado, se tornará piperazinio; y en donde p representa un número entero entre 1 y 10 inclusive; preferiblemente, R' y R'' representan un átomo de hidrógeno, R_a y R_b representan un grupo alquilo (C_1 - C_4) y p oscila entre 2 y 5;

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

50 ▪ 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 rango visible a una longitud de onda λ_{abs} particularmente en forma inclusiva entre 400 y 800 nm y de re-emitir en el rango visible a una longitud de onda λ_{em} más larga que aquella absorbida, entre 400 y 800 nm, inclusive. La diferencia entre las longitudes de onda de absorción y emisión, también conocidas como corrimiento de Stokes, es en forma inclusiva 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 inclusive, y de re-emitir en el rango visible a una longitud de onda λ_{em} entre 470 y 600 nm, inclusive;

▪ 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 que tengan estructuras químicas diferentes: por ejemplo, los cromóforos se pueden seleccionar de la familia de tintes azo pero diferir en la estructura química de los radicales que los constituyen o en la posición respectiva de estos radicales;

5 ▪ una "cadena de alquileo" representa una cadena hidrocarbonada divalente, acíclica 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, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados entre i) hidroxilo, ii) alcoxi (C_1-C_2), iii) (poli)hidroxi-alcoxi (C_2-C_4)-(di)(alquil)amino (C_1-C_2), iv) $R^a-Z^a-C(Z^b)-Z^c$ - y v) $R^a-Z^a-S(O)_t-Z^c$ - en donde Z^a y Z^b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR^a , Z^c , representa un enlace, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR^a ; R^a , representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o alternativamente está ausente si otra parte de la molécula catiónica y R^a representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y t es igual a 1 o 2; más particularmente, los grupos iv) se seleccionan entre carboxilato $-C(O)O^-$ o $-C(O)OMetal$ (metal = metal alcalino), carboxilo $-C(O)-OH$, guanidino $H_2H-C(NH_2)-NH-$, amidino $H_2H-C(NH_2)-$, (tio)ureo $H_2N-C(O)-NH-$ y $H_2N-C(S)-NH-$, aminocarbonilo $-C(O)-NRA'_2$ o aminotiocarbonilo $-C(S)-NRA'_2$; carbamoilo $Ra'-C(O)-NRA'-$ o tiocarbamoilo $Ra'-C(S)-NRA'-$ en donde Ra' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4);

10 ▪ una "cadena hidrocarbonada divalente C_1-C_{30} saturada o insaturada, opcionalmente sustituida" representa una cadena hidrocarbonada, particularmente de C_1-C_8 , que opcionalmente comprende uno o más dobles enlaces conjugados o no conjugados, y en particular la cadena hidrocarbonada es saturada; en donde dicha cadena está opcionalmente sustituida con uno o más grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados entre i) hidroxilo, ii) alcoxi (C_1-C_2), iii) (poli)hidroxi-alcoxi (C_2-C_4)-(di)(alquil)amino (di)(C_1-C_2), iv) $R^a-Z^a-C(Z^b)-Z^c$ - y v) $R^a-Z^a-S(O)_t-Z^c$ - en donde Z^a y Z^b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR^a , Z^c , representa un enlace, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR^a ; R^a representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o alternativamente está ausente si otra parte de la molécula catiónica y R^a representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y t es igual a 1 o 2; más particularmente, los grupos iv) se seleccionan entre carboxilato $-C(O)O^-$ o $-C(O)OMetal$ (metal = metal alcalino), carboxil- $C(O)-OH$, guanidino $H_2H-C(NH_2)-NH-$, amidino $H_2H-C(NH_2)-$, (tio)ureo $H_2N-C(O)-NH-$ y $H_2N-C(S)-NH-$, aminocarbonilo $-C(O)-NRA'_2$ o aminotiocarbonilo $-C(S)-NRA'_2$; carbamoilo $Ra'-C(O)-NRA'-$ o tiocarbamoilo $Ra'-C(S)-NRA'-$ en donde Ra' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4);

25 ▪ una "cadena hidrocarbonada divalente C_1-C_{30} saturada o insaturada, opcionalmente sustituida" representa una cadena hidrocarbonada, particularmente de C_1-C_8 , que opcionalmente comprende uno o más dobles enlaces conjugados o no conjugados, y en particular la cadena hidrocarbonada es saturada; dicha cadena está opcionalmente sustituida con uno o más grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados entre i) hidroxilo, ii) alcoxi (C_1-C_2), iii) (poli)hidroxi-alcoxi (C_2-C_4)-(di)(alquil)amino (C_1-C_2), iv) $R^a-Z^a-C(Z^b)-Z^c$ - y v) $R^a-Z^a-S(O)_t-Z^c$ - en donde Z^a y Z^b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR^a , Z^c , representa un enlace, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR^a ; R^a , representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o alternativamente está ausente si otra parte de la molécula catiónica y R^a representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y t es igual a 1 o 2; más particularmente, los grupos iv) se seleccionan entre carboxilato $-C(O)O^-$ o $-C(O)OMetal$ (metal = metal alcalino), carboxil- $C(O)-OH$, guanidino $H_2H-C(NH_2)-NH-$, amidino $H_2H-C(NH_2)-$, (tio)ureo $H_2N-C(O)-NH-$ y $H_2N-C(S)-NH-$, aminocarbonilo $-C(O)-NRA'_2$ o aminotiocarbonilo $-C(S)-NRA'_2$; carbamoilo $Ra'-C(O)-NRA'-$ o tiocarbamoilo $Ra'-C(S)-NRA'-$ en donde Ra' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4);

▪ los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la parte arilo o heteroarilo de un radical pueden sustituirse con por lo menos un sustituyente portado por un átomo de carbono, seleccionado entre:

45 • un radical C_1-C_{16} y preferiblemente alquilo 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 de 5 o 6 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;

- un átomo de halógeno;
- un grupo hidroxilo;
- un radical alcoxi C_1-C_2 ;
- un radical (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 ;
- 55 • 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 (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes, que opcionalmente portan por lo menos:
- 5 i) un grupo hidroxilo,
- ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, 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 un heteroátomo más idéntico o diferente 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 contraión del ácido orgánico o mineral o del correspondiente haluro;
- iv) un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
- 15 • un radical acilamino (-NR-C(O)-R') 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;
- un radical carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en donde 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 alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en donde el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ 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 donde 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;
- 25 • un radical carboxílico en forma de ácido o salificado (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o insustituido);
- un grupo ciano;
- un grupo nitro o nitroso;
- 30 • 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 de los siguientes grupos:
- hidroxilo;
- alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄,
- 35 • alquilo (C₁-C₄);
- alquilcarbonilamino (R-C(O)-N(R')-) 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 uno o dos grupos alquilo C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, que por sí mismos portan solamente un grupo hidroxilo, en donde dichos radicales alquilo posiblemente forman, con el
- 40 nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros que comprende por lo menos un heteroátomo más de nitrógeno o no de nitrógeno;
- alquilcarboniloxi (R-C(O)-O-) en donde el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o un radical amino sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes, que por sí mismos opcionalmente portan por lo menos un grupo hidroxilo, en donde dichos radicales alquilo posiblemente forman con el átomo de nitrógeno al que están
- 45 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 no de nitrógeno;

• alcoxycarbonilo (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 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 no de nitrógeno;

5 un radical cíclico o heterocíclico, o una porción no aromática de un radical arilo o heteroarilo, se puede sustituir con uno o más grupos oxo;

• una cadena hidrocarbonada es insaturada cuando comprende uno o más dobles enlaces y/o uno o más triples enlaces;

10 un radical "arilo" representa un grupo carbonado monocíclico o policíclico condensado o no condensado que contiene entre 6 y 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;

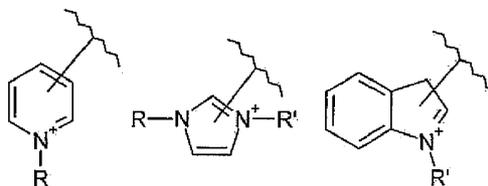
15 un "radical heteroarilo" representa un grupo monocíclico o policíclico opcionalmente catiónico de 5 a 22 miembros condensado o no condensado, que comprende entre 1 y 6 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, en donde por lo menos uno de sus anillos es aromático; preferiblemente,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

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

• un "radical heterocicloalquilo" es un radical heterocíclico que comprende por lo menos un anillo saturado;

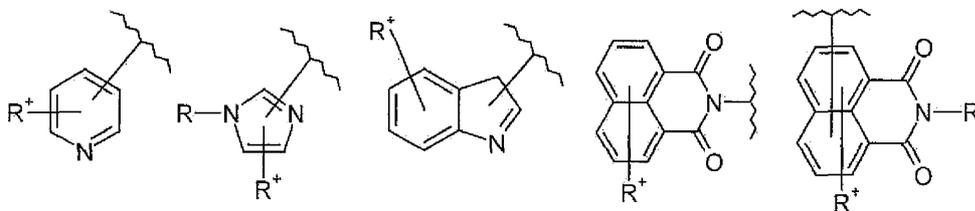
25 un "radical heteroarilo catiónico" es un grupo heteroarilo como se definió previamente, que comprende un grupo catiónico endocíclico o exocíclico cuaternizado,

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



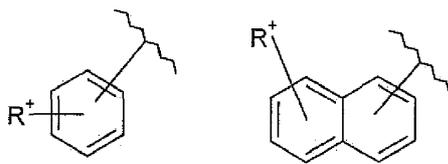
30 en donde R y R' consisten en un sustituyente heteroarilo como se definió previamente y particularmente un grupo (hidroxi)alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;

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



35 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;

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



- 5
 - un "*radical alquilo*" es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado C₁-C₂₀ y preferiblemente C₁-C₈;
 - un "*radical alquenileno*" es un radical divalente hidrocarbonado insaturado como se definió previamente, que puede contener entre 1 y 4 dobles enlaces conjugados o no conjugados -C=C-; el grupo alquenileno particularmente contiene 1 o 2 insaturaciones;
 - la expresión "*opcionalmente sustituido*" atribuida al radical alquilo significa que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales seleccionados entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₄ 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 idéntico o diferente 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 C₁-C₄, o -N⁺R'R''R'''' forma un heteroarilo tal como imidazolio opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₄, y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del correspondiente haluro;
 - un radical "*alcoxi*" es un radical alquilo-oxi para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado C₁-C₁₆ y preferiblemente C₁-C₈;
 - cuando el grupo alcoxi está opcionalmente sustituido, esto implica que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido como se definió anteriormente en este documento;
 - la "*profundidad de tono*" es la unidad conocida por los profesionales de estilado del cabello, publicada en el libro Sciences des traitements capillaires [Ciencias del tratamiento del cabello] de Charles Zviak, 1988, publicado por Masson, pág. 215 y 278; las profundidades de tono oscilan de 1 (negro) a 10 (rubio muy claro), en donde una unidad corresponde a un tono; cuanto mayor sea la cifra, más claro será el matiz;
 - una fibra de queratina "*oscura*" es una fibra de queratina cuya luminosidad 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 "*polímero espesante*" significa un polímero que, cuando se introduce al 1% en peso en una disolución acuosa o una disolución acuosa-alcohólica que contiene etanol al 30%, y a pH 7, o en un aceite seleccionado entre vaselina líquida, isopropil miristato o ciclopentadimetilsiloxano, hace posible lograr una viscosidad de por lo menos 100 cps y preferiblemente de por lo menos 500 cps, a 25°C y una velocidad de cizalladura de 1 s⁻¹. Esta viscosidad se puede medir usando un viscosímetro de cono/plato (reómetro Haake R600 o similar). Los polímeros espesantes pueden espesar la fase acuosa y/o la fase grasa, preferiblemente la fase acuosa.
- 30
 - La expresión "*alcoholes grasos*" significa alcoholes grasos saturados o insaturados, lineales o ramificados entre 8 y 200 átomos de carbono, preferiblemente C₈-C₄₀.
 - La expresión alcohol graso "*poco etoxilado*" significa un alcohol graso que comprende entre 1 y 6 unidades de óxido de etileno y preferiblemente entre 1 y 3 unidades de óxido de etileno por molécula;
 - una "*sal de ácido orgánico o mineral*" se selecciona más particularmente entre sales seleccionadas de una sal derivada de i) ácido clorhídrico HCl, ii) ácido bromhídrico HBr, iii) ácido sulfúrico H₂SO₄, iv) ácidos alquilsulfónicos: Alk-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: Alk-O-S(O)OH como ácido metoxisulfónico y ácido etoxisulfónico; xi) ácidos ariloxisulfónicos tales como ácido toluenoxisulfónico y ácido fenoxisulfónico; xii) ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) ácido acético CH₃C(O)OH; xiv) ácido triflico CF₃SO₃H; y xv) ácido tetrafluorobórico HBF₄;
- 40
 - un "*contraión aniónico*" significa un anión o un grupo aniónico derivado de una sal de ácido orgánico o mineral que compensa la carga catiónica del tinte; más particularmente, el contraión aniónico se selecciona entre: i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, incluidos alquilsulfonatos C₁-C₆: Alk-S(O)₂O⁻ tal 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) alquilsulfatos: Alk-O-S(O)O⁻ como metil sulfato y etil sulfato; x) aril sulfatos: Ar-O-S(O)O⁻ como benceno sulfato y tolueno sulfato; xi) alcoxi sulfatos: Alk-O-
- 50

S(O)₂O⁻ como metoxi sulfato y etoxi sulfato; xii) ariloxi sulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻, xiii) fosfatos O=P(OH)₂O⁻, O=P(O⁻)₂-OH O=P(O⁻)₃, HO-[P(O)(O⁻)]_w-P(O)(O⁻)₂ en donde w es un número entero; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos tales como tetrafluoroborato, xvii) disulfato (O=)₂S(O⁻)₂ o SO₄²⁻ y monosulfato HSO₄⁻; el contraión aniónico, derivado de la sal de ácido orgánico o mineral, asegura la neutralidad eléctrica de la molécula; por lo tanto, se entiende que cuando el anión comprende varias cargas aniónicas, entonces el mismo anión puede servir para la neutralidad eléctrica de varios grupos catiónicos en la misma molécula o puede servir para la neutralidad eléctrica de varias moléculas; por ejemplo, un tinte de disulfuro de fórmula (I) que contiene dos cromóforos catiónicos puede contener o bien dos contraiones aniónicos "de una sola carga" o un contraión aniónico "de dos cargas" tal como (O=)₂S(O⁻)₂ o O=P(O⁻)₂-OH; asimismo, las sales de adición que se pueden utilizar en el contexto de la invención se seleccionan especialmente a partir de sales de adición con una base cosméticamente aceptable tal como agentes de basificación como se define a continuación, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco acuoso, aminas o alcanolaminas;

▪ la expresión "por lo menos uno" es equivalente a la expresión "uno o más"; y

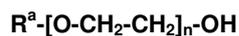
▪ el término "inclusive" para un intervalo de concentraciones significa que los límites de ese intervalo se incluyen en el intervalo definido.

1). Composición de la invención

La composición de acuerdo con la invención es cosmética, es decir, se encuentra en un medio cosmético y comprende:

i) por lo menos un tinte directo catiónico que porta una función disulfuro, una función tiol o una función tiol protegido;

ii) por lo menos un alcohol graso poco etoxilado de la siguiente fórmula:



en donde

○ R^a representa un alquilo C₈-C₄₀ lineal o ramificado o alquenilo C₈-C₄₀ lineal o ramificado y preferiblemente un grupo alquenilo C₈-C₃₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y

○ n es un número entero entre 1 y 6 inclusive, preferiblemente entre 1 y 3 y más particularmente entre 1 y 2 inclusive;

o por lo menos un alcohol graso no etoxilado;

iii) por lo menos un tensioactivo catiónico;

iv) por lo menos un agente alcalino; y

v) por lo menos un agente reductor;

Medio cosmético:

La expresión "medio cosmético" significa un medio que es adecuado para teñir fibras de queratina, también conocido como soporte de tinte, que es un medio cosmético en general formado por agua o una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos. Preferiblemente, la composición comprende agua en un contenido especial e inclusivamente entre 5% y 95% en relación al peso total de la composición.

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

Disolventes orgánicos:

Los ejemplos de disolventes orgánicos que se pueden mencionar incluyen alcoholes inferiores C₁-C₄, como etanol e isopropanol; polioles y polioli 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 mezclas de estos.

Los disolventes orgánicos están preferiblemente presentes en proporciones preferible e inclusivamente entre 0,1% y 40% en peso aproximadamente relativas al peso total de la composición de tinte, más preferiblemente entre 1% y 30% en peso aproximadamente e incluso más particularmente entre 5% y 25% en peso inclusive, en relación al peso total de la composición.

i) Tintes directos que portan una función disulfuro o tiol de la invención:

El tinte(s) directo que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido utilizado en la invención es de la fórmula **(I)** que se definió previamente.

De acuerdo con un modo particular de la invención, los tintes **(I)** son tintes disulfuro, es decir, para los cuales **U** representa el siguiente radical a) $-\text{S}-\text{C}'_{\text{sat}}(\text{X}')_p-\text{A}'$ y más particularmente los tintes de fórmula **(I)** son simétricos, es decir, son $\text{A} = \text{A}'$, $\text{C}_{\text{sat}} = \text{C}'_{\text{sat}}$, $\text{X} = \text{X}'$ y $p = p'$.

De acuerdo con otro modo particular de la invención, los tintes de fórmula **(I)** que portan una función tiol son como se definió previamente, es decir, 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 protegido.

10 i). 1) **Y**:

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

De acuerdo con otra realización particular de la invención, en la fórmula antes mencionada **(I)**, **Y** es un grupo protector conocido por el experto en la técnica, por ejemplo aquellos descritos en las publicaciones "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, publicada por John Wiley & Sons, NY, 1981, pág. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3era 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;

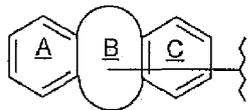
En particular, **Y** representa un grupo protector de función tiol seleccionado entre los siguientes radicales:

- alquilcarbonilo (C₁-C₄);
- 20 ▪ alquiltiocarbonilo (C₁-C₄);
- alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- alcoxitiocarbonilo (C₁-C₄);
- alquiltio (C₁-C₄)-tiocarbonilo;
- (di)(alquil)aminocarbonilo (C₁-C₄);
- 25 ▪ (di)(alquil)aminotiocarbonilo (C₁-C₄);
- arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril-alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- (di)(alquil)aminocarbonilo (C₁-C₄), por ejemplo dimetilaminocarbonilo;
- 30 ▪ (alquil)arilaminocarbonilo (C₁-C₄);
- carboxilo;
- SO₃⁻; M⁺ en donde M⁺ representa un metal alcalino tal como sodio o potasio, o alternativamente un contraión del cromóforo catiónico **A** y **M⁺** está ausente;
- arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo, dibenzosuberilo o 1,3,5-cicloheptatrienilo;
- 35 ➤ heteroarilo opcionalmente sustituido, especialmente que incluye los siguientes radicales heteroarilo catiónicos o no catiónicos que comprenden entre 1 y 4 heteroátomos:

i) radicales monocíclicos de 5, 6 o 7 miembros tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolio, isotiazolilo, isotiazolio, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolio, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolio, pirilolio, tiopiridilo, piridinio, pirimidinilo, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinilo, piridazinio, triazinilo, triazinio, tetrazinilo, tetrazinio, azepina, azepinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, hiepinio, imidazolilo, imidazolilo;

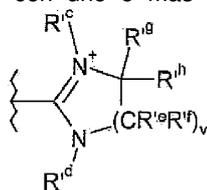
ii) radicales bicíclicos de 8 a 11 miembros tales como indolilo, indolinio, bencimidazolilo, bencimidazolilo, benzoxazolilo, benzoxazolilo, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolio, piridoimidazolilo, piridoimidazolilo, tienocicloheptadienilo, en donde estos grupos monocíclicos o bicíclicos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

iii) o el siguiente radical ABC tricíclico:



en donde 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;

- 5
- heterocicloalquilo opcionalmente catiónico, opcionalmente sustituido, en donde el grupo heterocicloalquilo especialmente representa 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/hexahidrotiopiranilo, 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:

An'''-

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 contraión;

- 15
- -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f; An''' 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); preferiblemente, R^c a R^f representan un átomo de hidrógeno; y An''' representa un contraión;

- 20
- -C(NR^cR^d)=NR^e; con R^c, R^d y R^e como se definieron previamente;

➤ (di)aril-alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido tal como 9-antraceniometilo, 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)alquilamino (C₁-C₄) tal como dimetilamino;

- 25
- (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 grupos pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, N-óxido de piridilo, tales como grupos N-óxido de 4-piridilo o 2-piridilo, pirililo, piridinilo 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;

- 30
- 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);

- 35
- arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos, por ejemplo alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) o hidroxilo;

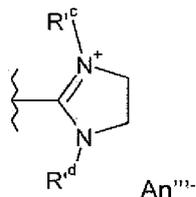
- heteroarilo opcionalmente sustituido como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo o piridilo, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo (C₁-C₄);

- P(Z¹)R¹R²R³ en donde 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;

- 40
- un anillo estéricamente impedido; y

- alcoxialquilo opcionalmente sustituido, como metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) e isobutoximetilo.

- 5 Según una realización particular, los tintes protegidos con tiol de fórmula (I) comprenden un grupo Y seleccionado entre i) heteroarilo monocíclico, aromático, catiónico 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 tal 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 polihalo-alquilo (C₁-C₄) tal como trifluorometilo; iii) o el siguiente heterocíclico:



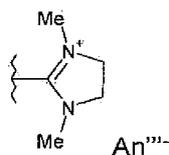
- 10 en donde R^c y R^d, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); preferiblemente R^c a R^d representan un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo; y An''' representa un contraión.

- 15 En particular, Y representa un grupo seleccionado entre oxazolío, isoxazolío, tiazolío, isotiazolío, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolío, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio y imidazolío, bencimidazolío, benzoxazolío, benzotiazolío, 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;
- 20 ➤ alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- ariloxicarbonilo;
- aril-alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- (di)alquilaminocarbonilo (C₁-C₄), por ejemplo dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)arilaminocarbonilo (C₁-C₄);
- 25 ➤ arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo;
- heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros tal como imidazolilo o piridilo;
- heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolío; en donde estos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes, como metilo;
- 30 ➤ heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros tal como bencimidazolío o benzoxazolío; en donde estos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes como metilo;

> heterociclo catiónico que tiene la siguiente fórmula:



- -C(NH₂)=N⁺H₂; An''' ; en donde An''' es un contraión aniónico como se definió previamente;
- 35 > -C(NH₂)=NH;

> SO₃⁻, M⁺ en donde M⁺ representa un metal alcalino como sodio o potasio.

i). 2) C_{sat} y C'_{sat}:

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

- 5 Los sustituyentes que se pueden mencionar incluyen los siguientes grupos: i) amino, ii) alquilamino (C₁-C₄), iii) dialquilamino (C₁-C₄), o el grupo iv) R^a-Z^a-C(Z^b)-Z^c-, en donde Z^a, Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR^{a'}, Z^c, representa un enlace, 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; más particularmente, los grupos iv) se seleccionan entre
- 10 carboxilato-C(O)O⁻ o -C(O)OMetal (Metal = metal alcalino), carboxilo -C(O)-OH, guanidino H₂H-C(NH₂)-NH-, amidino H₂H-C(NH₂)-, (tio)ureo H₂N-C(O)-NH- y H₂N-C(S)-NH-, aminocarbonil-C(O)-NRa'₂ o aminotiocarbonilo -C(S)-NRa'₂; carbamoilo Ra'-C(O)-NRa'- o tiocarbamoilo Ra'-C(S)-NRa'- en donde Ra', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); dicho sustituyente(s) está preferiblemente presente en el carbono en la posición beta o gamma en relación a los átomos de azufre del grupo disulfuro, tiol o tiol protegido.
- 15 Preferiblemente, en el caso de la fórmula (I), C_{sat} y C'_{sat} representan una cadena -(CH₂)_k- en donde k es un número entero entre 1 y 8 inclusive.

j).3) X y X':

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

20 -(T)_t-(Z)_z-(T')_{t'}-

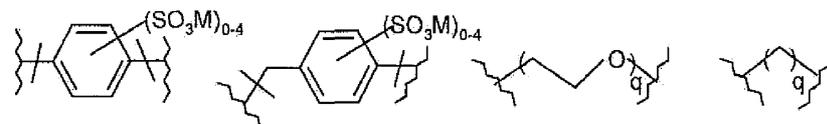
en donde dicha secuencia está unida en la fórmula (I) simétricamente de la siguiente manera:

- C_{sat} (o C'_{sat})-(T)_t-(Z)_z-(A o A')

en donde:

- T y T', que pueden ser idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones seleccionadas 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 heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico, preferiblemente un radical heterocicloalquilo o heteroarilo monocíclico, que preferiblemente contiene dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y que preferiblemente tienen 5 a 7 miembros, más preferiblemente imidazolio;
- los índices t y t', que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;
- 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;
- 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 C₁-C₁₀ idénticos o diferentes, lineales o ramificados que 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 inclusive.

i).4). A y A':

Los radicales **A** y/o **A'** de fórmula **(I)** contienen por lo menos un cromóforo catiónico cuaternizado o por lo menos un cromóforo que porta un grupo catiónico cuaternizado o cuaternizable.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, los tintes **(I)** de acuerdo con la invención son disulfuros y comprenden los cromóforos catiónicos cuaternizados idénticos **A** y **A'**.

- 5 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:



- 10 Como cromóforos 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; bencimidazonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bis-isoindolinas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas tales como azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianina o tetraazacarbocianinas; diazinas; dicetopirrolpirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiazinas; flavonoides tales como flavantronas y flavonas; fluorindinas; formazanos; indaminas; indantronas; indigoides y pseudo-indigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolinas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinos tales como dimetinos de tipo estilbeno o estirilo; 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; triailmetanos o xantenos.

- 20 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 **A** y/o **A'** que se pueden usar 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.

- 25 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el cromóforo coloreado **A** y/o **A'** se selecciona 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
- 30 • Rojo básico 76
- Amarillo básico 57
- Pardo básico 16
- Pardo básico 17

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

- Azul básico 22
- Azul básico 99

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

- Azul básico 17
- Rojo básico 2.

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

- Verde básico 1

- Violeta básico 3
- Violeta básico 14
- Azul básico 7
- Azul básico 26.

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

Preferiblemente, los cromóforos **A** y/o **A'** se seleccionan de 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, la publicación internacional WO 99/48465, los documentos FR 2 757 385, EP 85/0637, EP 91/8053, la publicación internacional WO 97/44004, los documentos 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, la publicación internacional WO 01/66646, el documento US 5 708 151, las publicaciones internacionales WO 95/01772, WO 515 144, los documentos GB 1 195 386, US 3 524 842, US 5 879 413, EP 1 062 940, EP 1 133 976, GB 738 585, DE 2 527 638, FR 2 275 462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52; Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202; Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14; Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei) (1998), 45(1), 209-211; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7; Chim. Ind. (Milán) (1974), 56(9), 600-3; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79; Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.

De acuerdo con 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 un amonio cuaternario; más preferiblemente, la carga catiónica es endocíclica.

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

- que porta una carga de (di/tri)alquilamonio (C₁-C₈) endocíclica, o
- que porta una carga endocíclica, tal como los siguientes grupos heteroarilo catiónicos: acridinio, bencimidazolio, benzobistriazolío, benzopirazolio, benzopiridazolinio, benzoquinolio, benzotiazolio, benzotriazolío, benzoxazolío, biperidinio, bis-tetrazolio, dihidrotiazolio, imidazopiridinio, imidazolío, indolio, isoquinolio, naftoimidazolío, naftoxazolío, naftopirazolio, 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 azo (IV), (IV'), (V) y (V') que siguen:

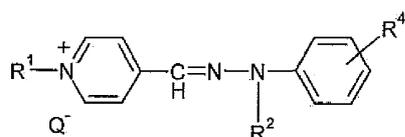
(*)-Het ⁺ -C(R ^a)=N-N(R ^b)-Ar, Q ⁻ (II)	Q ⁻ , Het ⁺ -C(R ^a)=N-N(R ^b)-Ar'-(*), (II')
(*)-Het ⁺ -N(R ^a)-N=C(R ^b)-Ar, Q ⁻ (III)	Q ⁻ , Het ⁺ -N(R ^a)-N=C(R ^b)-Ar'-(*), (III')
(*)-Het ⁺ -N=N-Ar, Q ⁻ (IV)	Q ⁻ , Het ⁺ -N=N-Ar'-(*), (IV')
(*)-Ar ⁺ -N=N-Ar'', Q ⁻	Q ⁻ , Ar ⁺ -N=N-Ar''-(*)

(V)	(V')
-----	------

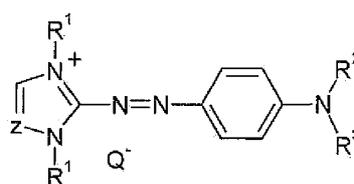
en cuyas fórmulas (II) a (V'):

- **Het⁺** representa un radical heteroarilo catiónico, preferiblemente que porta una carga catiónica endocíclica, tal como imidazolio, indolio o piridinio, opcionalmente sustituido, preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈) tales como metilo;
- **Ar⁺** representa un radical aralquilo, como fenilo o naftilo, que porta una carga catiónica exocíclica, particularmente tri-alquilamonio (C₁-C₈) como trimetilamonio;
- **Ar** representa un grupo arilo, especialmente fenilo 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(C₁-C₈)amino 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 julolidino;
- **Ar'** es un grupo (hetero)alquileo divalente opcionalmente sustituido tal 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);
- **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; 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; particularmente, **R^a** y **R^b** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), que está opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;
- **Q⁻** representa un contraión aniónico orgánico o mineral tal como un haluro o un alquilsulfato;
- (*) representa la parte del cromóforo unida al resto de la molécula de fórmula (I).

En particular, se pueden mencionar los cromóforos azo e hidrazono que portan una carga catiónica endocíclica de las fórmulas (II) a (IV') como se definió previamente. 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 siguientes cromóforos:



(II-1)



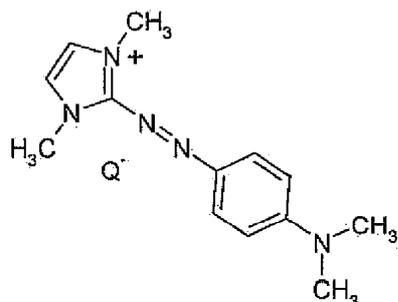
(IV-1)

en cuyas fórmulas (III-1) y (IV-1):

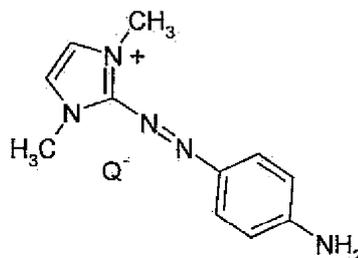
- **R¹** representa un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo;
- **R²** y **R³**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo; y
- **R⁴** representa un átomo de hidrógeno o un grupo donante de electrones tal como alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido o (di)alquilamino (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 previamente;

entendiéndose que el cromóforo (II-1) o (IV-1) se une al resto de la molécula de fórmula (I) mediante R^2 , R^1 o R^4 en cuyo caso uno de los átomos de hidrógeno de R^2 , R^1 o R^4 está sustituido con X o X' si $p=1$ o $p'=1$ o alternativamente con C_{sat} o C_{sat}' si $p=0$ o $p'=0$.

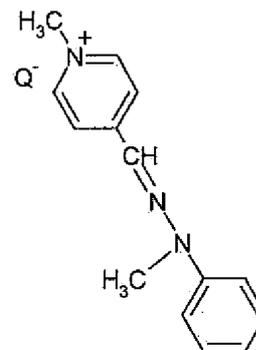
5 Particularmente, los cromóforos (II-1) y (IV-1) derivan de Rojo básico 51, Amarillo básico 87 y Anaranjado básico 31 o derivados de estos:



Rojo básico 51



Anaranjado básico 31



Amarillo básico 87

en donde Q^- es un contraión aniónico como se definió previamente, particularmente un haluro tal como cloruro o un alquil sulfato tal como metil sulfato o mesilitio.

10 De acuerdo con 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.

15 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)methyl]-1H-pirrolato-kN]boros (BODIPY ®), dicetopirrolpirroles, fluorindinas, (poli)metinos (especialmente cianinas u estirilos/hemicianinas), naftafimidas, naftanilidas, naftilamina (como dansilos), oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perinonas, perilenos, polienos/carotenoides, escuarenos, estilbenos y xantenos.

20 Se pueden mencionar también los tintes fluorescentes A y/o A' descritos en el documento EP 1 133 975, la publicación internacional WO 03/029 359, el documento EP 860 636, las publicaciones internacionales WO 95/01772, WO 95/15144, el documento EP 714 954 y aquellos enumerados en la enciclopedia The chemistry of synthetic dyes de K. Venkataraman, 1952, Academic Press, vol. 1 a 7, en la enciclopedia de Kirk Othmer Chemical Technology, en el capítulo "Dyes and dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, y en diversos capítulos de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7a edición, Wiley and Sons, y en The Handbook - A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10a Ed Molecular Probes/Invitrogen - Oregon 2005 que circula en Internet o en las ediciones
25 impresas anteriores.

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

$W^+ - [C(R^c) = C(R^d)]_m - Ar' - (*) Q^-$ (VI)	$Ar - [C(R^d) = C(R^c)]_m - W^{+} - (*) Q^-$ (VI')
-----------------------------------------------------	-------------------------------------------------------

en cuya fórmula (VI) o (VI'):

30 • 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^+ ;

35 • 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 como

metilo; iii) uno o más grupos hidroxilo; iv) uno o más grupos alcoxi (C₁-C₈) tales como metoxi; v) uno o más grupos hidroxil-alquilo (C₁-C₈) tales como hidroxietilo, vi) uno o más grupos amino o (di)alquilamino (C₁-C₈), preferiblemente con la parte alquilo C₁-C₄ 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**;

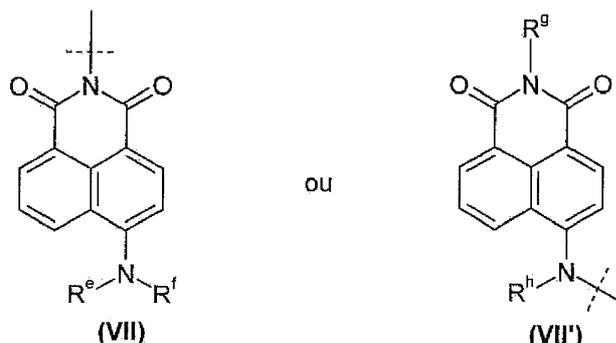
• **m'** representa un número entero entre 1 y 4 inclusive, y en particular m es 1 o 2; más preferiblemente 1;

• **R^c** y **R^d**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido alquilo (C₁-C₈), preferiblemente de C₁-C₄, 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, una (hetero)cicloalquilo, particularmente **R^c** es contiguo con **W⁺** o **W⁺⁺** y forma un (hetero)cicloalquilo tal como ciclohexilo;

• **Q⁻** es un contraión aniónico orgánico o mineral como se definió previamente;

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

De acuerdo con otra variante, el tinte disulfuro, tiol o tiol protegido es un tinte fluorescente cuaternizado o cuaternizable de modo tal que, en la fórmula (**I**) **p** y **p'** igual a 1 y **A** y/o **A'** representan un radical naftalimidilo que opcionalmente porta una carga catiónica exocíclica de fórmula (**VII**) o (**VII'**):



en cuyas 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 trialquil (C₁-C₆) amonio tal como trimetilamonio;



representa el enlace que une el radical naftalimidilo con el resto de la molécula mediante X o X', si p = 1 o p' = 1 o alternativamente mediante Csat o Csat' si p = 0 o p' = 0.

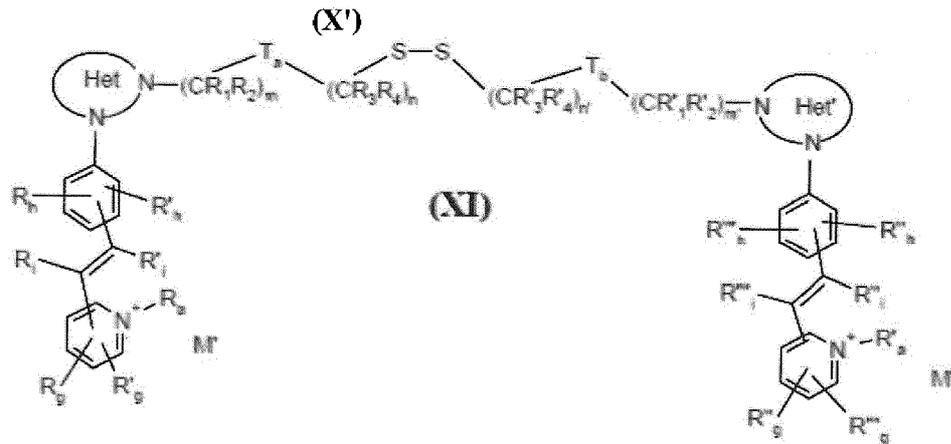
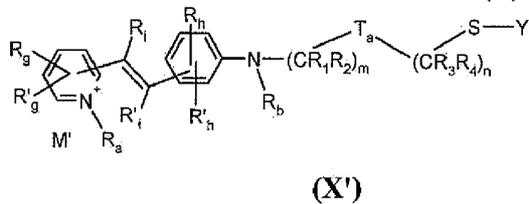
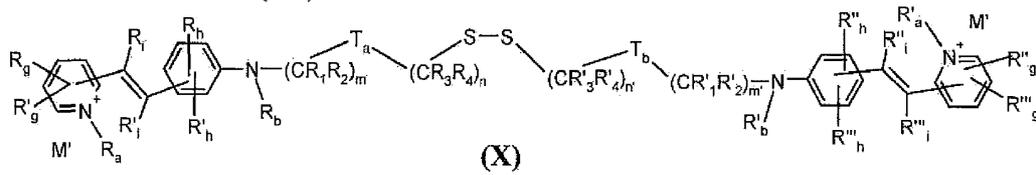
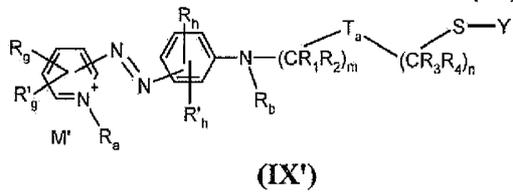
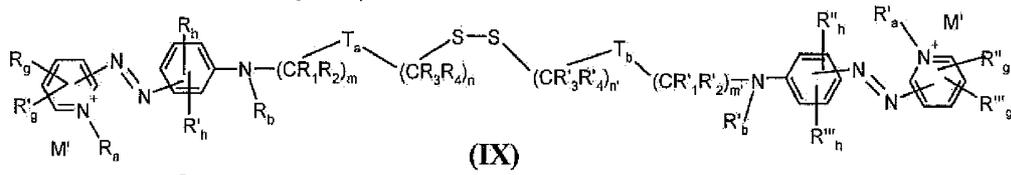
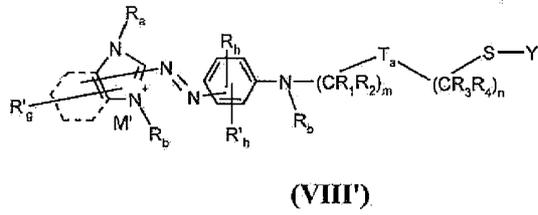
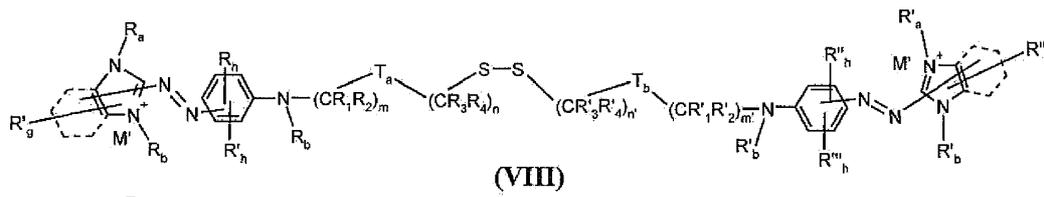
De acuerdo con una realización de la invención, p=1, z=t'=0, t =1 y **T** representa -N(R)-, preferiblemente en la posición para en **Ar** en relación a la función olefina -C(R^c)=C(R^d)-.

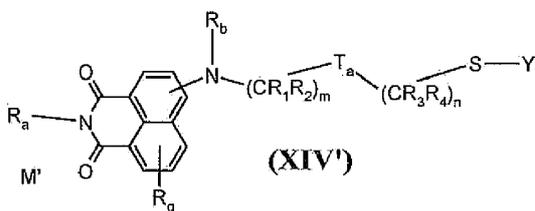
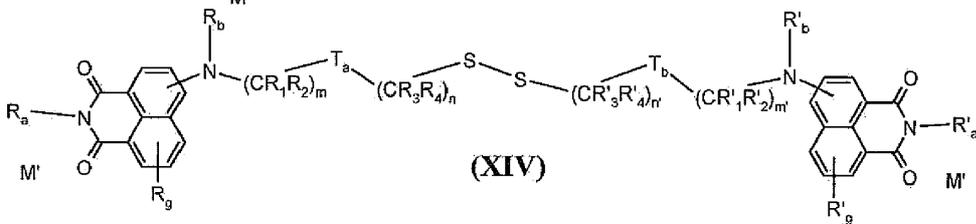
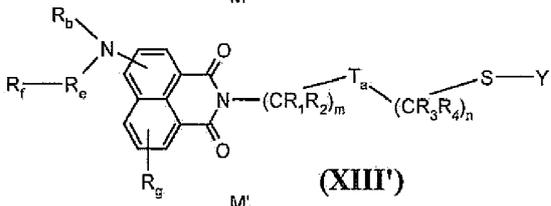
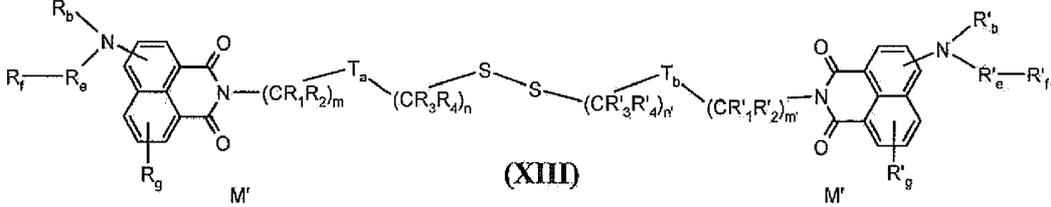
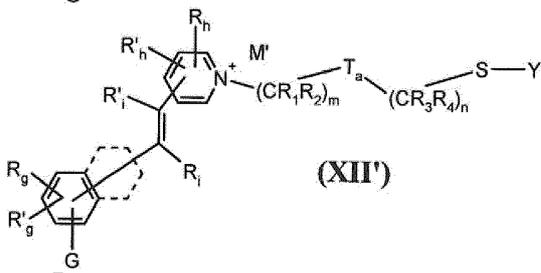
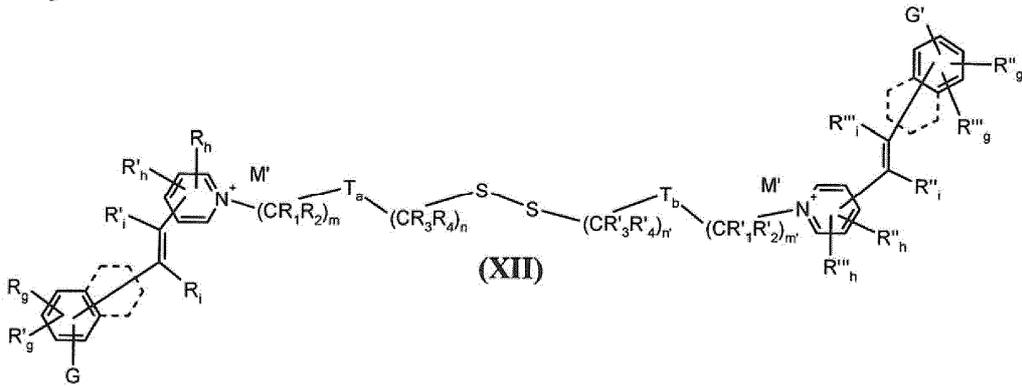
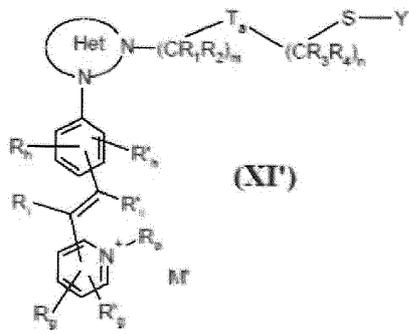
Particularmente, en una variante, p=1, z=t'=0, t =1 y **T** representa -N(R)-, preferiblemente en la posición para en **Ar** en relación a la función estirilo -C(R_c)=C(R_d)- y **T'** representa un grupo -N(R)- o -N+(R)(R^o)- o un imidazolio.

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.

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

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 fórmulas (**VIII'**) a (**XIV'**) a continuación:





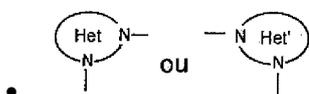
en cuyas fórmulas (VIII) a (XIV) y (VIII') a (XIV'):

- G y G', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo $-NR_cR_d$, $-NR'_cR'_d$ o alcoxi C_1-C_6 que está opcionalmente sustituido, preferiblemente insustituido; preferiblemente, G y G' representan un grupo $-NR_cR_d$ o $-NR'_cR'_d$, respectivamente;
- 5 • 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_6 ; preferiblemente un átomo de hidrógeno;
- 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 grupo hidroxilo o amino, o un grupo 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 no 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;
- 10 • 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 que está opcionalmente sustituido; preferiblemente, R_b y R'_b representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 o bencilo;
- 15 • R_c , R'_c , R_d y R'_d , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un aril-alquilo (C_1-C_4) o un grupo alcoxi C_1-C_6 o un grupo alquilo C_1-C_6 que está opcionalmente sustituido; R_c , R'_c , R_d y R'_d preferiblemente representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi C_1-C_3 , amino o (di)alquilamino C_1-C_3 , o un grupo alquilo C_1-C_3 que está opcionalmente sustituido con i) un grupo hidroxilo, ii) amino, iii) (di)alquilamino C_1-C_3 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 forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo; preferiblemente, el heterociclo o heteroarilo es monocíclico y tiene 5 a 7 miembros; más preferiblemente, los grupos se seleccionan entre imidazolilo y pirrolidinilo;
- 20 • R_e y R'_e , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un alquileo C_1-C_6 lineal o ramificado o una cadena hidrocarbonada de alquileo C_2-C_6 ;
- 25 • 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 $(R'')(R''')(R''''N)^+$ representan un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido, preferiblemente un grupo imidazolinio opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C_1-C_3 ;
- 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 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)hidroxil-alcoxi (C_2-C_4), alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo 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 transportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno; 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 C_1-C_3 ;
- 35 • 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 un 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)hidroxil-alcoxi (C_2-C_4), alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo 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 no de nitrógeno; preferiblemente, R_g y R'_g ; R''_g y R'''_g juntos forman un grupo benzo;
- 40 • o alternativamente dos grupos R_i y R_j ; R''_i y R''_j ; R'_i y R'_j ; y/o R''_i y R''_j juntos forman un (hetero)cicloalquilo condensado, preferiblemente cicloalquilo tal como ciclohexilo;
- 45 • 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 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; más preferiblemente, el heterociclo se selecciona entre grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidilo y pirrolidinilo;
- 55

• 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 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 nitrógeno que los porta un heterociclo de 5 a 7 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no 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 \square , 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 $\square\square$ 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 $\square\square$; 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 opcionalmente sustituido preferiblemente, los heterociclos son idénticos, monocíclico, saturado y de 5 a 8 miembros y comprenden en todos dos átomos de nitrógeno [sic];



• representan un grupo arilo o heteroarilo condensado al anillo imidazolio o fenilo; o alternatively está ausente del anillo imidazolio o fenilo; preferiblemente, si 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 entre 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;

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

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

➤ arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;

➤ alcoxicarbonilo (C_1-C_4);

➤ ariloxicarbonilo;

➤ aril-alcoxicarbonilo (C_1-C_4);

35 ➤ (di)alquilaminocarbonilo (C_1-C_4), por ejemplo dimetilaminocarbonilo;

➤ (alquil)arilaminocarbonilo (C_1-C_4);

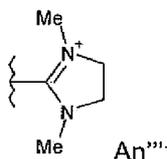
➤ arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo;

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

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

➤ 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 como metilo;

➤ heterociclo catiónico que tiene la siguiente fórmula:



5 ➤ -C(NH₂)=N⁺H₂; An''''; en donde An'''' es un contraión aniónico como se definió previamente;

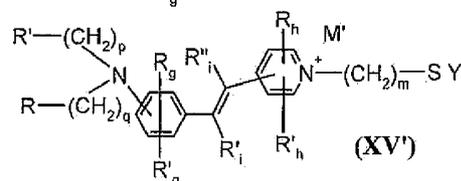
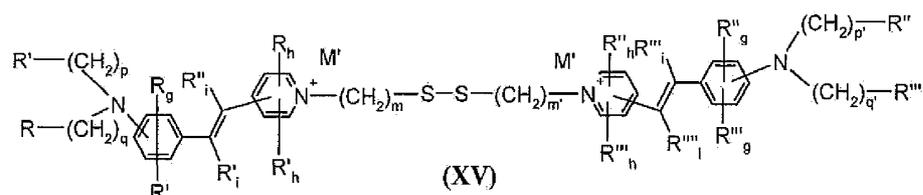
➤ -C(NH₂)=NH;

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

• M⁺ representa un contraión aniónico, derivado de una sal de un ácido orgánico o mineral, o de una base orgánica o mineral que asegura la neutralidad eléctrica de la molécula.

10 En particular, los tintes de fórmula (I) se seleccionan entre tintes con un cromóforo de disulfuro naftalimidilo, tiol o tiol protegido, seleccionado de las fórmulas (XIII), (XIII'), (XIV) y (XIV') precedentemente definidas.

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



15 sus sales de ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos, isómeros geométricos y solvatos, tales como hidratos; en cuyas fórmulas (XV) y (XV'):

20 ➤ 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 alternativamente dos grupos alquilo R_a y R_b del grupo amino o amonio forman un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno, como morfolinilo, piperazinilo, piperidilo, pirrolilo, morfolinio, piperazinio, piperidinio o pirrolinio, y An⁻ representa un contraión aniónico;

25 ➤ 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 o halógeno, un grupo amino, (di)alquilamino (C₁-C₄), ciano, carboxilo, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, alquilcarbonilo (C₁-C₄), alcoxycarbonilo (C₁-C₄), alquilcarbonilamino (C₁-C₄), acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino (C₁-C₄), un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C₁-C₁₆) opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado entre alcoxi (C₁-C₁₂), hidroxilo, ciano, carboxilo y (di)alquilamino (C₁-C₄), o alternativamente los dos radicales 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 no de nitrógeno, en particular, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h y R'''_h representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);

➤ Rⁱ, R^h, R^{h'} y R^{h''}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); en particular Rⁱ, R^h, R^{h'} y R^{h''} representan un átomo de hidrógeno;

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

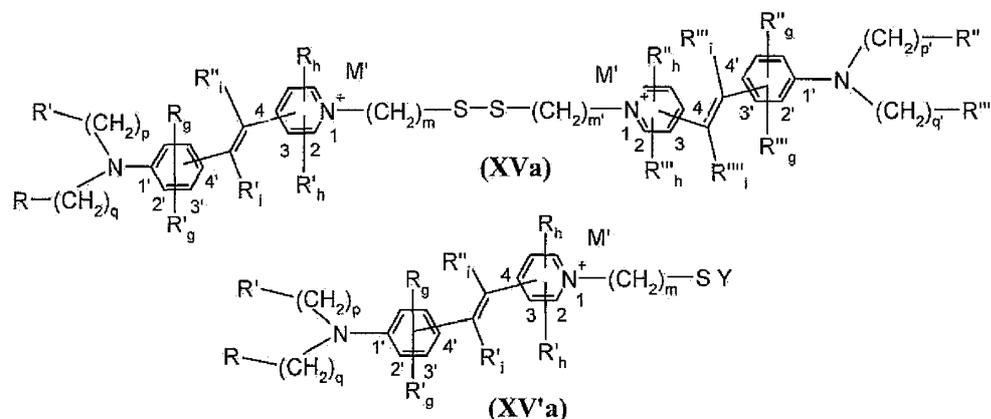
5 ➤ p, p', q y q', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 6 inclusive;

➤ M' representa un contraión aniónico; y

➤ 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 que producen la neutralidad eléctrica de la fórmula (XV) o (XV').

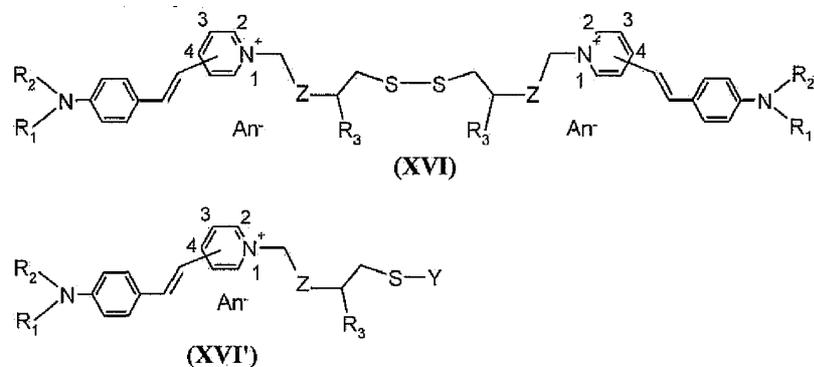
10 De acuerdo con un modo particular de la invención, los tintes de la invención pertenecen a la fórmula (XVa) o (XV'a) que porta un grupo etileno que conecta la parte piridinio al fenil orto o para al piridinio, es decir 2-4', 4-2', 4-4':



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 M' son como se definió previamente 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 fórmula (XVa) o (XV'a) que portan grupos R_g, R'_g en la posición 3' y R''_g/R''''_g que representan un átomo de hidrógeno.

15 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 posición 4', preferiblemente portan un grupo etileno o estirilo que enlaza la parte piridinio al fenil orto al piridinio, es decir, 2-4'.

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



en cuya fórmula (XVI) o (XVI'):

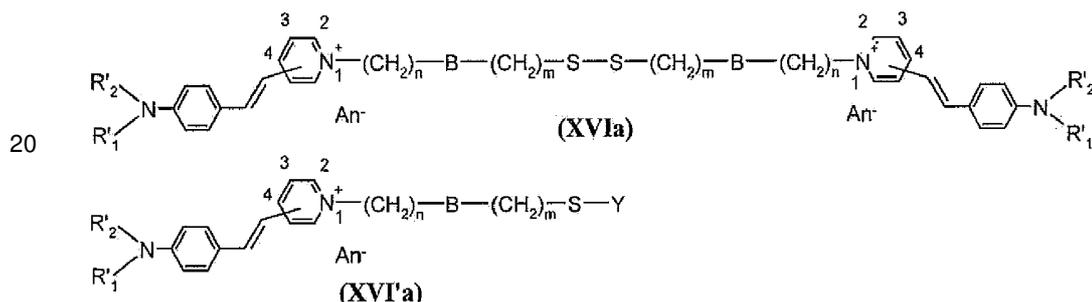
• R₁ representa un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más grupos hidroxilo o -C(O)OR' en donde R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O⁻ y, en el último caso, un contraión aniónico An⁻ está ausente; en particular R₁ representa un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más grupos hidroxilo y más específicamente con solamente un grupo hidroxilo;

25

- **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 grupo hidroxilo, (poli)hidroxi-alquilo (C₁-C₄) y/o 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 contraión aniónico An⁻ está ausente; como pirrolidinilo y piperidilo;
- **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 contraión 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 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆;
- **An⁻** representa un contraión aniónico;
- **Y** es como se definió previamente;

entendiéndose 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 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):

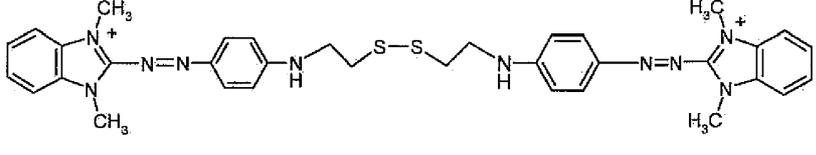
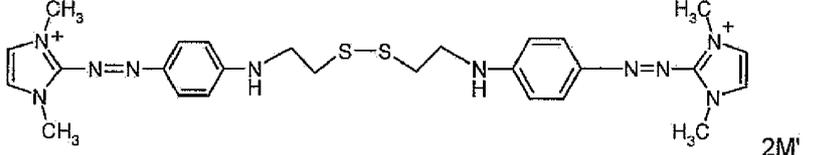
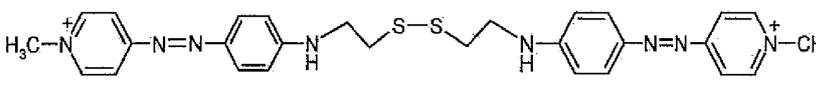
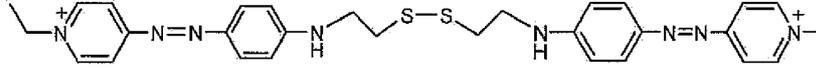
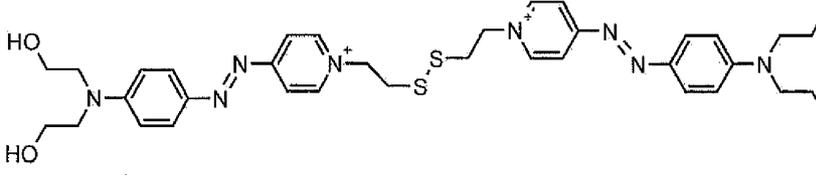
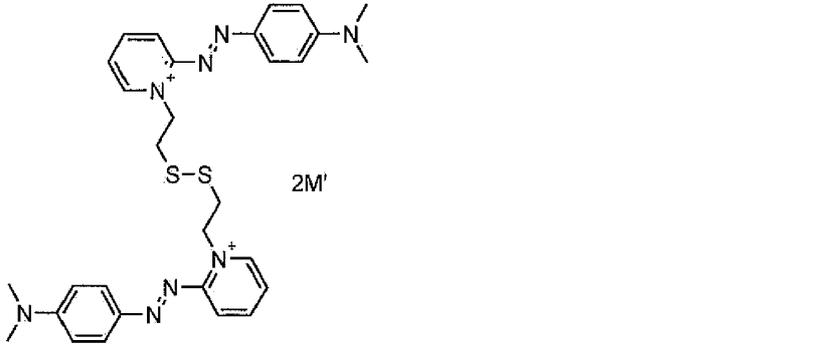
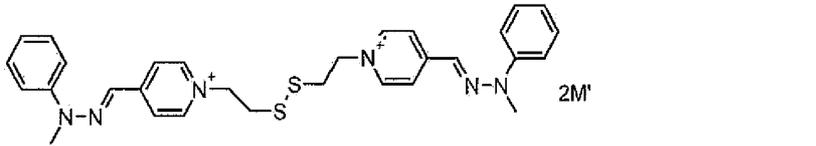
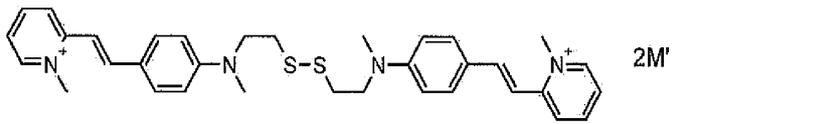
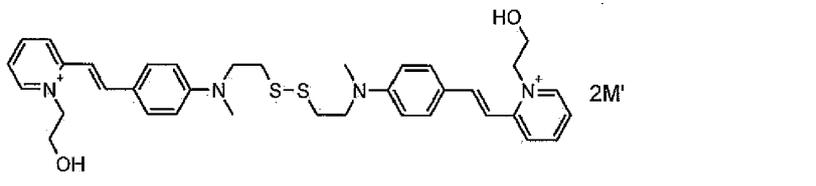


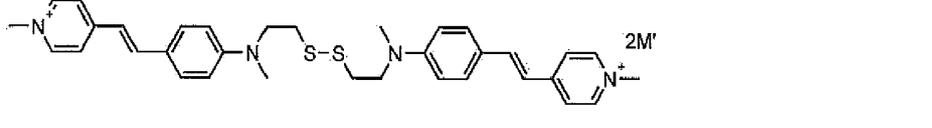
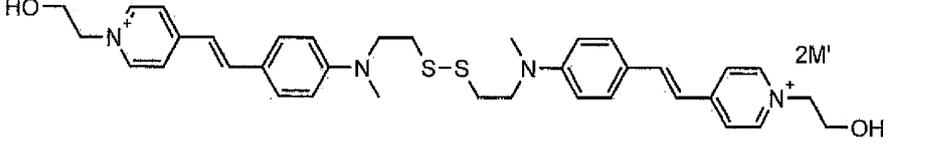
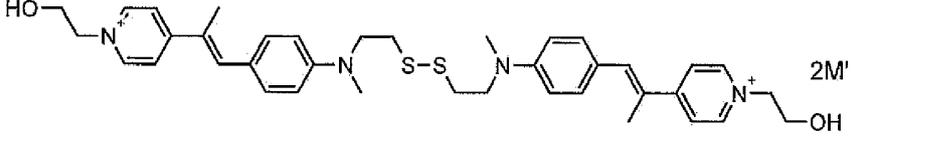
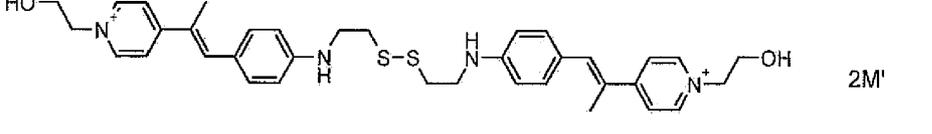
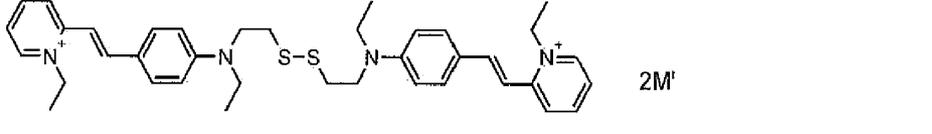
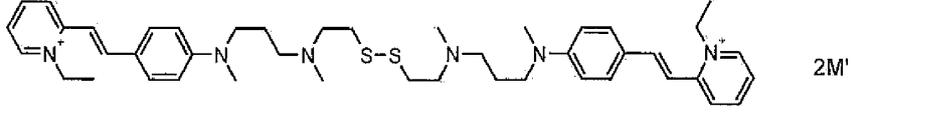
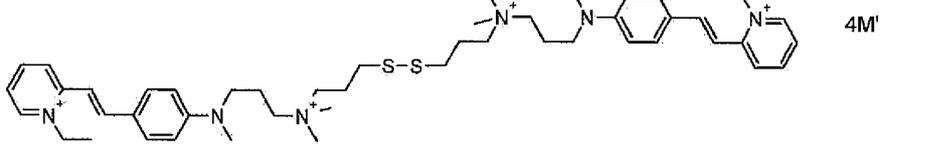
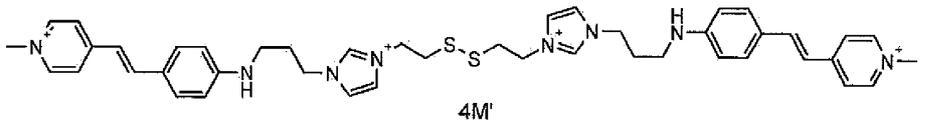
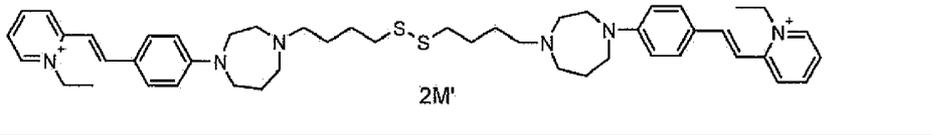
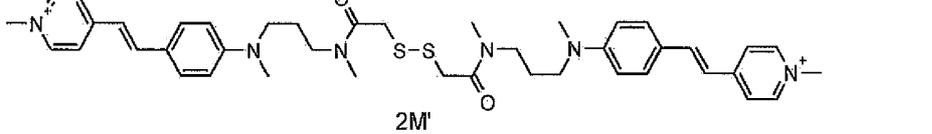
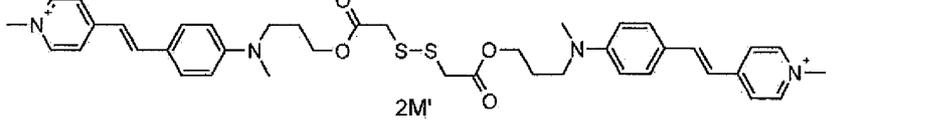
en cuyas fórmulas (Ia) y (Ib):

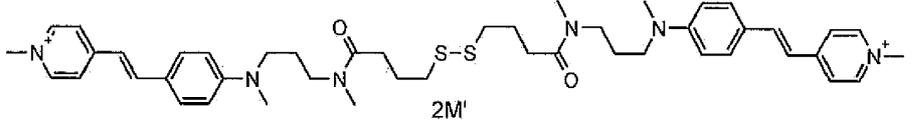
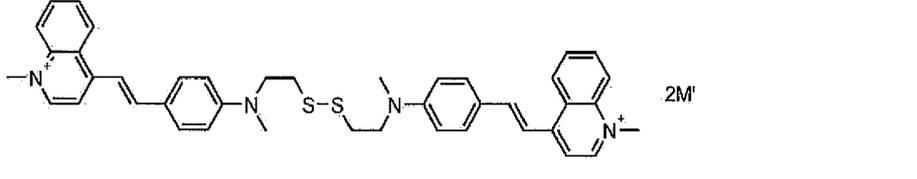
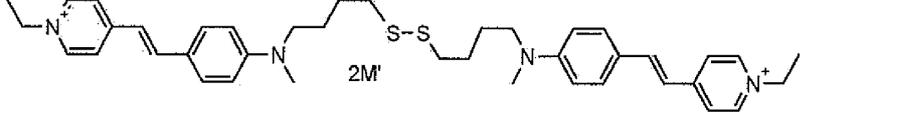
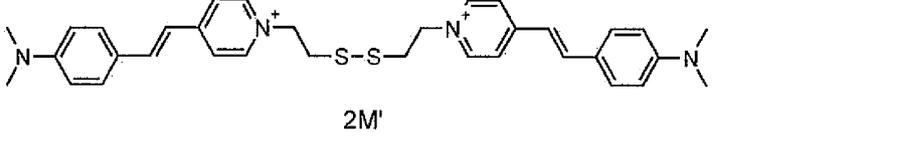
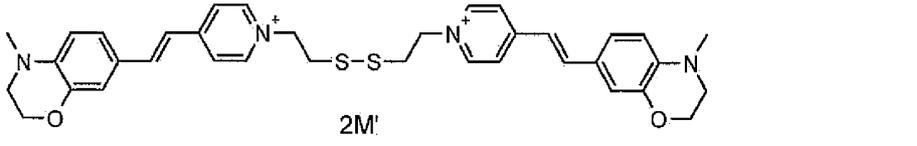
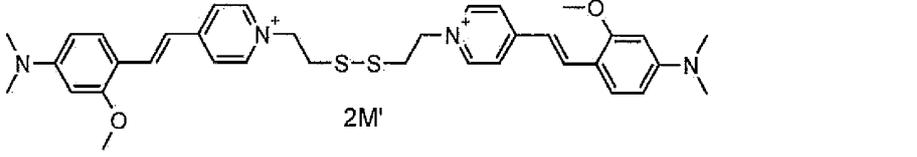
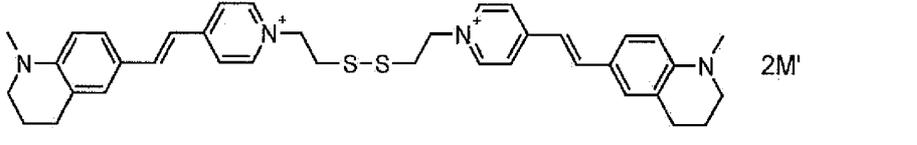
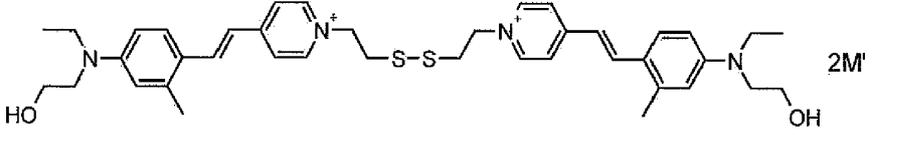
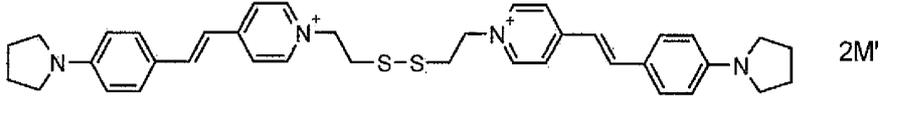
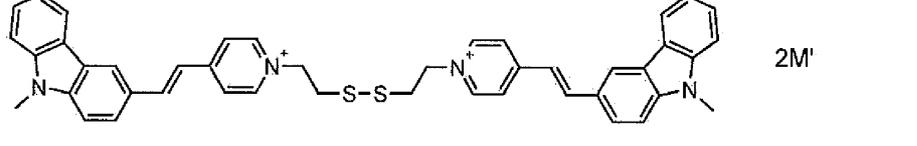
- **R'₁** representa un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido con uno o más grupos hidroxilo, particularmente con solamente un grupo hidroxilo, particularmente con solamente un grupo hidroxilo, o -C(O)OR' en donde R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -C(O)-O- y, en el último caso, un contraión 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 con solamente un grupo hidroxilo; más particularmente, R'₁ y R'₂ son idénticos;
- **An⁻** representa un contraión 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;
- **Y** es como se definió previamente;

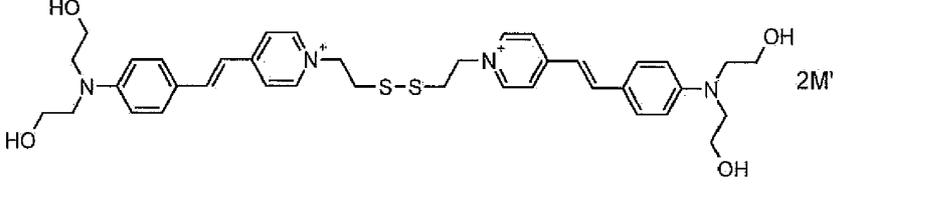
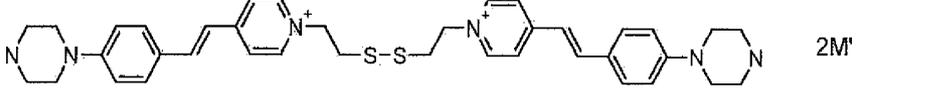
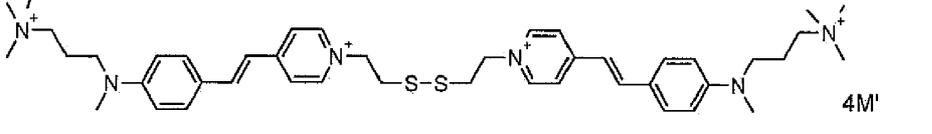
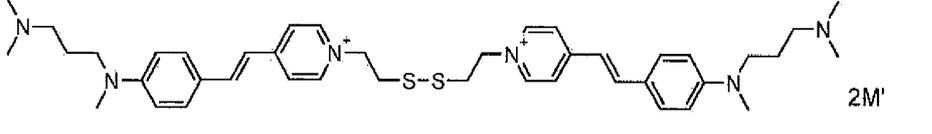
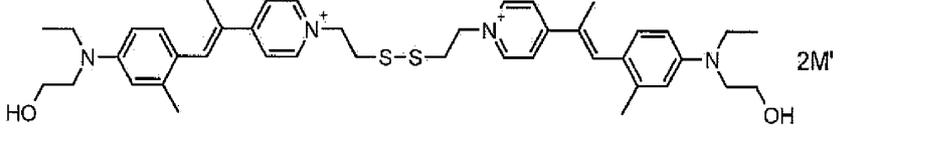
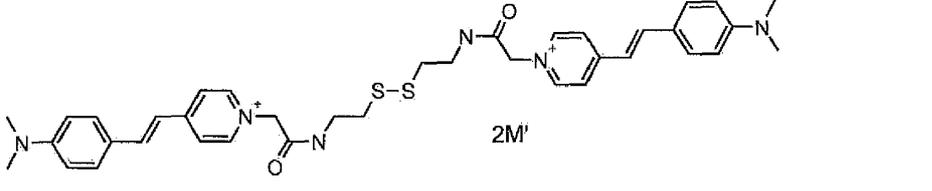
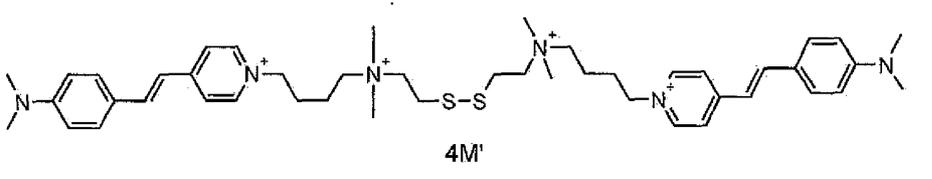
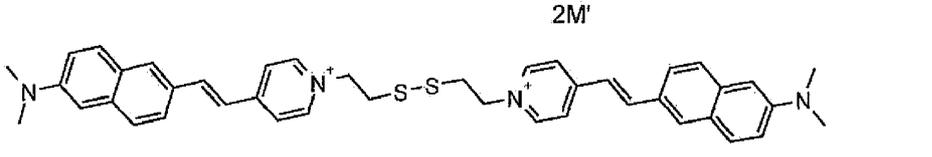
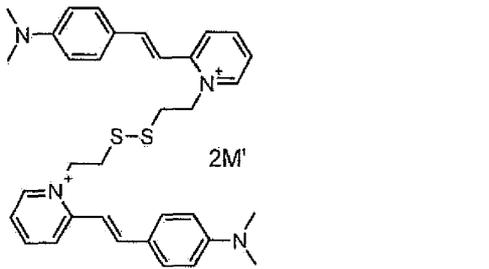
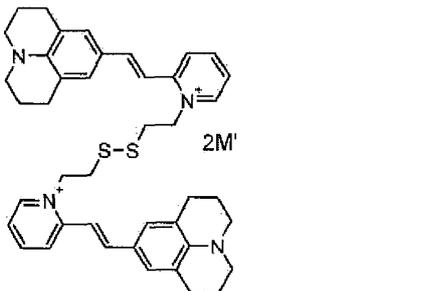
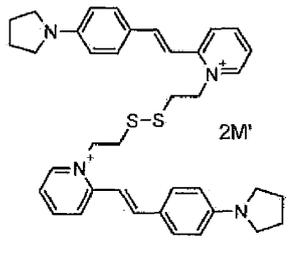
en donde se entiende que el enlace entre el anillo piridinio y el doble enlace del grupo etileno o estirilo se localiza en la posición 2 o 4 del piridinio, preferiblemente en 4.

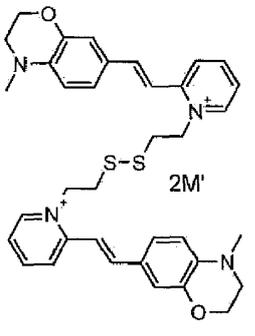
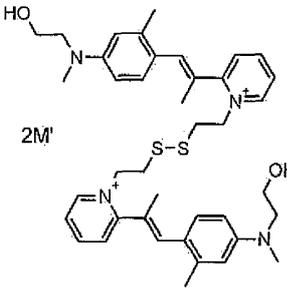
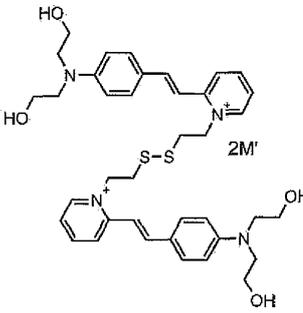
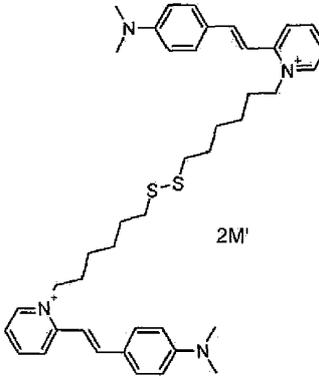
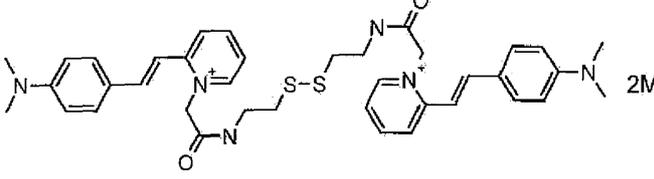
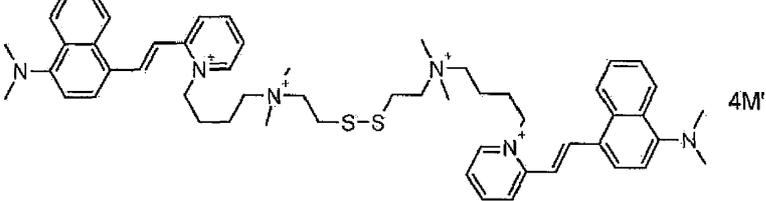
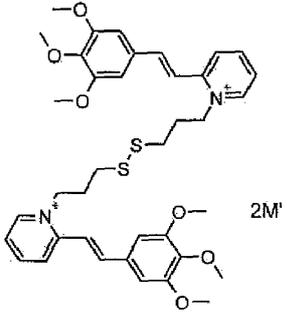
Como ejemplos de tintes directos de disulfuro, tiol y tiol protegido de la fórmula (I) de la invención, se pueden mencionar aquellos que tienen las siguientes estructuras químicas:

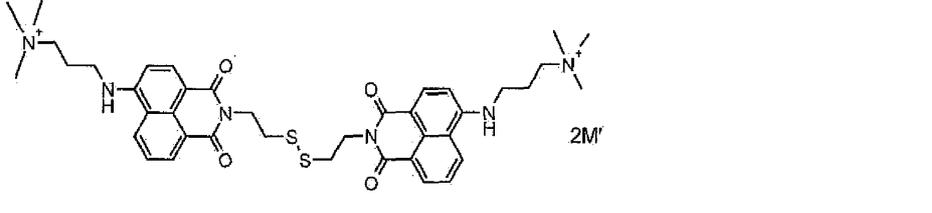
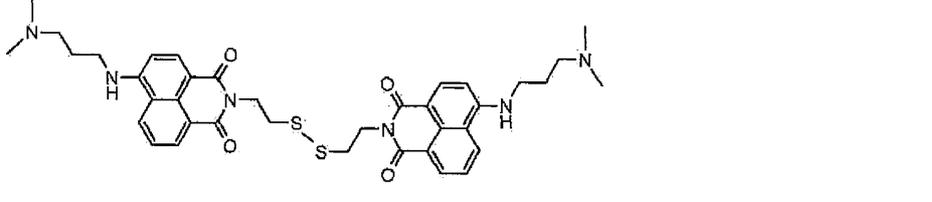
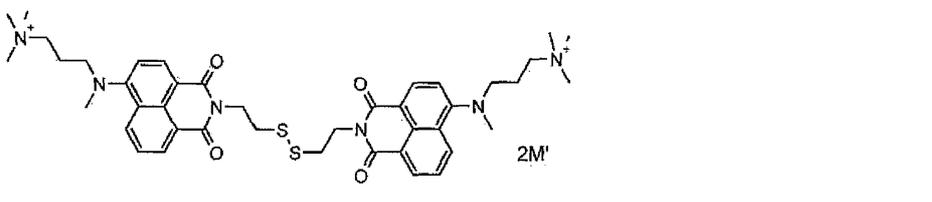
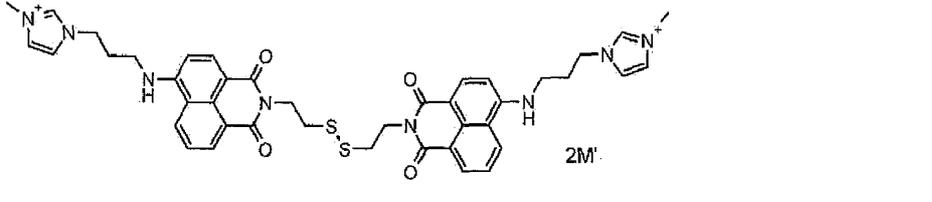
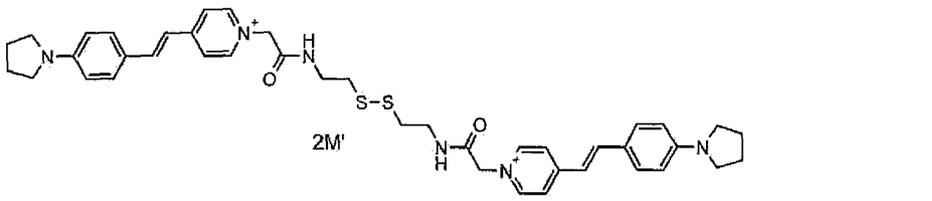
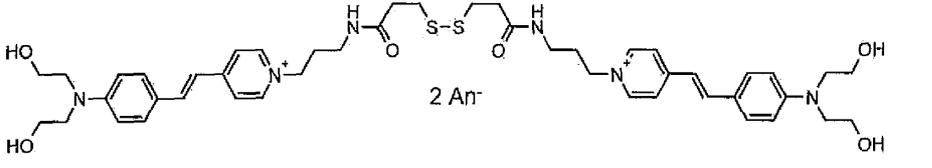
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>1</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>2</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>3</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>4</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>5</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>6</u>
 <p style="text-align: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

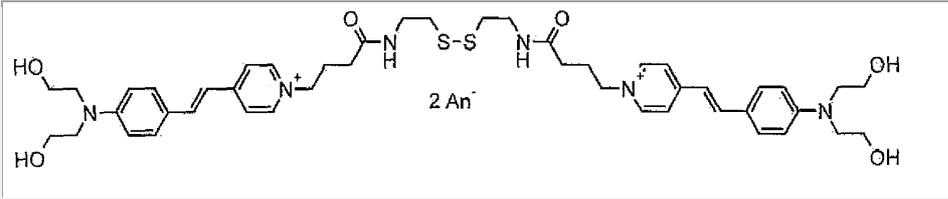
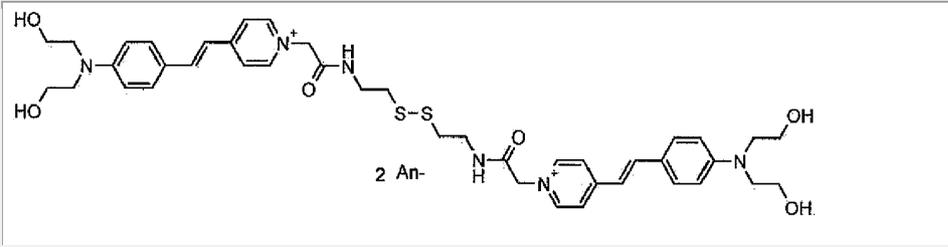
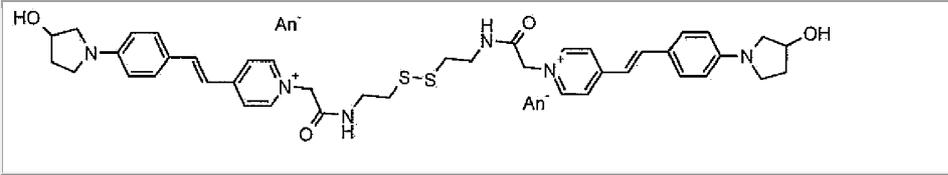
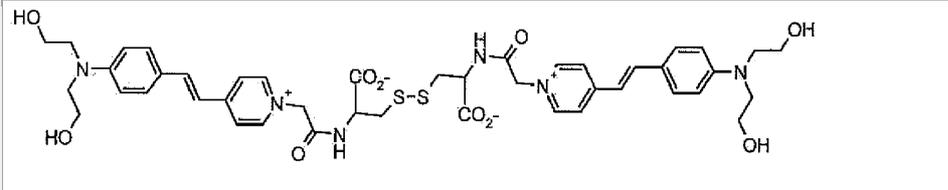
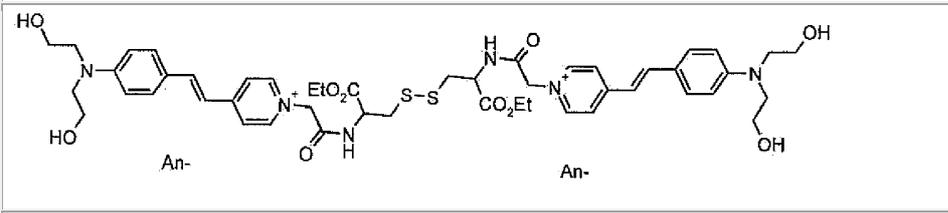
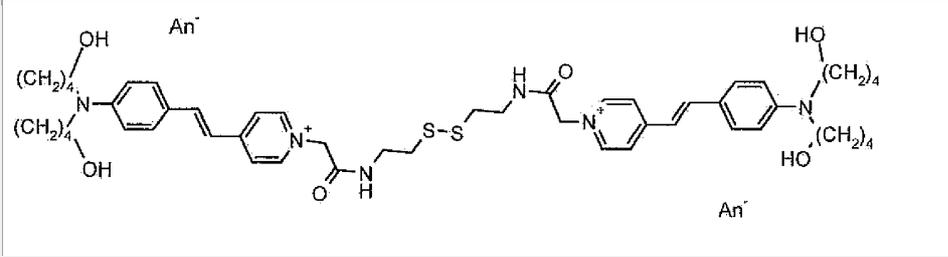
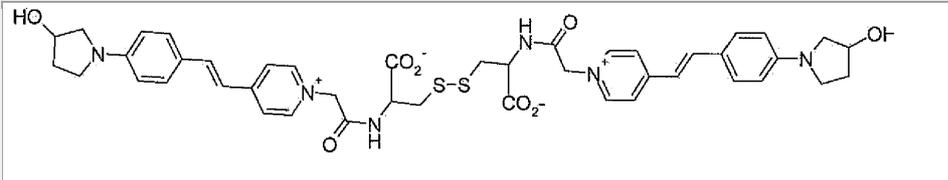
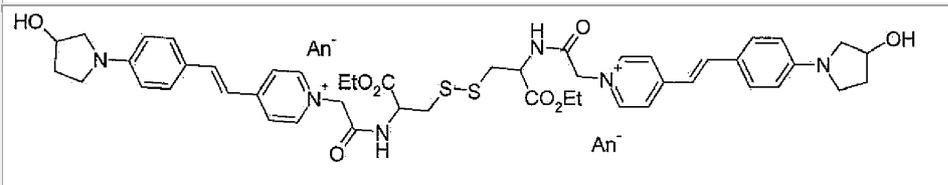
	<u>10</u>
	<u>11</u>
	<u>12</u>
	<u>13</u>
	<u>14</u>
	<u>15</u>
	<u>16</u>
	<u>17</u>
	<u>18</u>
	<u>19</u>
	<u>20</u>

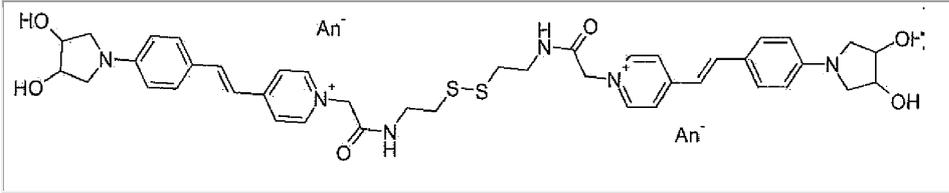
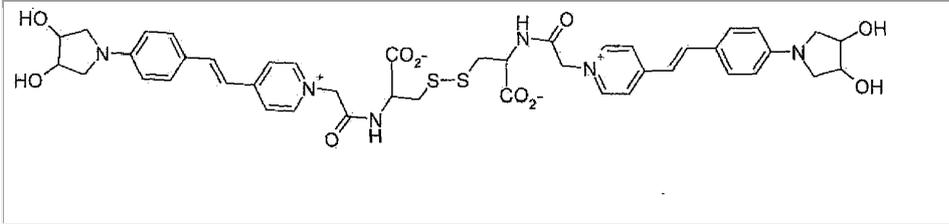
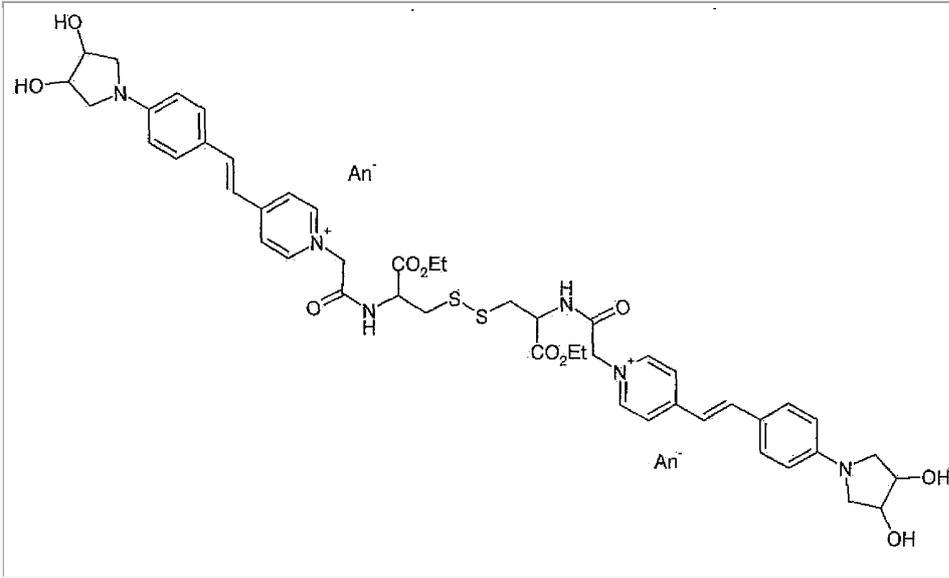
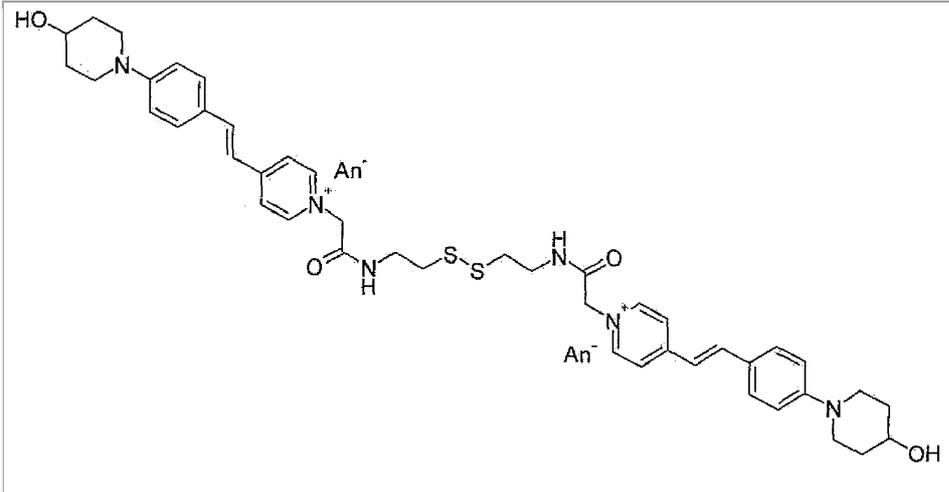
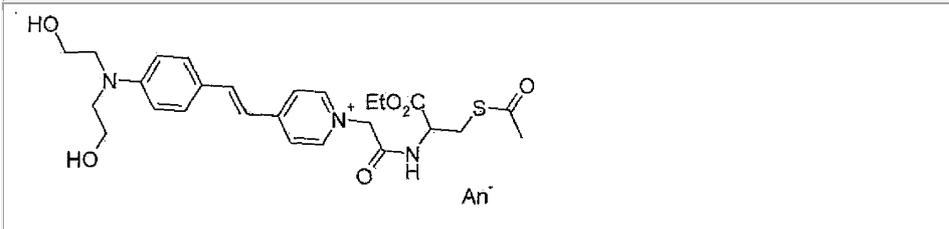
 <p style="text-align: center;">$2M'$</p>	<u>21</u>
 <p style="text-align: center;">$2M'$</p>	<u>22</u>
 <p style="text-align: center;">$2M'$</p>	<u>23</u>
 <p style="text-align: center;">$2M'$</p>	<u>24</u>
 <p style="text-align: center;">$2M'$</p>	<u>25</u>
 <p style="text-align: center;">$2M'$</p>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

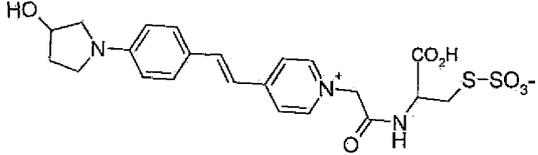
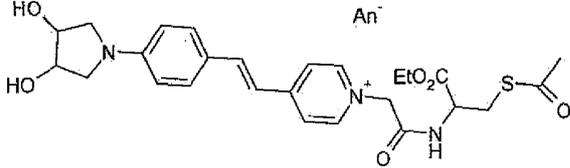
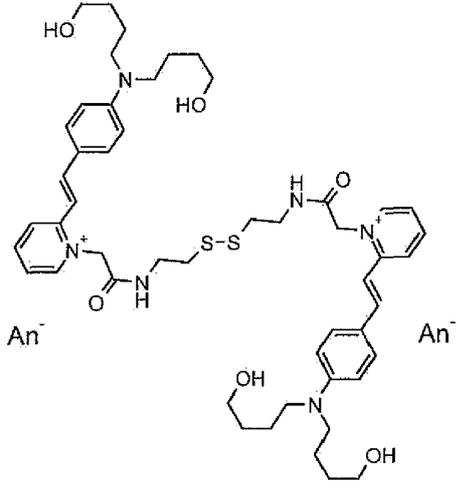
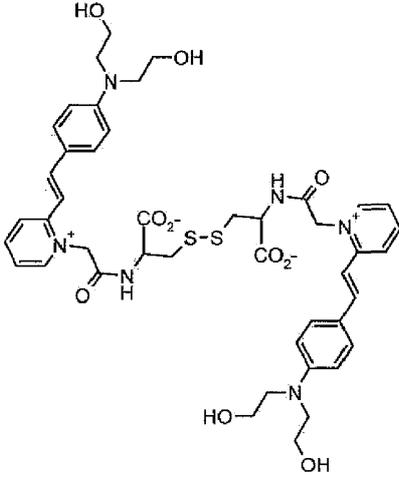
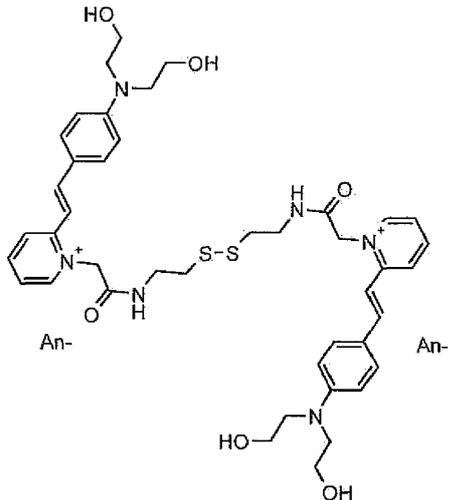
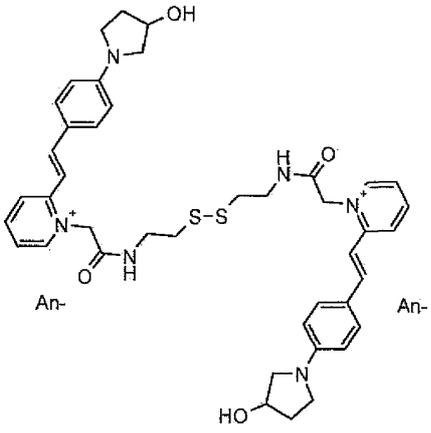
 <p>2M'</p>	<p>31</p>
 <p>2M'</p>	<p>32</p>
 <p>4M'</p>	<p>33</p>
 <p>2M'</p>	<p>34</p>
 <p>2M'</p>	<p>36</p>
 <p>2M'</p>	<p>36</p>
 <p>4M'</p>	<p>37</p>
 <p>2M'</p>	<p>38</p>
 <p>2M'</p>	 <p>2M'</p>
 <p>2M'</p>	

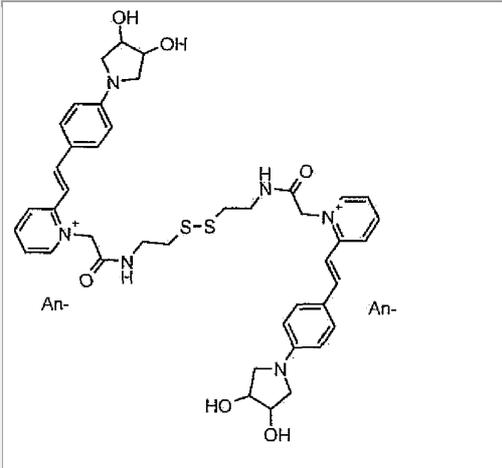
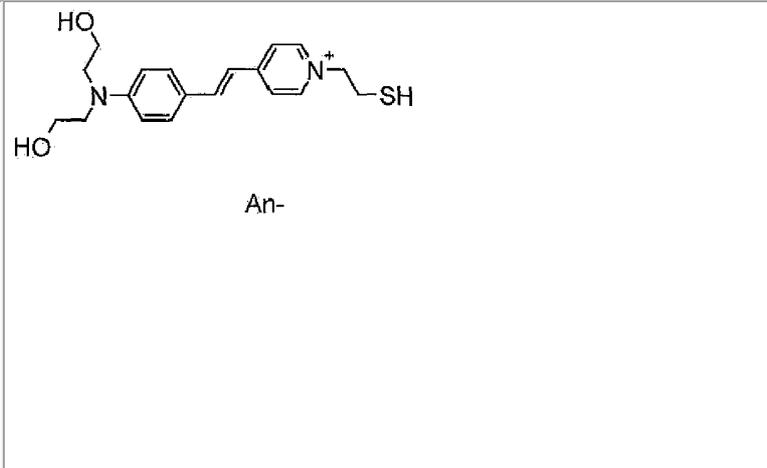
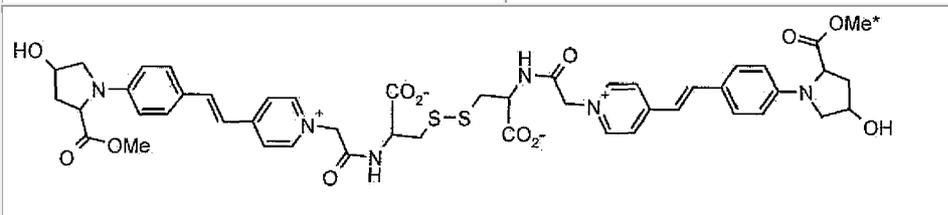
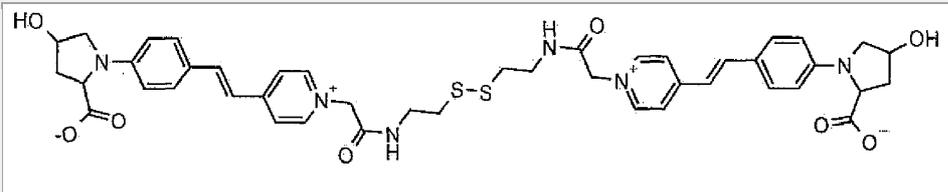
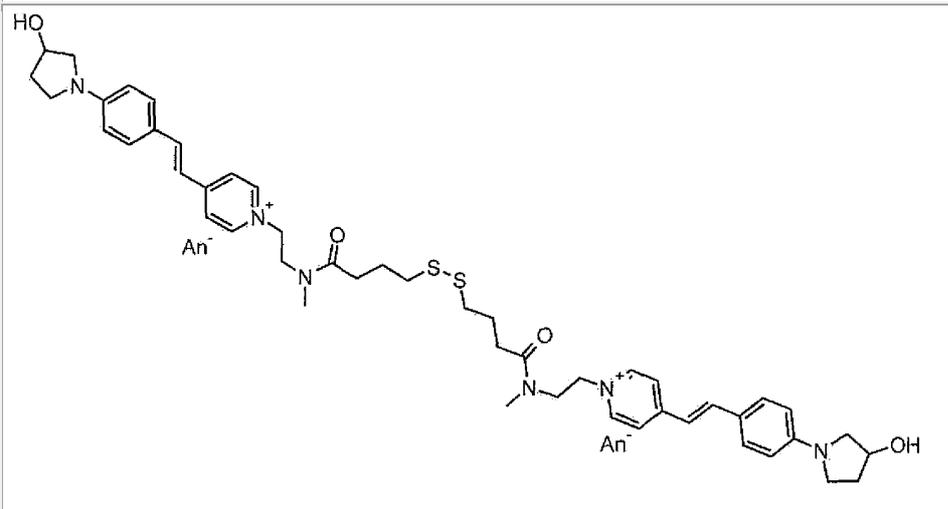
<p>39</p>  <p>2M'</p>	<p>40</p>  <p>2M'</p>	<p>41</p>  <p>2M'</p>
<p>42</p>  <p>2M'</p>	<p>43</p>	<p>44</p>
<p>45</p>  <p>2M'</p>	<p>46</p>	
<p>47</p>  <p>4M'</p>	<p>48</p>	
<p>48</p>  <p>2M'</p>		

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

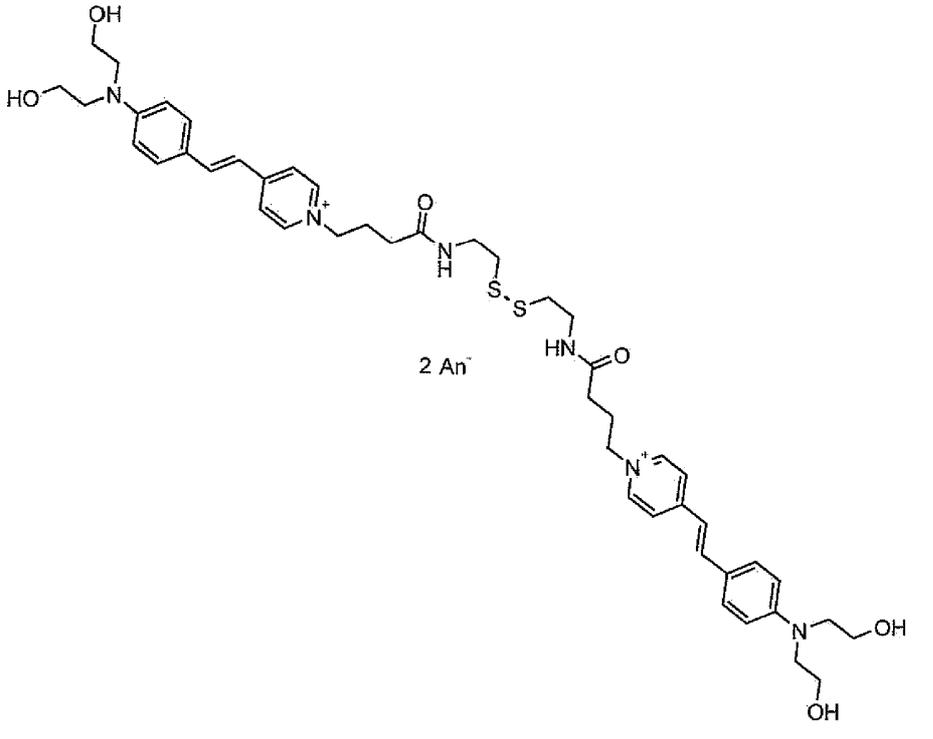
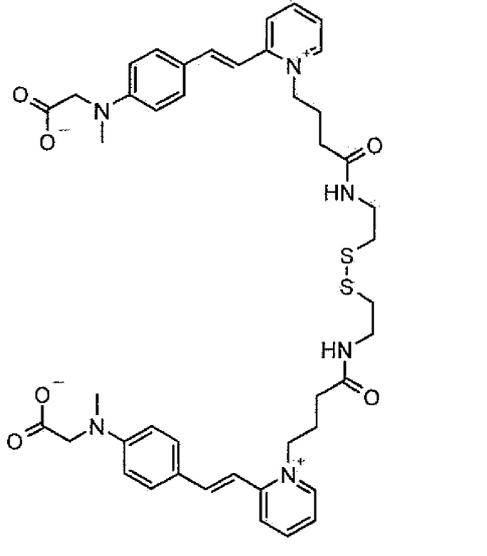
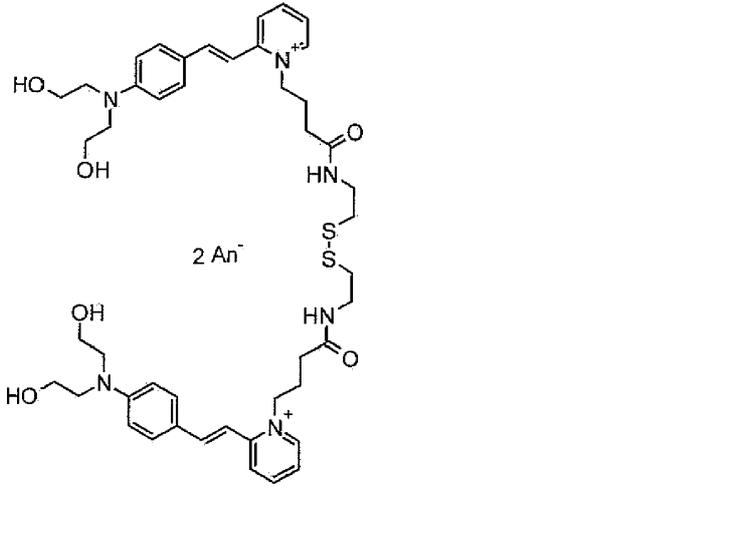
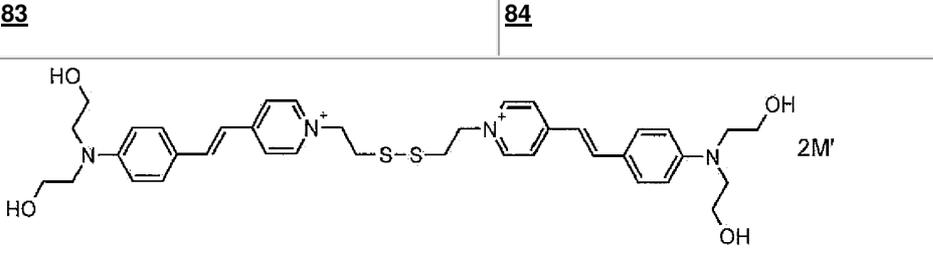
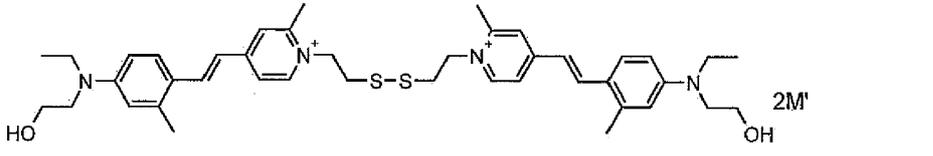
	<p>56</p>
	<p>57</p>
	<p>58</p>
	<p>59</p>
	<p>60</p>
	<p>61</p>
	<p>62</p>
	<p>63</p>

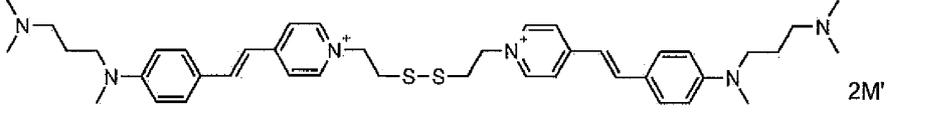
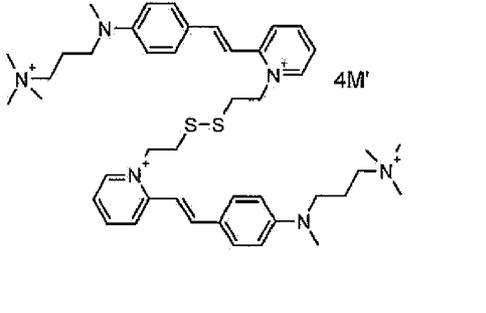
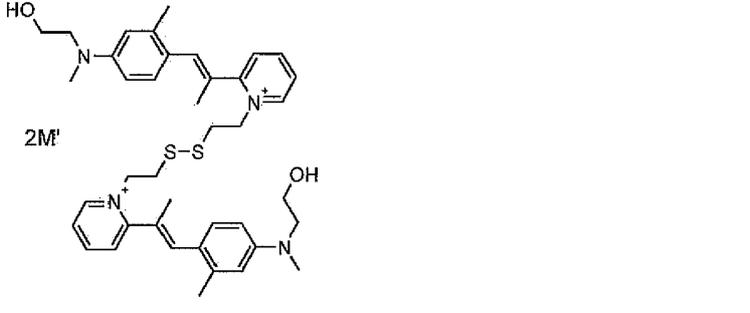
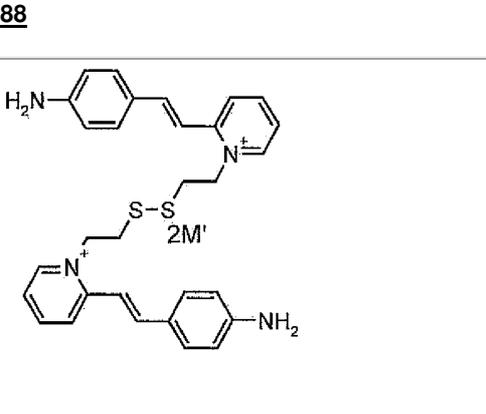
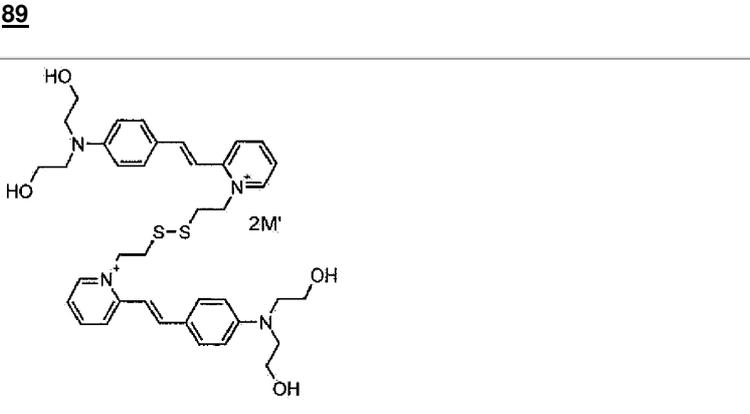
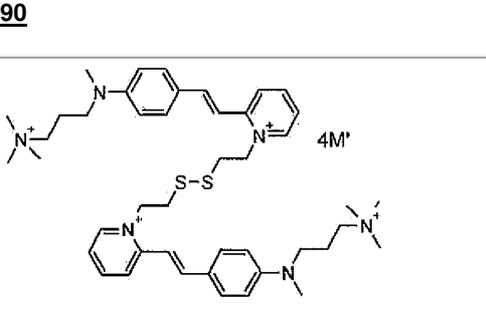
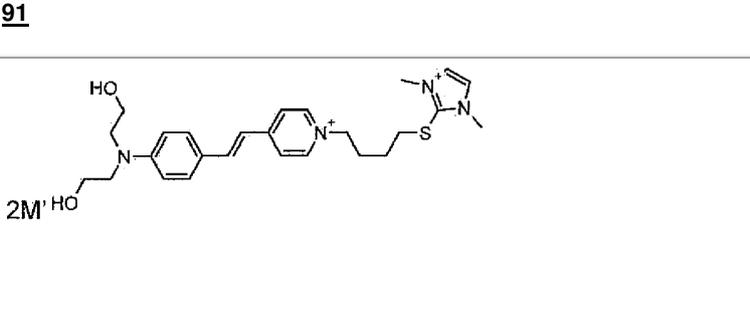
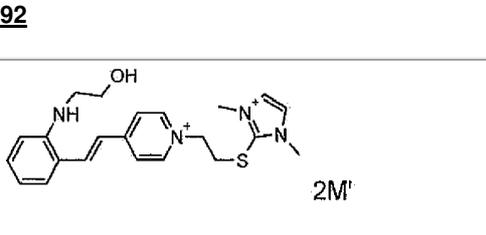
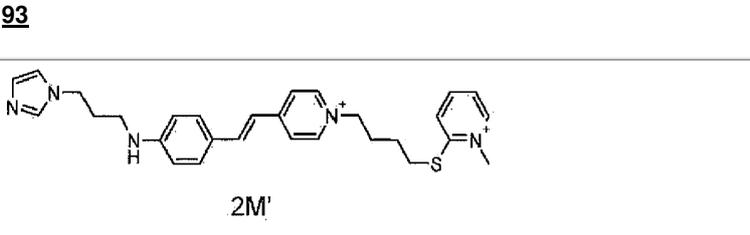
	64
	65
	66
	67
	68

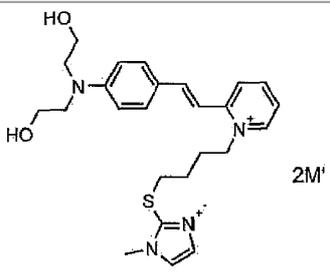
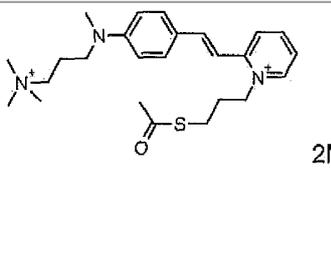
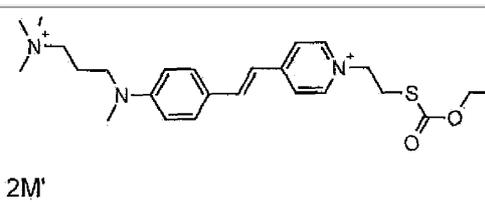
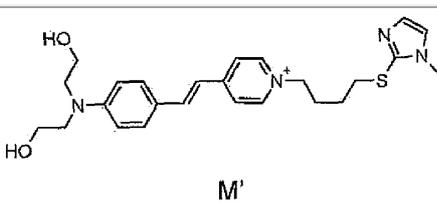
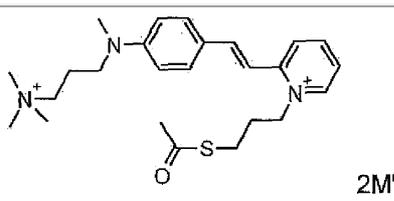
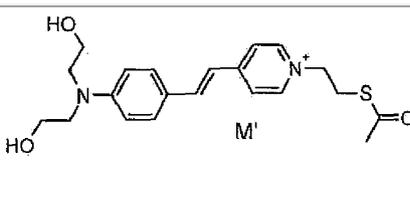
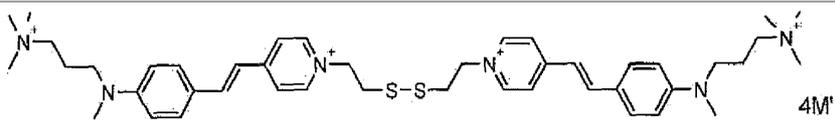
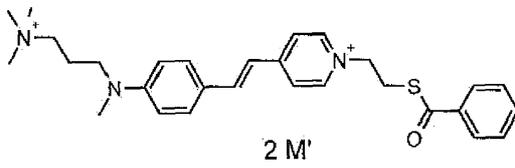
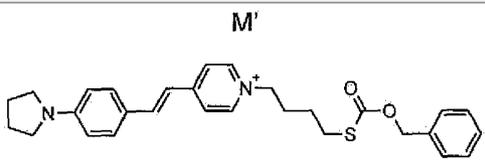
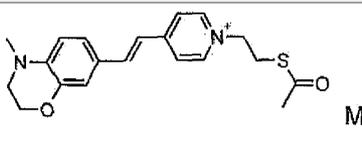
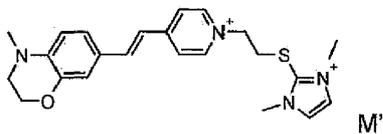
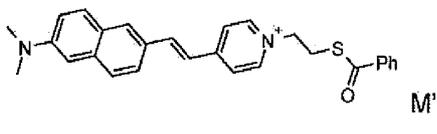
	<p>69</p>
	<p>70</p>
	
<p>71</p>	<p>72</p>
	
<p>73</p>	<p>74</p>

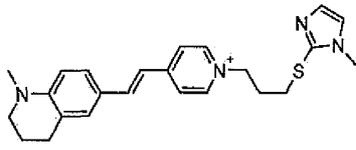
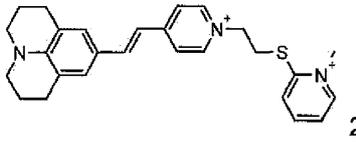
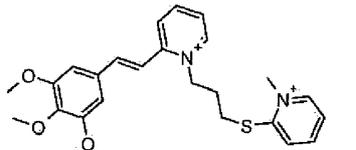
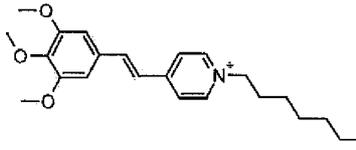
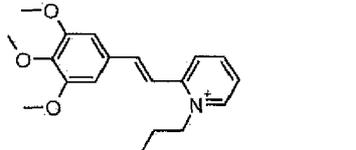
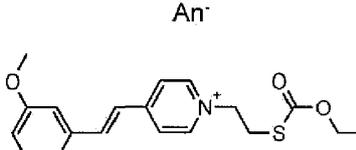
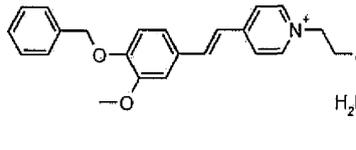
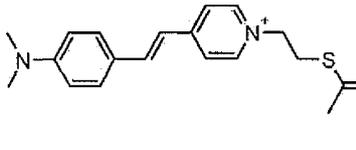
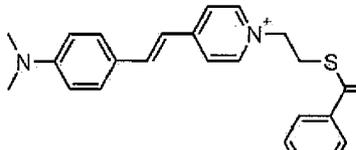
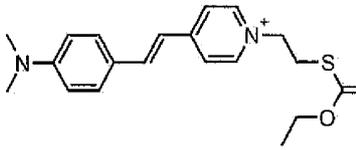
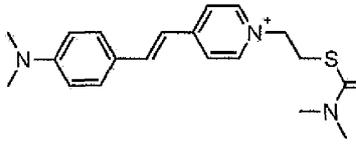
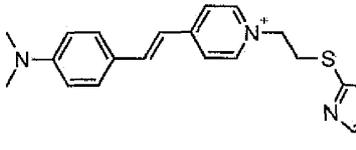
	
<p>75</p>	<p>76</p>
	<p>77</p>
<p>Me⁺ representa un metal alcalino o un metal alcalino-térreo; o un metilo</p>	
	<p>78</p>
	<p>79</p>

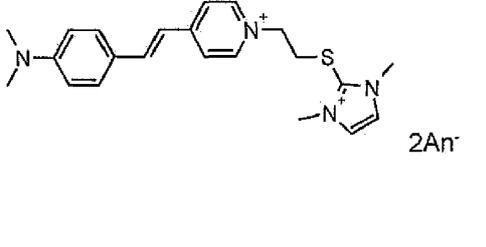
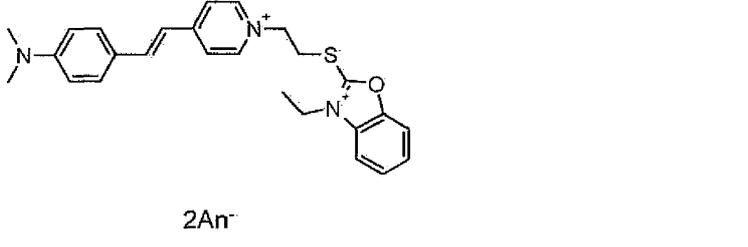
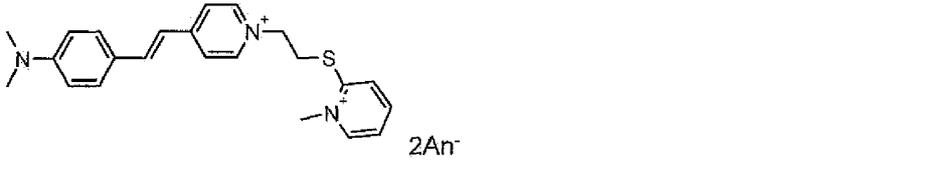
<p>Chemical structure 80: A bis-iminium salt. The left iminium ring is connected to a benzene ring with a bis(2-hydroxyethyl)amino group. The right iminium ring is also connected to a benzene ring with a bis(2-hydroxyethyl)amino group. The two iminium rings are linked via a disulfide bridge (-S-S-) through their respective N-ethylcarbamoyl groups. The counterion is labeled An⁻.</p>	<p>80</p>
<p>Chemical structure 81: A bis-iminium salt. The left iminium ring is connected to a benzene ring with a bis(2-hydroxyethyl)amino group. The right iminium ring is also connected to a benzene ring with a bis(2-hydroxyethyl)amino group. The two iminium rings are linked via a disulfide bridge (-S-S-) through their respective N-ethylcarbamoyl groups. The counterion is labeled An⁻.</p>	<p>81</p>

 <p>82</p>	
 <p>83</p>	 <p>84</p>
 <p>85</p>	
 <p>86</p>	

 <p>87</p> <p>2M'</p>	
 <p>88</p> <p>4M'</p>	 <p>89</p> <p>2M'</p>
 <p>90</p> <p>2M'</p>	 <p>91</p> <p>2M'</p>
 <p>92</p> <p>4M'</p>	 <p>93</p> <p>2M'</p>
 <p>94</p> <p>2M'</p>	 <p>95</p> <p>M'</p>

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

<p>107</p>  <p>M'</p>	<p>108</p>  <p>2M'</p>
<p>109</p>  <p>2An⁻</p>	<p>110</p>  <p>An⁻</p>
<p>111</p>  <p>An⁻</p>	<p>112</p>  <p>An⁻</p>
<p>113</p>  <p>An⁻</p>	<p>114</p>  <p>An⁻</p>
<p>115</p>  <p>An</p>	<p>116</p>  <p>An⁻</p>
<p>117</p>  <p>An⁻</p>	<p>118</p>  <p>An⁻</p>

119	120
 <p style="text-align: right;">2An⁻</p>	 <p style="text-align: center;">2An⁻</p>
121	122
 <p style="text-align: right;">2An⁻</p>	123
<p>en donde An⁻ y M', que pueden ser idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, representan contraiones aniónicos. Más particularmente, el contraión aniónico se selecciona entre haluros, como cloruro, alquil sulfatos como metil sulfato, mesilato y 1/2 (O=)2SO²⁻ o 1/2 SO₄²⁻.</p>	

Más preferiblemente, los tintes *i*) definidos previamente se seleccionan entre los compuestos **44**, **49**, **49a** y **55**, especialmente **44**, **49** y **55**.

- 5 De acuerdo con una realización particularmente ventajosa de la invención, el tinte *i*) es un tinte que comprende una carga catiónica "permanente", es decir, que contiene en su estructura por lo menos un átomo de nitrógeno cuaternizado (amonio) o un átomo de fósforo cuaternizado (fosfonio); preferiblemente nitrógeno cuaternizado.

La composición de acuerdo con la invención contiene, en un medio cosmético, una cantidad de tintes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido como se definió previamente, especialmente de fórmula **(I)** como se definió previamente, en general inclusivamente entre 0,001 % y 30% en relación con el peso total de la composición.

- 10 Preferiblemente, la cantidad de tintes que portan una función disulfuro, tiol o tiol protegido como se definió previamente, especialmente de fórmula **(I)**, es inclusivamente entre 0,01% y 5% en peso en relación al peso total de la composición. A modo de ejemplo, el tinte(s) está en una cantidad entre 0,01% y 2%.

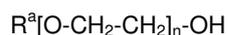
i).5). Sal de ácido orgánico o mineral cosméticamente aceptable y contraión de los tintes de la invención

Se seleccionan entre "sal de ácido orgánico o mineral" y "contraión aniónico" como se definió previamente.

- 15 Asimismo, las sales de adición que se pueden emplear en el contexto de la invención se pueden escoger entre sales de adición con una base cosméticamente aceptable tales como los agentes de basificación definidos a continuación, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido sódico, hidróxido de potasio, amoníaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

ii) por lo menos un alcohol graso;

- 20 La composición de la invención comprende uno o más poco etoxilados de la siguiente fórmula:



en donde

- R^a representa un alquilo C₈-C₄₀ lineal o ramificado o un alquenilo C₈-C₄₀ lineal o ramificado y preferiblemente un grupo C₈-C₃₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y
- n es un número entero entre 1 y 6 inclusive, preferiblemente entre 1 y 3 y más particularmente entre 1 y 2 inclusive;

o alcoholes grasos no etoxilados.

Si son insaturados, estos compuestos pueden comprender uno a tres dobles enlaces carbono-carbono conjugados o no conjugados.

5 Entre los alcoholes grasos poco etoxilados se pueden mencionar particularmente alcohol laurílico que contiene 2 OE, alcohol laurílico que contiene 3 OE, alcohol decílico que contiene 3 OE, alcohol decílico que contiene 5 OE, alcohol estearílico que contiene 2 OE, alcohol estearílico que contiene 3 OE, alcohol estearílico que contiene 4 OE, alcohol estearílico que contiene 5 OE, alcohol cetílico que contiene 2 OE, alcohol cetílico que contiene 3 OE, alcohol cetílico que contiene 4 OE y alcohol cetílico que contiene 5 OE, y sus mezclas, como alcohol cetearílico que contiene 3 OE, alcohol cetearílico que contiene 4 OE y alcohol cetearílico que contiene 5 OE.

10 Ventajosamente, el alcohol graso etoxilado es sólido o pastoso a temperatura de 25°C. Para los fines de la presente invención, la expresión "alcohol graso que es sólido o pastoso a 25°C" significa un alcohol graso que posee una viscosidad, medida con un reómetro (por ejemplo un reómetro R600) a una velocidad de cizalladura de 1 s⁻¹, superior o igual a 1 Pa.s.

Preferiblemente, los alcoholes grasos poco etoxilados son alcoholes grasos poco etoxilados, saturados, lineales.

15 Los alcoholes grasos de la invención pueden ser "no etoxilados", es decir, no comprenden en su estructura ningún grupo óxido de etileno -CH₂-CH₂-O-.

En este caso, el alcohol graso tiene la estructura **R-OH**, en donde **R** indica un radical saturado o insaturado lineal o ramificado que comprende entre 8 y 40 y preferiblemente entre 8 y 30 átomos de carbono; **R** puede estar sustituido con uno o más grupos hidroxilo y preferiblemente con uno o dos grupos hidroxilo.

20 Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen alcohol laurílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol behenílico, alcohol linoleico, alcohol undecilenílico, alcohol palmitoleico, alcohol araquidónico y alcohol erucílico, y mezclas de estos.

El alcohol graso puede representar una mezcla de alcoholes grasos, lo que significa que varias especies de alcohol graso pueden coexistir, en la forma de una mezcla, en un producto comercial.

25 Ventajosamente, el alcohol graso es sólido o pastoso a una temperatura de 25°C. Para los fines de la presente invención, la expresión "alcohol graso que es sólido o pastoso a 25°C" significa un alcohol graso que tiene una viscosidad, medida con un reómetro (por ejemplo un reómetro R600) a una velocidad de cizalladura de 1 s⁻¹, superior o igual a 1 Pa.s.

Preferiblemente, el alcohol graso utilizado en la composición cosmética de acuerdo con la invención es alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico y alcohol palmitílico, y mezclas de estos, como alcohol cetilestearílico.

30 Incluso más preferiblemente, los alcoholes grasos utilizados en la composición cosmética según la invención son alcohol estearílico o alcohol cetílico y sus mezclas, como alcohol cetilestearílico, especialmente a 50/50.

Preferiblemente, los alcoholes grasos no etoxilados son alcoholes grasos no etoxilados saturados, lineales.

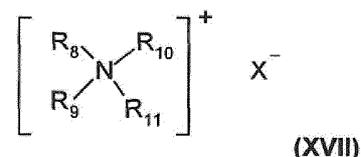
Preferiblemente, el alcohol graso poco etoxilado o no etoxilado de acuerdo con la invención es un alcohol graso no etoxilado.

35 El alcohol o los alcoholes grasos etoxilados o no etoxilados utilizados en la composición de acuerdo con la presente invención pueden estar presentes en la composición en una cantidad que oscila entre 0,01% y 30%, preferiblemente en una cantidad que oscila entre 0,1% y 20% e incluso más preferiblemente en una cantidad que oscila entre 0,5% y 10% en peso en relación con el peso total de la composición.

iii) por lo menos un tensioactivo catiónico;

40 La composición oxidante comprende uno o más tensioactivos catiónicos seleccionados entre:

- a) aquellos correspondientes a la fórmula general (XVII) que sigue:



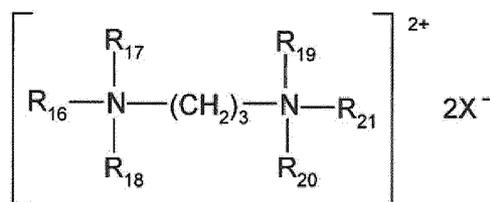
45 en cuya fórmula (XVII) los grupos R₈ a R₁₁, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alifático lineal o ramificado que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono o un grupo aromático tal como arilo o alquilarilo, por lo menos uno de los grupos R₈ a R₁₁ comprende entre 8 y 30 átomos de carbono y preferiblemente entre 12 y 24

átomos de carbono. Los grupos alifáticos pueden comprender heteroátomos tales como, en particular, oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos.

Los grupos alifáticos se seleccionan, por ejemplo, entre alquilo C₁-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, polioxo-alquileo (C₂-C₆), alquilamida C₁-C₃₀, alquilamido (C₁₂-C₂₂)-alquilo (C₂-C₆), alquilacetato (C₁₂-C₂₂), hidroxialquilo C₁-C₃₀, X⁻ es un contraión aniónico seleccionado entre haluros, fosfatos, acetatos, lactatos, alquil (C₁-C₄)-sulfatos y alquilo (C₁-C₄) o alquilarilsulfonatos (C₁-C₄).

Entre las sales de amonio cuaternario de fórmula (XVII), se da preferencia en primer lugar a los haluros de tetraalquilamonio tales como cloruros de tetraalquilamonio, por ejemplo haluros de tetraalquilamonio o alquiltrimetilamonio tales como cloruros de dialquildimetilamonio o alquiltrimetilamonio en donde el grupo alquilo contiene aproximadamente 12 a 22 átomos de carbono, en particular haluros tales como cloruro de beheniltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de bencildimetilestearilamonio, o demás, en segundo lugar, alcoxi sulfatos, especialmente diestearoiletilhidroxietilmetilamonio metosulfato, dipalmitoiletilhidroxietilamonio metosulfato o diestearoiletilhidroxietilamonio metosulfato, o demás, por último haluro de palmitilamidopropiltrimetilamonio, particularmente el cloruro o cloruro de estearamidopropildimetil(mirisitol acetato)amonio, comercializado con el nombre Ceraphyl® 70 por la empresa Van Dyk; y

- c) sales de diamonio o triamonio cuaternario, particularmente de la fórmula (XIX) que sigue:



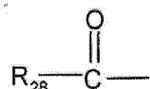
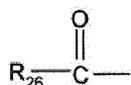
(XIX)

en cuya fórmula (XIX):

- R₁₆ indica un grupo alquilo que comprende entre aproximadamente 16 y 30 átomos de carbono, que está opcionalmente hidroxilado y/o interrumpido con uno o más átomos de oxígeno;

➤ R₁₇ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono o un grupo - (CH₂)₃-N⁺(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a}); R_{16a}, R_{17a}, R_{18a}, R₁₈, R₁₉, R₂₀ y R₂₁, que pueden ser idénticos o diferentes, se escogen entre hidrógeno y un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, y

- X⁻ representa un contraión aniónico seleccionado en particular entre haluros, acetatos, fosfatos, nitratos, alquil (C₁-C₄)-sulfatos, alquil (C₁-C₄) o alquilarilsulfonatos (C₁-C₄), en particular metil sulfato y etil sulfato. Dichos compuestos son, por ejemplo, Finquat CT-P, disponible de la empresa Finetex (Quaternium 89), y Finquat CT, disponible de la empresa Finetex (Quaternium 75);



Entre los tensioactivos catiónicos que pueden estar presentes en la composición de acuerdo con la invención, se prefiere más particularmente escoger sales de cetiltrimetilamonio, beheniltrimetilamonio y dipalmitoiletilhidroxietilmetilamonio, y sus mezclas, y más particularmente cloruro de beheniltrimetilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio y metosulfato de dipalmitoiletilhidroxietilamonio, y sus mezclas.

- De acuerdo con la presente invención, el tensioactivo(s) catiónico presente en la composición está en una cantidad que oscila entre 0,01% y 40% en peso, preferiblemente entre 0,1% y 20% en peso y mejor incluso entre 0,2% y 10% en peso, en relación con el peso total de la composición.

iv) por lo menos un agente alcalino;

La composición de acuerdo con la invención comprende uno o más agentes alcalinos. Este agente se puede escoger entre agentes alcalinos minerales u orgánicos, o híbridos, o mezclas de estos.

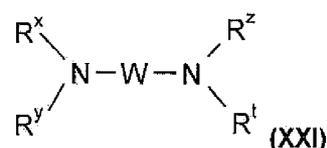
El agente(s) alcalino mineral preferiblemente se selecciona entre amoníaco acuoso, carbonatos o bicarbonatos alcalinos tales como carbonatos de sodio o potasio y bicarbonatos de sodio o potasio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, o mezclas de estos.

5 De acuerdo con una realización ventajosa de la invención, el agente(s) alcalino consiste en aminas orgánicas, es decir, contiene por lo menos un grupo amino sustituido o insustituido.

El agente(s) alcalino orgánico se selecciona preferiblemente entre aminas orgánicas con un pK_b a 25°C de menos de 12, preferiblemente menos de 10 e incluso más ventajosamente menos de 6. Se debe destacar que es el pK_b correspondiente a la función de la mayor basicidad.

10 Los compuestos híbridos que se pueden mencionar incluyen las sales de las aminas mencionadas previamente con ácidos tales como ácido carbónico o ácido clorhídrico.

El agente(s) alcalino orgánico se selecciona, por ejemplo, entre alcanolaminas, etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, aminoácidos y los compuestos de la fórmula (XXI) que sigue:



en cuya fórmula (XXI):

15 • W es un radical C₁-C₆ divalente opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₆, y/u opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos tales como oxígeno o NR^u;

• R^x, R^y, R^z, R^t y R^u, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆ o aminoalquilo C₁-C₆.

20 Los ejemplos de dichas aminas que se pueden mencionar incluyen 1,3-diaminopropano, 1,3-diamino-2-propanol, espermina y espermidina.

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

25 Las alcanolaminas tales como monoalcanolaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas que comprenden entre uno a tres radicales hidroxialquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes son en particular adecuadas para poner en práctica la invención.

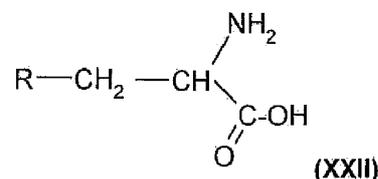
Entre los compuestos de este tipo se pueden mencionar monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, N-dimetilaminoetanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, triisopropanolamina, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 3-amino-1,2-propanodiol, 3-dimetilamino-1,2-propanodiol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

30 Más particularmente, los aminoácidos que se pueden utilizar son de origen natural o sintético, en su forma L, D o racémica, y comprenden pro lo menos una función ácida seleccionada más particularmente entre ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico o ácido fosfórico. Los aminoácidos pueden estar en forma neutra o iónica.

35 Como aminoácidos que se pueden utilizar en la presente invención se pueden mencionar especialmente ácido aspártico, ácido glutámico, alanina, arginina, ornitina, citrullina, asparagina, carnitina, cisteína, glutamina, glicina, histidina, lisina, isoleucina, leucina, metionina, N-fenilalanina, prolina, serina, taurina, treonina, triptófano, tirosina y valina.

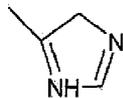
Ventajosamente, los aminoácidos son aminoácidos básicos que comprenden una función amina adicional opcionalmente incluida en un anillo o en una función ureido.

40 Dichos aminoácidos básicos preferiblemente se seleccionan entre aquellos correspondientes a la fórmula (XXII) que sigue:

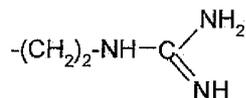


en cuya fórmula (XXII):

- **R** indica un grupo seleccionado entre:



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



5

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

La amina orgánica también se puede seleccionar entre aminas orgánicas del tipo heterocíclico. Además de histidina que ya se ha mencionado en los aminoácidos, se pueden mencionar en particular piridina, piperidina, imidazol, triazol, tetrazol y bencimidazol.

- 10 La amina orgánica puede también seleccionarse entre dipéptidos de aminoácidos. Como dipéptidos de aminoácidos que se pueden emplear en la presente invención se pueden mencionar especialmente carnosina, anserina y baleína.

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

Se puede mencionar en particular el uso de carbonato de guanidina o hidrocloreuro de monoetanolamina como compuestos híbridos.

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

De acuerdo con una realización particular, la composición de la invención comprende un agente alcalino, una o más alcanolaminas.

Preferiblemente, la alcanolamina es etanolamina (o monoetanolamina).

- 25 En una variante de la invención, la composición comprende, como agente alcalino, una o más alcanolaminas (preferiblemente etanolamina) y amoníaco acuoso. En esta variante, la alcanolamina(s) está presente en una cantidad predominante en relación al amoníaco acuoso.

- 30 Ventajosamente, la composición de acuerdo con la invención posee un contenido de agente(s) alcalino que oscila entre 0,01% y 30% en peso, preferiblemente entre 0,1% y 20% en peso y mejor incluso entre 1% y 10% en peso en relación al peso de dicha composición.

v) por lo menos un agente reductor.

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

- 35 Preferiblemente el agente o los agentes reductores se seleccionan entre tioles tales como ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, ácido 2,3-dimercaptosuccínico, cisteína, N-glicil-L-cisteína, L-cisteinilglicina y también ésteres y sus sales, tioglicerol, cisteamina y derivados de acilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, N-mesilcisteamina, N-acetilcisteína, N-mercaptoalquilamidas de azúcares tales como N-(mercapto-2-etil) gluconamida, panteteína, N-(mercaptoalquil)- ω -hidroxialquilamidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-354 835, N-mono- o N,N-dialquilmercapto-4-butiramidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-368 763, aminomeraptoalquil amidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-432 000, ácidos N-
- 40 (mercaptoalquil)succinámidos y N-(mercaptoalquil)succinimidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-465 342, alquilamino mercaptoalquil amidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente EP-A-514 282, la mezcla azeotrópica de 2-hidroxipropil tioglicolato y de (2-hidroxi-1-metil)etil tioglicolato como se describe en la solicitud de patente FR-A-2 679 448, mercaptoalquilamino amidas, por ejemplo aquellas descritas en la solicitud de patente FR-A-2 692 481, y N-mercaptoalquilalcanodiamidas, por ejemplo aquellas descritas en la
- 45 solicitud de patente EP-A-653 202.

El agente reductor puede alternativamente seleccionarse entre hidruros tales como borohidruro de sodio o potasio o sulfitos o bisulfitos de metales alcalinos o metales alcalino-térreos; o alternativamente de derivados de fósforo tales como fosfinas o fosfitos.

El agente(s) reductor preferiblemente se escoge de tioles.

- 5 Los agentes reductores preferidos son ácido tioglicólico y cisteína, o sus sales. El agente reductor preferiblemente se utiliza como una disolución acuosa.

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

- 10 vi) opcionalmente por lo menos un agente oxidante

La composición según la invención puede además comprender uno o más agentes oxidantes químicos. La expresión "*agente oxidante químico*" significa otro agente oxidante que el oxígeno atmosférico.

- 15 Los agentes oxidantes químicos se seleccionan, por ejemplo, entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos o ferricianuros, sales peroxigenadas, por ejemplo persulfatos, perboratos, perácidos y sus precursores, y percarbonatos de metales alcalinos o metales alcalino-térreos. Ventajosamente, el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

El contenido de agente(s) oxidante más particularmente representa entre 0,1% y 20% en peso y preferiblemente entre 0,5% y 10% en peso en relación al peso de la composición que lo contiene.

vii) opcionalmente por lo menos un polímero orgánico espesante;

- 20 La composición de acuerdo con la invención puede contener *vii)* uno o más polímeros orgánicos espesantes. La expresión "*polímero espesante*" significa un polímero que, cuando se introduce al 1% en peso en una disolución acuosa o en una disolución acuosa-alcohólica que contiene etanol al 30 %, y a pH 7, o en un aceite seleccionado entre vaselina líquida, isopropil miristato o ciclopentadimetilsiloxano, hace posible lograr una viscosidad de por lo menos 100 cps y preferiblemente por lo menos 500 cps, a 25°C y a una velocidad de cizalladura de 1 s⁻¹. Esta viscosidad se puede medir usando un viscosímetro de cono/plato (reómetro Haake R600 o similar). Los polímeros espesantes pueden espesar la fase acuosa y/o la fase grasa, preferiblemente la fase acuosa.
- 25

- 30 La expresión "*polímero espesante orgánico*" significa un polímero espesante como se definió previamente, que se forma a partir de carbono y nitrógeno, y posiblemente nitrógeno, oxígeno, azufre, halógenos tales como flúor, cloro o bromo, y también fósforo, metales alcalinos tales como sodio o potasio, o metales alcalino-térreos tales como magnesio o calcio. Los polímeros orgánicos de acuerdo con la invención no comprenden silicio.

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

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

- 35 Los polímeros espesantes de la fase acuosa que se pueden mencionar incluyen polímeros espesantes no asociativos que portan unidades de azúcar.

Para los fines de la presente invención, la expresión "unidad de azúcar" significa una unidad derivada de un carbohidrato de fórmula C_n(H₂O)_{n-1} o (CH₂O)_n, que puede estar opcionalmente modificado por sustitución y/u oxidación y/o por deshidratación.

- 40 Las unidades de azúcar que se pueden incluir en la composición de los agentes espesantes de la invención preferiblemente derivan de los siguiente azúcares:

- glucosa;
- galactosa;
- arabinosa;
- ramnosa;
- 45 ▪ manosa;
- xilosa;
- fucosa;

- anhidrogalactosa;
- ácido galacturónico;
- ácido glucurónico;
- ácido manurónico;

- 5
- sulfato de galactosa;
 - sulfato de anhidrogalactosa y
 - fructosa.

Los polímeros espesantes de la invención que se pueden mencionar especialmente incluyen gomas naturales tales como:

- 10 a) exudados de árboles o arbustos, incluidos:

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

- 15 b) gomas derivadas de algas, incluidas:

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

- c) gomas derivadas de semillas o tubérculos, incluidas:

- 20
- goma guar (polímero de manosa y galactosa);
 - goma garrofín (polímero de manosa y galactosa);
 - goma de fenogreco (polímero de manosa y galactosa);
 - goma tamarindo (polímero de galactosa, xilosa y glucosa);
 - goma konjac (polímero de glucosa y manosa);

- 25 d) gomas microbianas, incluidas:

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

- e) extractos vegetales, incluidos:

- 30
- celulosa (polímero de glucosa);
 - almidón (polímero de glucosa).
 - inulina

Estos polímeros se pueden modificar física o químicamente. Un tratamiento físico que puede especialmente mencionarse es la temperatura.

- 35
- Los tratamientos químicos que pueden mencionarse incluyen reacciones de esterificación, eterificación, amidación y oxidación. Estos tratamientos pueden conducir a polímeros que pueden ser especialmente no iónicos, aniónicos o anfóteros.

Preferiblemente, estos tratamientos químicos o físicos se aplican a gomas guar, gomas garrofin, almidones y celulosas.

Las gomas guar no iónicas que se pueden utilizar de acuerdo con la invención se pueden modificar con grupos (poli)hidroxialquilo C₁-C₆.

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

- 5 Estas gomas guar se conocen en la técnica y se pueden preparar, por ejemplo, sometiendo a reacción los correspondientes óxidos de alqueno tales como, por ejemplo, óxidos de propileno, con la goma guar como para obtener una goma guar modificada con grupos hidroxipropilo.

El grado de hidroxialquilación preferiblemente oscila entre 0,4 y 1,2, y corresponde al número de moléculas de óxido de alqueno consumidas por el número de funciones hidroxilo libres en la goma guar.

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

El origen botánico de las moléculas de almidón utilizadas en la presente invención puede ser cereales o tubérculos. Por lo tanto, los almidones se escogen, por ejemplo, de almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de mandioca, almidón de cebada, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de sorgo y almidón de guisante.

- 15 Los almidones se pueden modificar química o físicamente con una o más de las siguientes reacciones: pregelatinización, oxidación, reticulación, esterificación, eterificación, amidación, tratamientos térmicos.

Se utilizarán preferiblemente difosfatos de almidón o compuestos ricos en difosfato de almidón, por ejemplo los productos comercializados con las referencias Prejel VA-70-T AGGL (difosfato de almidón de mandioca e hidroxipropilo gelatinizado), Prejel TK1 (difosfato de almidón de mandioca gelatinizado) y Prejel 200 (difosfato de almidón de mandioca y acetilo gelatinizado) por la empresa Avebe, o Structure Zea de National Starch (difosfato de almidón de maíz gelatinizado).

- 20 De acuerdo con la invención, también se pueden utilizar almidones anfóteros, en donde estos almidones anfóteros comprenden uno o más grupos aniónicos y uno o más grupos catiónicos. Los grupos aniónicos y catiónicos pueden estar unidos al mismo sitio reactivo de la molécula de almidón o a distintos sitios reactivos; preferiblemente se unen al mismo sitio reactivo. Los grupos aniónicos pueden ser de tipo carboxílico, fosfato o sulfato, preferiblemente carboxílico. Los grupos catiónicos pueden ser de tipo amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria.

Las moléculas de almidón pueden derivar de cualquier fuente vegetal de almidón, especialmente maíz, patata, avena, arroz, tapioca, sorgo, cebada o trigo. También es posible usar los hidrolizados de almidón antes mencionados. El almidón preferiblemente deriva de patata.

- 30 Los polímeros espesantes no asociativos de la invención pueden ser polímeros a base de celulosa que no comprenden ninguna cadena grasa C₁₀-C₃₀ en su estructura.

De acuerdo con la invención, la expresión "*polímero a base de celulosa*" significa cualquier compuesto de polisacárido que porta en su estructura secuencias de residuos de glucosa conectados mediante enlaces β-1,4; además de celulosas no sustituidas, los derivados de celulosa pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos.

- 35 Por lo tanto, los polímeros a base de celulosa de la invención se pueden seleccionar entre celulosas no sustituidas, incluidas aquellas en forma monocristalina, y éteres de celulosa.

Entre los polímeros a base de celulosa, se distinguen los éteres de celulosa, ésteres de celulosa y éster éteres de celulosa.

- 40 Entre los ésteres de celulosa se encuentran los ésteres inorgánicos de celulosa (nitratos, sulfatos, fosfatos de celulosa, etc.), ésteres de celulosa orgánicos (monoacetatos, triacetatos, amidopropionatos, acetatibutiratos, acetatipropionatos y acetatetrimelitatos de celulosa, etc.), y ésteres de celulosa orgánicos/inorgánicos mixtos, como sulfatos de celulosa acetatobutirato y sulfatos de celulosa acetatopropionato. Entre los éster éteres de celulosa, se pueden mencionar hidroxipropilmetilcelulosa ftalatos y etilcelulosa sulfatos.

- 45 Entre los éteres de celulosa aniónicos que no contienen una cadena grasa C₁₀-C₃₀, es decir, "No asociativos", se pueden mencionar las alquilcelulosas (C₁-C₄) tales como metilcelulosas y etilcelulosas (por ejemplo Ethocel Standard 100 Premium de Dow Chemical); (poli)hidroxi-alquilcelulosas (C₁-C₄) tales como hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas (por ejemplo Natrosol 250 HHR comercializada por Aqualon) e hidroxipropilcelulosas (por ejemplo Klucel EF de Aqualon); celulosas mixtas (poli) hidroxi-alquil (C₁-C₄)alquilcelulosas (C₁-C₄) como hidroxipropil metilcelulosas (por ejemplo Methocel E4M de Dow Chemical), hidroxietil metilcelulosas, hidroxietil metilcelulosas (por ejemplo Bermocoll E 481 FQ de Akzo Nobel) e hidroxibutil metilcelulosas.

- 50 Entre los éteres de celulosa aniónicos que no contienen una cadena grasa, se pueden mencionar las (poli)carboxo-alquilcelulosas (C₁-C₄) y sus sales. Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen carboximetilcelulosas,

carboximetilmetilcelulosas (por ejemplo Blanose 7M de la empresa Aqualon) y carboximetilhidroxietilcelulosas, y sus sales de sodio.

5 Entre los éteres de celulosa catiónicos que no contienen una cadena grasa, se pueden mencionar los derivados de celulosa catiónica injertados con un monómero de amonio cuaternario y agua y descritos en particular en el documento US 4 131 576, tal como (poli)hidroxi-alquil (C_1-C_4) celulosas, por ejemplo hidroximetil, hidroxietil o hidroxipropil celulosas injertadas en particular con un metacrililoetiltrimetilamonio, metacrilamidopropiltrimetilamonio o dimetildialilamonio su sal. Los productos comerciales correspondientes a esta definición son más particularmente comercializados con los nombres Celquat® L 200 y Celquat® H 100 por la empresa National Starch.

10 Entre los polímeros espesantes no asociativos que no portan unidades de azúcar que se pueden utilizar se pueden mencionar los homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico reticulados, homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y sus copolímeros de acrilamida reticulada, homopolímeros de amonio acrilato o copolímeros de amonio acrilato y de acrilamida, solos o en mezclas.

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

15 Entre los homopolímeros de este tipo se pueden mencionar aquellos reticulados con un alil alcohol éter de la serie de azúcares, tal como por ejemplo los productos comercializados con los nombres Carbopol 980, 981, 954, 2984 y 5984 por la empresa Noveon o los productos comercializados con los nombres Synthalen M y Synthalen K por la empresa 3 VSA.

20 Los polímeros espesantes no asociativos pueden además ser copolímeros (met)acrílicos reticulados, como el polímero comercializado con el nombre Aqua SF1 por la empresa Noveon.

Los polímeros espesantes no asociativos se pueden seleccionar entre homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y sus copolímeros de acrilamida reticulados.

25 Entre los copolímeros parcial o totalmente neutralizados reticulados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de acrilamida, se puede mencionar, en particular, el producto descrito en el Ejemplo 1 del documento EP 503 853, y se puede hacer referencia a dicho documento con respecto a estos polímeros.

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

30 Entre los homopolímeros de acrilato de amonio que se pueden mencionar se encuentra el producto comercializado con el nombre Microsap PAS 5193 por la empresa Hoechst. Entre los copolímeros de acrilato de amonio y de acrilamida que se pueden mencionar se encuentra el producto comercializado con el nombre Bozepol C Nouveau o el producto PAS 5193 comercializado con el nombre Hoechst. Se puede hacer referencia especial a los documentos FR 2 416 723, US 2 798 053 y US 2 923 692 con respecto a la descripción y preparación de dichos compuestos.

35 Entre los polímeros espesantes de fase acuosa se pueden mencionar también los polímeros asociativos no basados en celulosa conocidos por el experto en la técnica y especialmente de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfótera.

Cabe recordar que los "polímeros asociativos" son polímeros capaces, en un medio acuoso, de asociarse reversiblemente unos con otros o con otras moléculas.

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

40 La expresión "grupo hidrófobo" significa un radical o polímero con una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, lineal o ramificada, que comprende por lo menos 10 átomos de carbono, preferiblemente entre 10 y 30 átomos de carbono, en particular entre 12 y 30 átomos de carbono y más preferiblemente entre 18 y 30 átomos de carbono.

45 Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado deriva de un compuesto monofuncional. A modo de ejemplo, el grupo hidrófobo puede derivar de un alcohol graso tal como alcohol estearílico, alcohol dodecílico o alcohol decílico. También puede representar un polímero hidrocarbonado, por ejemplo polibutadieno.

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

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

5 Entre estos polímeros asociativos aniónicos que se prefieren particularmente de acuerdo con la invención se encuentran los polímeros formados por 20% a 60% en peso de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, de 5% a 60% en peso de (met)acrilatos de alquilo inferior, de 2% a 50% en peso de alil éter de cadena grasa y de 0 a 1% en peso de un agente de reticulación que es un monómero polietilénico insaturado copolimerizable conocido, por ejemplo dialil ftalato, alil (met)acrilato, divinilbenceno, (poli)etilenglicol dimetacrilato o metilbisacrilamida.

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

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

15 Los alquil (C₁₀-C₃₀) ésteres de ácidos carboxílicos insaturados que son útiles en la invención comprenden, por ejemplo, lauril acrilato, estearil acrilato, decil acrilato, isodecil acrilato y dodecil acrilato, y los correspondientes metacrilatos, lauril metacrilato, estearil metacrilato, decil metacrilato, isodecil metacrilato y dodecil metacrilato.

Los polímeros aniónicos de este tipo se describen y preparan, por ejemplo, de acuerdo con las patentes US 3 915 921 y US 4 509 949.

20 Entre los polímeros asociativos aniónicos de este tipo se hará uso más particularmente de aquellos formados entre 95% y 60% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófoba), 4% a 40% en peso de alquil C₁₀-C₃₀ acrilato (unidad hidrófoba) y 0 a 6% en peso de monómero polimerizable reticulable, o alternativamente formados por 98% a 96% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), 1% a 4% en peso de alquil C₁₀-C₃₀ acrilato (unidad hidrófoba) y 0,1% a 0,6% en peso de monómero polimerizable reticulable como aquellos que se describieron en lo precedente.

25 Entre dichos polímeros anteriormente mencionados, aquellos que se prefieren más particularmente de acuerdo con la presente invención son los productos comercializados por la empresa Goodrich con los nombres comerciales Pemulen TR1®, Pemulen TR2® y Carbopol 1382®, e incluso más preferiblemente Pemulen TR1®, y el producto comercializado por la empresa SEPPIC con el nombre Coatex SX®.

Se puede mencionar también el terpolímero de ácido acrílico/lauril metacrilato/vinilpirrolidona comercializado con el nombre Acrylidone LM por la empresa ISP.

30 • **(c)** terpolímeros de anhídrido maleico/ α -olefina C₃₀-C₃₈/alquil maleato, como el producto (anhídrido maleico/ α -olefina C₃₀-C₃₈/isopropil maleato) comercializado con el nombre Performa V 1608® por la empresa Newphase Technologies.

- **(d)** terpolímeros acrílicos que comprenden:

i) aproximadamente 20% a 70% en peso de un ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado **[A]**,

35 ii) aproximadamente 20% a 80% en peso de un monómero no tensioactivo α,β -monoetilénicamente insaturado distinto de **[A]**,

iii) aproximadamente 0,5% a 60% en peso de un monouretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato que contiene insaturación monoetilénica,

40 como aquellos descritos en la solicitud de patente EP-A-0 173 109 y más particularmente el terpolímero descrito en el Ejemplo 3, a saber terpolímero de ácido metacrílico/metil acrilato/behenil alcohol dimetil-meta-isopropenilbencilisocianato etoxilado (40 EO), como dispersión al 25% acuosa.

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

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

Un ejemplo de un compuesto de este tipo que se puede mencionar es Aculyn 22® comercializado por la empresa Röhm & Haas, que es un terpolímero de ácido metacrílico/etil acrilato/estearil metacrilato oxialquilenado.

50 • **(f)** polímeros anfífilos que comprenden por lo menos un monómero etilénicamente insaturado que porta un grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada y que comprende por lo menos una parte hidrófoba. Estos polímeros pueden estar reticulados o no reticulados. Preferiblemente están reticulados.

Los monómeros etilénicamente insaturados que portan un grupo sulfónico se seleccionan especialmente entre ácido vinylsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácidos (met)acrilamido-alquilsulfónicos (C₁-C₂₂), N-alquil(met)acrilamido(C₁-C₂₂)-ácidos alquilsulfónicos (C₁-C₂₂) tales como ácido undecilacrilamidometanosulfónico, y también sus formas parcial o totalmente neutralizadas.

5 Se hará uso más preferiblemente de ácidos (met)acrilamido(C₁-C₂₂)alquilsulfónicos tales como, por ejemplo, ácido acrilamidometanosulfónico, ácido acrilamidoetanosulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-n-butanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico, ácido 2-metacrilamidododecilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2,6-dimetil-3-heptanosulfónico y también sus formas parcial o totalmente neutralizadas.

10 Se emplearán más particularmente ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y también sus formas parcial o totalmente neutralizadas.

15 Los polímeros anfífilos de acuerdo con la invención se pueden seleccionar especialmente entre polímeros AMPS anfífilos aleatorios modificados por reacción con una n-monoalquilamina C₆-C₂₂ o di-n-alquilamina, y tales como aquellos descritos en la solicitud de patente WO 00/31154. Estos polímeros pueden además contener otros monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados seleccionados, por ejemplo, entre ácidos (met)acrílicos, sus derivados o ésteres alquil β-sustituidos obtenidos con monoalcoholes o mono- o polialquilenglicoles, (met)acrilamidas, vinilpirrolidona, anhídrido maleico, ácido itacónico o ácido maleico, o mezclas de estos compuestos.

20 Los polímeros preferidos de esta familia se escogen entre copolímero anfífilos de AMPS y de por lo menos un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado.

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

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

◦ Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, No. 40 (2000), 323-336;

30 ◦ Micelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a nonionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules, Vol. 33, No. 10 (2000), 3694-3704;

◦ Solution properties of micelle networks formed by nonionic moieties covalently bound to a polyelectrolyte: salt effects on rheological behavior - Langmuir, Vol. 16, No. 12, (2000) 5324-5332;

35 ◦ Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem., 40(2), (1999), 220-221.

Entre estos polímeros se pueden mencionar:

40 • copolímeros, que pueden o no estar reticulados y que pueden o no estar neutralizados, que comprenden entre 15 y 60% en peso de unidades AMPS y entre 40 y 85% en peso de unidades de alquil(met)acrilamida (C₈-C₁₆) o unidades de alquil(met)acrilato (C₈-C₁₆), con respecto al polímero, tal como aquellos descritos en la solicitud EP-A-750 899;

• terpolímeros que comprenden entre 10 % mol y 90 % mol de unidades de acrilamida, entre 0,1 % mol y 10 % mol de unidades AMPS y entre 5 % mol y 80 % mol de unidades de n-alquilacrilamida (C₆-C₁₈), como aquellas descritas en la patente US-5 089 578.

45 Se pueden mencionar también los copolímeros de AMPS totalmente neutralizados y de dodecil metacrilato, y también los copolímeros reticulados y no reticulados de AMPS y de n-dodecilmetacrilamida, como aquellos descritos en los artículos de Morishima antes mencionados.

Entre los polímeros asociativos catiónicos que se pueden mencionar se encuentran:

• (I) poliuretanos asociativos catiónicos;

50 • (II) el compuesto comercializado por la empresa Noveon con el nombre Aqua CC y que corresponde al nombre INCI Polímero reticulado de Poliacrilato-1. El Polímero reticulado de Poliacrilato-1 es el producto de la polimerización de una mezcla de monómeros que comprende:

- un di(alquil C₁-C₄)amino(alquil C₁-C₆) metacrilato,
- uno o más alquil C₁-C₃₀ ésteres de ácido (met)acrílico,
- un alquil metacrilato C₁₀-C₃₀ polioxietilado (20-25 mol de unidades de óxido de etileno),
- un 30/5 polietilen glicol/polipropilen glicol alil éter,

- 5 ◦ un hidroxialquil C₂-C₆) metacrilato, y
- un etilen glicol dimetacrilato.

10 • (III) (poli)hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas con grupos que comprenden por lo menos un ácido graso, como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que comprenden por lo menos 8 átomos de carbono, o sus mezclas. Los radicales alquilo portados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores preferiblemente comprenden entre 8 y 30 átomos de carbono. Los radicales arilo preferiblemente ilustran grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo. Los ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas que contienen cadenas grasas C₈-C₃₀ que se pueden mencionar incluyen los productos Quatrisoft LM 200®, Quatrisoft LM-X 529-18-A®, Quatrisoft LM-X 529-18B® (alquilo C₁₂) y Quatrisoft LM-X 529-8® (alquilo C₁₈) comercializados por la empresa Aqualon, y los productos Crodaccel QM®, Crodaccel QL® (alquilo C₁₂) y Crodaccel QS® (alquilo C₁₈) comercializados por la empresa Croda, y el producto Softcat SL 100® comercializado por la empresa Aqualon.

- (IV) polímeros de polivinil-lactama catiónicos.

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

20 Como polímeros poli(vinil-lactama) catiónicos de acuerdo con la invención, se usan en particular los terpolímeros de tosilato de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/dodecildimetilmetacrilamidopropilamonio, terpolímeros de tosilato de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/cocoildimetilmetacrilamidopropil amonio, terpolímeros de tosilato o cloruro de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/laurildimetilmetacrilamidopropilaaamonio.

25 Los polímeros asociativos anfóteros preferiblemente se escogen entre aquellos que comprenden por lo menos una unidad catiónica no cíclica. Incluso más preferiblemente, los que se prefieren son aquellos preparados a partir de, o que comprenden, 1 a 20 % mol, preferiblemente 1,5 a 15 % mol e incluso más preferiblemente 1,5 a 6 % mol de un monómero de cadena grasa en relación con el número total de moles de monómeros.

Los polímeros asociativos anfóteros de acuerdo con la invención se describen y preparan, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 98/44012.

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

30 Los polímeros asociativos de tipo no iónicos que se pueden utilizar de acuerdo con la invención preferiblemente se seleccionan entre:

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

35 ◦ los productos Antaron V216® y Ganex V216® (copolímero de vinilpirrolidona/hexadeceno) comercializados por la empresa ISP,

◦ los productos Antaron V220® y Ganex V220® (copolímero de vinilpirrolidona/eicoseno) comercializados por la empresa ISP.

40 • (b) copolímeros de alquil metacrilatos C₁-C₆ o acrilatos y de monómeros anfífilos que comprenden por lo menos una cadena grasa, como por ejemplo el copolímero de metil acrilato/estearil acrilato oxietileno comercializado por la empresa Goldschmidt con el nombre Antil 208®.

• (c) copolímeros de metacrilatos o acrilatos hidrófobos y de monómeros hidrófobos que comprenden por lo menos una cadena grasa, por ejemplo el copolímero de polietilen glicol metacrilato/lauril metacrilato.

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

• (e) polímeros con un esqueleto éter de aminoplasto que contienen por lo menos una cadena grasa, como los compuestos Pure Thix® comercializados por la empresa Sud-Chemie.

- (f) celulosas y sus derivados, modificadas con grupos que comprenden por lo menos una cadena grasa, como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo o sus mezclas en donde los grupos alquilo son de C₈, y en particular:

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

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

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

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

15 Preferiblemente, los poliuretano poliéteres comprenden por lo menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas que contienen entre 6 y 30 átomos de carbono, separadas por un bloque hidrófilo, en donde las cadenas hidrocarbonadas posiblemente son cadenas colgantes o cadenas al final del bloque hidrófilo. En particular, es posible incluir una o más cadenas colgantes. Además, el polímero puede comprender una cadena hidrocarbonada en un extremo o en ambos extremos de un bloque hidrófilo.

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

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

25 Por extensión, también se incluyen entre los poliuretano poliéteres de cadena grasa no iónicos aquellos en los que los bloques hidrófilos se enlazan a los bloques lipófilos mediante otros enlaces químicos.

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

30 Puede también mencionarse el producto Elfacos T210® que contiene una cadena de alquilo C₁₂₋₁₄, y el producto Elfacos T212® que contiene una cadena de alquilo C₁₈, de Akzo.

El producto DW 1206B® de Rohm & Haas que contiene una cadena de alquilo C₂₀ y un enlace uretano, comercializado con un contenido sólido de 20% en agua, también puede utilizarse.

35 También es posible usar disoluciones o dispersiones de estos polímeros, especialmente en agua o en medio acuoso-alcohólico. Los ejemplos de dichos polímeros que se pueden mencionar son Rheolate® 255, Rheolate® 278 y Rheolate® 244 comercializados por la empresa Rheox. Los productos DW 1206F y DW 1206J comercializados por la empresa Röhm & Haas también se pueden utilizar.

Los poliuretano poliéteres que se pueden usar de acuerdo con la invención son en particular aquellos descritos en el artículo de G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci. 271, 380.389 (1993).

40 Se prefiere incluso más particularmente usar un poliuretano poliéter que se puede obtener por policondensación de por lo menos tres compuestos que comprenden (i) por lo menos un polietilenglicol que comprende entre 150 y 180 mol de óxido de etileno, (ii) alcohol estearílico o alcohol decílico, y (iii) por lo menos un diisocianato.

45 Dichos poliuretano poliéteres son especialmente comercializados por la empresa Röhm & Haas con los nombres Aculyln 46® y Aculyln 44® [Aculyln 46® es un policondensado de polietilenglicol que contiene 150 o 180 mol de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metilenobis(4-ciclohexil isocianato) (SMDI), a 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y agua (81%); Aculyln 44® es un policondensado de polietilenglicol que contiene 150 o 180 mol de óxido de etileno, de alcohol decílico y de metilenobis(4-ciclohexil isocianato) (SMDI), a 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y agua (26%)].

Se puede hacer uso de polímeros espesantes de fase grasa.

50 Preferiblemente, los polímeros para estructurar la fase oleosa mediante interacciones físicas se escogen entre poliamidas, poliamidas de silicona, ésteres de mono o poli alquil sacáridos o monosacáridos, derivados de amida de ácido N-acilamino, y copolímeros que comprenden un bloque de alquileo o estireno, en donde estos copolímeros

posiblemente son polímeros de dibloques, tribloques, multibloques o bloques radiales, también conocidos como polímeros o copolímeros estrella, o alternativamente polímeros peine.

1) Polímeros que portan por lo menos un bloque cristalizable en el esqueleto

5 Son también polímeros solubles o dispersables en la fase oleosa o grasosa encima de su punto de fusión m.p. Estos polímeros son especialmente copolímeros en bloque que consisten en por lo menos dos bloques de diferente naturaleza química, uno de los cuales es cristalizable.

Como polímeros que portan en la estructura por lo menos un bloque cristalizable, que son adecuados para uso en la invención, se pueden mencionar:

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

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

15 o ciclobuteno, ciclohexeno, cicloocteno, norborneno (es decir, biciclo(2,2,1)-2-hepteno), 5-metilnorborneno, 5-etilnorborneno, 5,6-dimetil-norborneno, 5,5,6-trimetilnorborneno, 5-etilidenonorborneno, 5-fenilnorborneno, 5-bencilnorborneno, 5-vinilnorborneno, 1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahidro-naftaleno, dicitlopentadieno, y sus mezclas,

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

20 Aquellos resultantes de la copolimerización de bloques de por lo menos dos α -olefinas C_2 - C_{16} , y mejor incluso C_2 - C_{12} , como aquellas anteriormente mencionadas y en particular los bipolímeros en bloque de etileno y de 1-octeno también se pueden utilizar.

25 Los copolímeros contienen por lo menos un bloque cristalizable, en donde el resto del copolímero es amorfo (a temperatura ambiente). Estos copolímeros pueden además contener dos bloques cristalizables de distinta naturaleza química. Los copolímeros preferidos son aquellos que simultáneamente contienen a temperatura ambiente un bloque cristalizable y un bloque amorfo que son ambos hidrófilos y lipófilos, secuencialmente distribuidos; se pueden mencionar, por ejemplo, los polímeros que contienen uno de los bloques cristalizables y uno de los bloques amorfos que siguen:

• Bloque que es cristalizable por naturaleza: a) de tipo poliéster, por ejemplo poli(alquilentereftalato), b) de tipo poliolefina, por ejemplo polietilenos o polipropilenos.

30 • Bloque amorfo y lipófilo, por ejemplo: poliolefinas amorfas o copoli(olefina)s como poli(isobutileno), polibutadieno hidrogenado o poli(isopreno) hidrogenado.

Como ejemplos de dichos copolímeros que contienen un bloque cristalizable y un bloque amorfo, se pueden mencionar:

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

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

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

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

50 Los polímeros semicristalinos que se pueden utilizar en el contexto de la invención pueden no estar reticulados o estar parcialmente reticulados, siempre que el grado de reticulación no impida su disolución o dispersión en fase líquida oleosa calentando encima de su punto de fusión. Puede entonces ser un caso de reticulación química, por reacción con un monómero multifuncional durante la polimerización. También puede ser el caso de reticulación física, que puede luego deberse o bien al establecimiento de enlaces de hidrógeno o de tipo dipolar entre los grupos portados por el polímero, por ejemplo interacciones dipolares entre ionómeros de carboxilato, en donde estas

interacciones están en una pequeña cantidad y son portadas por el esqueleto de polímero; o debido a una separación de fases entre los bloques cristalizables y los bloques amorfos portados por el polímero.

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

5 Como ejemplos particulares de polímeros semi-cristalinos que se pueden utilizar en la composición de acuerdo con la invención se pueden mencionar los productos Intelimer® de la empresa Landec descritos en el folleto "Intelimer® polymers". Estos polímeros se comercializan en forma sólida a temperatura ambiente (25°C). Portan cadenas laterales cristalizables y contienen monómero. Se puede mencionar especialmente "Landec IP22®", con un punto de fusión m.p. de 56°C, que es un producto viscoso, impermeable, no pegajoso a temperatura ambiente.

10 Es también posible usar los polímeros semi-cristalinos descritos en los Ejemplos 3, 4, 5, 7 y 9 de la patente US-A-5 156 911, resultantes de la copolimerización de ácido acrílico y de alquil C₅ a C₁₆ (met)acrilato, como aquellos resultantes de la copolimerización:

de ácido acrílico, de hexadecil acrilato y de isodecil acrilato en una relación 1/16/3,

de ácido acrílico y de pentadecil acrilato en una relación 1/19,

- de ácido acrílico, de hexadecil acrilato y de etil acrilato en una relación 2,5/76,5/20,
- 15 • de ácido acrílico, de hexadecil acrilato y de metil acrilato en una relación 5/85/10,
- de ácido acrílico de octadecil (met)acrilato en una relación 2,5/97,5.

20 Es también posible usar el polímero "Structure O" comercializado por la empresa National Starch, como el producto descrito en el documento US-A-5 736 125, de m.p. 44°C, y también polímeros semicristalinos que contienen cadenas laterales cristalizables que comprenden grupos fluoro como se describe en los Ejemplos 1, 4, 6, 7 y 8 de la publicación internacional WO-A-01/19333.

Es también posible usar los polímeros semicristalinos obtenidos por copolimerización de estearil acrilato y de ácido acrílico o de NVP, o por copolimerización de behenil acrilato y de ácido acrílico o NVP, como se describe en el documento US-A-5 519 063 o EP-A-0 550 745.

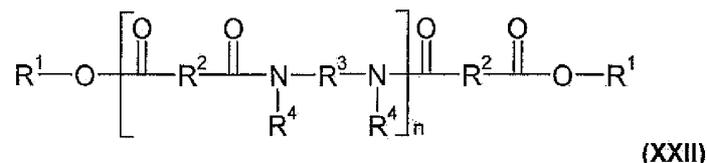
25 De acuerdo con una variante de una realización particular, los polímeros semicristalinos que son adecuados para uso en la presente invención son especialmente alquil acrilatos, entre los cuales se pueden mencionar los copolímeros Landec:

- Doresco IPA 13-1®: poliestearil acrilato, m.p. de 49°C y MW de 145 000;
- Doresco IPA 13-3®: poli(acrilato/ácido metacrílico), m.p. de 65°C y MW de 114 000;
- Doresco IPA 13-4®: poli(acrilato/vinilpirrolidona), m.p. de 44°C y MW de 387 000;
- 30 • Doresco IPA13-5®: poli(acrilato/hidroxiethyl metacrilato), m.p. de 47°C y MW de 397 600;
- Doresco IPA 13-6®: polibehenil acrilato, m.p. de 66°C.

2) Poliamidas no de silicona

Las poliamidas particulares utilizadas en la composición de acuerdo con la invención son preferiblemente aquellas descritas en el documento US-A-5 783 657 de la empresa Union Camp.

35 Cada una de estas poliamidas satisface especialmente la fórmula (XXVII) siguiente:



en cuya fórmula (XXII):

- **n** indica un número entero de unidades de amida de forma al que el número de grupos éster representa entre 10% y 50% del número total de grupos éster y amida;
- 40 • **R¹** es en forma independiente en cada caso un grupo alquilo o alquenoilo que contiene por lo menos 4 átomos de carbono y especialmente entre 4 y 24 átomos de carbono;

• R^2 representa en forma independiente en cada caso un grupo hidrocarbonado C_4 a C_{55} , siempre que el 50% de los grupos R_2 represente un grupo hidrocarbonado C_{30} a C_{55} ;

• R^3 representa en forma independiente en cada caso un grupo orgánico que porta por lo menos dos átomos de carbono, átomos de hidrógeno y opcionalmente uno o más átomos de oxígeno o nitrógeno; y

- 5 • R^4 representa en forma independiente en cada caso un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{10} o un enlace directo unido a R_3 o a otro R^4 de forma tal que el átomo de nitrógeno al que están unidos R_3 y R^4 forma parte de una estructura heterocíclica definida por R_4-N-R_3 , en donde por lo menos 50% de los grupos R^4 representa un átomo de hidrógeno.

10 En particular, los grupos éster de esta poliamida representan entre 15% y 40% e idealmente entre 20% y 35% del número total de grupos éster y amida. Asimismo, n ventajosamente representa un número entero que oscila entre 1 y 10 y mejor incluso entre 1 y 5, límites inclusive.

15 Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo de C_{12} a C_{22} y preferiblemente C_{16} a C_{22} . Ventajosamente, R^2 puede ser un grupo (alquileno) hidrocarbonado C_{10} a C_{42} . Preferiblemente, por lo menos 50% y mejor incluso por lo menos 75% de los grupos R^2 son grupos que contienen entre 30 y 42 átomos de carbono. Los otros grupos R^2 son grupos que contienen hidrógeno C_4 a C_{19} y mejor incluso C_4 a C_{12} . Preferiblemente, R^3 representa un grupo hidrocarbonado C_2 a C_{36} o un grupo polioxilalquileno y R^4 representa un átomo de hidrógeno. Preferiblemente, R^3 representa un grupo hidrocarbonado C_2 a C_{12} . Los grupos hidrocarbonados pueden ser grupos lineales, cíclicos o ramificados, y saturados o insaturados. Asimismo, los grupos alquilo y alquileno pueden ser grupos lineales o ramificados, y saturados o insaturados.

20 El espesante de la fase oleosa se puede obtener mediante una o más de las poliamidas definidas anteriormente. En general, estas poliamidas adoptan la forma de mezclas, estas mezclas también posiblemente contienen un producto sintético correspondiente a una poliamida como se definió anteriormente en donde n es 0, es decir, un diéster.

25 Como poliamidas estructurantes que se pueden utilizar en la invención se pueden mencionar las resinas de poliamida que resultan de la condensación de un ácido dicarboxílico alifático y una diamina (incluidos compuestos que contienen, respectivamente, más de dos grupos carboxilo y más de dos grupos amina), en donde los grupos carboxilo y amina de unidades individuales adyacentes se condensan en la forma de un enlace amida. Estas resinas de poliamida son especialmente los productos comercializados con el nombre Versamid® por las empresas General Mills, Inc. y Henkel Corp., con el nombre Onamid®, especialmente Onamid S o C. Estas resinas tienen una masa molecular promedio en peso que oscila entre 6000 y 9000. Para más información sobre estas poliamidas, se puede hacer referencia a los documentos US-A-3 645 705 y US-A-3 148 125. Se usa más especialmente Versamid® 30 o 744.

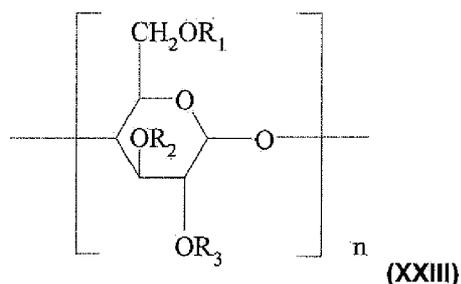
35 También es posible usar las poliamidas comercializadas o fabricadas por la empresa Arizona con las referencias Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) y el producto comercializado con la referencia Macromelt 6212 por la empresa Henkel. Para más información sobre estas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

40 Como ejemplos de poliamidas estructurantes que se pueden utilizar en la composición según la invención, se pueden mencionar también los productos comerciales comercializados o fabricados por la empresa Arizona Chemical con los nombres Uniclear 80 y Uniclear 100. Se comercializan, respectivamente, en la forma de un gel al 80% (material activo) y de un gel al 100% (material activo) en aceite mineral. Tienen un punto de ablandamiento entre 88 y 105°C. Estos productos comerciales son una mezcla de copolímeros de un diácido C36 acoplado con etilendiamina, que tienen una masa molecular promedio de aproximadamente 6000. Los grupos éster terminales resultan de la esterificación de los grupos terminales ácidos remanentes con alcohol cetílico, alcohol estearílico o mezclas de estos (también conocido como alcohol cetilestearílico).

2) Mono o polialquil ésteres de sacárido o polisacárido

45 Entre los monoalquil o polialquil ésteres de sacárido o polisacárido que son adecuados para uso en la invención se pueden mencionar dextrina o inulina alquil o polialquil ésteres.

Puede ser especialmente un mono o poliéster de dextrina de por lo menos un ácido graso correspondiente en especial a la fórmula (XXIII) siguiente:



en cuya fórmula (XXIII):

• **n** es un número entero entre 3 y 200, especialmente en el intervalo de 20 a 150 y en particular en el intervalo de 25 a 50,

5 • **R₁**, **R₂** y **R₃**, que pueden ser idénticos o diferentes, se escogen entre hidrógeno y un grupo acilo (R-C(O)-) en donde el radical R es un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado que contiene entre 7 y 29, en particular entre 7 y 21, especialmente entre 11 y 19, más particularmente entre 13 y 17, o incluso 15, átomos de carbono, con la salvedad que por lo menos uno de dichos radicales **R₁**, **R₂** o **R₃** sea distinto de hidrógeno.

10 En particular, **R₁**, **R₂** y **R₃** pueden representar hidrógeno o un grupo acilo (R-C(O)-) en donde R es un radical hidrocarbonado como se definió anteriormente, con la salvedad que por lo menos dos de dichos radicales **R₁**, **R₂** y **R₃** sean idénticos y distintos de hidrógeno.

Los radicales **R₁**, **R₂** y **R₃** pueden contener todos un grupo acilo (R-C(O)), que es idéntico o distinto y especialmente idéntico.

15 En particular, **n** anteriormente mencionado ventajosamente oscila entre 25 y 50 y es especialmente igual a 38 en la fórmula general del éster de sacarido que se puede emplear en la presente invención.

20 Cuando los radicales **R₁**, **R₂** y/o **R₃**, que pueden ser idénticos o diferentes, contienen un grupo acilo (R-C(O)), estos radicales se pueden seleccionar entre radicales caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, aráquico, behénico, isobutírico, isovalérico, 2-etilbutírico, etilmetilacético, isoheptanoico, 2-etilhexanoico, isononanoico, isodecanoico, isotridecanoico, isomirístico, isopalmítico, isoesteárico, isoaráquico, isohexanoico, decenoico, dodecenoico, tetradecenoico, miristoleico, hexadecenoico, palmitoleico, oleico, elaídico, asclepínico, gondoleico, eicosenoico, sórbico, linoleico, linoléico, punícico, estearidónico, araquidónico y estearólico y sus mezclas.

Preferiblemente, se usa por lo menos un palmitato de dextrina como éster de ácido graso de dextrina. Este éster se puede usar solo o como una mezcla con otros ésteres.

25 Ventajosamente, el éster de ácido graso de dextrina tiene un grado de sustitución de menos de o igual a 2,5, especialmente en el intervalo de 1,5 a 2,5 y preferiblemente de 2 a 2,5 en base a una unidad de glucosa. El peso molecular promedio en peso del éster de dextrina puede ser en particular entre 10 000 y 150 000, especialmente entre 12 000 y 100 000 e incluso entre 15 000 y 80 000.

Los ésteres de dextrina, en particular palmitatos de dextrina, se comercializan con el nombre Rheopearl TL o Rheopearl KL por la empresa Chiba Flour.

30 3) Derivados de amida de ácido N-acilamino

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

4) Copolímeros que comprenden un bloque de alquileo o estireno

Los copolímeros tienen una estructura peine o bloque de tipo dibloque, tribloque, multibloque y/o radial o de tipo estrella y pueden comprender por lo menos dos segmentos termodinámicamente incompatibles.

40 El agente estructurante puede comprender, por ejemplo, un segmento de estireno como se describe en las solicitudes de patentes EP 0 497 144, WO 98/42298, US 6 225 690, US 6 174 968 y US 6 225 390, un segmento etileno/butileno o un segmento etileno/propileno como se describe en las solicitudes de patente US 6 225 690, US 6 174 968 y US 6 225 390, un segmento butadieno, un segmento isopreno, un segmento polivinilo, por ejemplo

polialquil (met)acrilato o alcohol polivinílico o polivinil acetato, un segmento de silicona como se describe en las solicitudes de patentes US 5 468 477 y US 5 725 882, o una combinación de estos segmentos.

Un copolímero dibloque usualmente se define como del tipo A-B en donde a un segmento duro (A) le sigue un segmento blando (B).

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

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

- 10 Un ejemplo de segmentos duros de copolímeros de bloque que se pueden mencionar es estireno, y los ejemplos de segmentos blandos de copolímeros de bloque que se pueden mencionar incluyen etileno, propileno y butileno, y una combinación de estos.

- 15 Los copolímeros tribloque, y especialmente aquellos de tipo poliestireno/poliisopreno o poliestireno/polibutadieno, que son adecuados para uso en la invención pueden ser aquellos comercializados con la referencia Luvitol HSB por la empresa BASF. Se pueden mencionar los copolímeros tribloque de tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno) o poliestireno/copoli(etileno-butileno), como aquellos comercializados con la referencia Kraton por la empresa Shell Chemical Co., o con la referencia Gelled Permetil 99 A por la empresa Penreco. Dichos copolímeros tribloque se prefieren particularmente de acuerdo con la invención.

- 20 Como otro ejemplo de copolímeros de bloque que pueden ser adecuados para uso en la presente invención se pueden mencionar también los copolímeros de bloque comercializados con la referencia Versagel por la empresa Penreco, aquellos comercializados con la referencia Kraton por la empresa Shell y aquellos comercializados con la referencia Gel Base por la empresa Brooks Industries.

Entre los polímeros espesantes de fase grasa, se prefieren los polímeros que portan en el esqueleto por lo menos un bloque cristizable.

- 25 Los polímeros espesantes de fase acuosa o fase grasa se pueden utilizar solos o como mezclas en todas las proporciones.

Preferiblemente, los espesantes son espesantes de fase acuosa.

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

De acuerdo con una realización particular de la invención, el polímero(s) espesante orgánico se selecciona entre polímeros a base de celulosa.

- 35 El polímero(s) espesante orgánico está presente en la composición de acuerdo con la invención en un contenido que oscila entre 0,01% y 10% en peso y preferiblemente entre 0,1% y 5% en peso en relación con el peso total de la composición.

viii) Adyuvantes:

- 40 La composición que comprende los ingredientes *i)* a *v)* anteriormente definidos puede también contener varios adyuvantes convencionalmente utilizados en composiciones para teñir el cabello, como tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos distintos de alcoholes grasos etoxilados *ii)*, tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos, o mezclas de estos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos o sus mezclas, espesantes minerales, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes acondicionadores, por ejemplo siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes formadores de película, ceramidas, conservantes y opacificadores.

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

- 50 Obviamente, el experto en la técnica tomará las precauciones necesarias para seleccionar este o estos compuestos adicionales opcionales de forma tal que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con la composición de tinte de acuerdo con la invención no se vean, o no se vean sustancialmente, afectadas por la adición o las adiciones contempladas.

ix) Tintes adicionales:

- La composición que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido especialmente de fórmula **(I)** como se definió previamente del procedimiento de la invención puede además contener uno o más tintes directos adicionales distintos de los tintes directos de disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula **(I)** de acuerdo con la invención. Estos tintes directos se seleccionan entre, por ejemplo, aquellos convencionalmente utilizados en la tinción directa, y entre los cuales se puede mencionar cualquier tinte aromático y/o no aromático comúnmente utilizado tal como tintes directos de nitrobenzenu neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos naturales, tintes directos de quinona y en particular de antraquinona neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos de azina, triarilmetano, indoamina, metino, estirilo, porfirina, metaloporfirina, ftalocianina, cianina y metino, y tintes fluorescentes, que no sean los tintes de fórmula **(I)**.
- La composición que comprende el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido especialmente de fórmula **(I)** como se definió previamente 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 las para-fenilenodiaminas, bis(fenil)alquilenodiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y sus sales de adición de ácidos.
- Entre estos acopladores se pueden mencionar especialmente los acopladores de meta-fenilenodiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores basados en naftaleno y acopladores heterocíclicos, y sus sales de adición de ácido.
- El o los acopladores están en general cada uno presentes en una cantidad inclusivamente entre 0,001% y 10% en peso y preferiblemente entre 0,005% y 6% en peso en relación al 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 inclusivamente 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.
- En general, las sales de adición de las bases de oxidación y los acopladores utilizados en el contexto de la invención se seleccionan especialmente entre sales de adición con un ácido, tal como los hidrocioruros, 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.
- 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.
- Esta realización se puede implementar en presencia de uno o más agentes oxidantes químicos. La expresión "agente oxidante químico" significa agentes oxidantes químicos distintos de oxígeno atmosférico, como aquellos descritos previamente.
- Se prefiere particularmente el uso de peróxido de hidrógeno.
- El contenido de agente(s) oxidante oscila en general inclusivamente entre 1% y 40% en peso en relación al peso de la composición y preferiblemente entre 1 % y 20% en peso en relación al peso de la composición que lo contiene.
- pH:
- El pH de la composición de acuerdo con la invención es en general inclusivamente entre 2 y 12 aproximadamente y preferiblemente entre 3 y 11 aproximadamente. Se puede ajustar hasta el valor deseado mediante agentes de acidificación o basificación usualmente utilizados en la tinción de fibras de queratina, o alternativamente usando sistemas de tampón estándar.
- El pH de la composición oscila preferiblemente en forma inclusiva entre 6 y 9, particularmente entre 7 y 9, y más preferiblemente entre 7,5 y 9.
- Entre los agentes de acidificación 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 alcalinos que se pueden mencionar, por ejemplo, se encuentran amoníaco acuoso, carbonatos de metal alcalino, alcanolaminas como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y otros agentes alcalinos iv) como se definió previamente.
- Formas de la composición:
- La composición de tinte que comprende **i)** el tinte(s) que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido especialmente de fórmula **(I)** como se definió previamente y los ingredientes **ii)**, **iii)**, **iv)** y **v)** como se definió previamente puede estar en varias formas galénicas, como en la forma de líquidos, lociones, cremas o geles, o en

cualquier otra forma adecuada para teñir fibras de queratina. También puede estar acondicionada bajo presión en un recipiente en aerosol en presencia de un propulsor o un recipiente no en aerosol, y formar una mousse.

2). Procedimientos de tinción de la invención

5 El procedimiento para teñir fibras de queratina, especialmente fibras de queratina oscuras, de acuerdo con la invención comprende la etapa de aplicar a las fibras de queratina:

i) por lo menos un tinte directo catiónico que porta una función disulfuro, una función tiol o una función tiol protegido como se definió previamente;

ii) por lo menos un alcohol graso poco etoxilado o no etoxilado como se definió previamente;

iii) por lo menos un tensioactivo catiónico como se definió previamente;

10 *iv)* por lo menos un agente alcalino como se definió previamente;

v) por lo menos un agente de reducción como se definió previamente; y

vii) opcionalmente por lo menos un polímero espesante orgánico como se definió previamente;

en donde los ingredientes *i)* a *v)* y *vii)* posiblemente se aplican o bien juntos a dichas fibras o por separado.

15 Si se desea aclarar fibras de queratina oscuras sin el uso de un agente oxidante químico, un ingrediente *i)* que es fluorescente se usa en la composición de tinte o el procedimiento de tinción. Preferiblemente, los tintes fluorescentes de fórmula (**I**) se seleccionan entre los tintes de fórmulas (**XIII**), (**XIII'**), (**XIV**), (**XIV'**), (**XVa**), (**XV'a**), (**XV**) a (**XV'**), (**XVI**), (**XVI'**), (**XVIa**) y (**XVI'a**) como se definió previamente. Más particularmente, los tintes fluorescentes *i)* como se definió previamente utilizados para aclarar fibras de queratina se seleccionan entre los compuestos **44**, **49**, **49a** y **55**.

20 El procedimiento para teñir de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en una etapa aplicando a las fibras de queratina la composición de acuerdo con la invención que comprende los ingredientes *i)* a *v)* y opcionalmente *vii)* como se definió previamente, en una o más etapas.

De acuerdo con una realización particular del procedimiento de la invención, el agente de reducción *v)* como se definió previamente se puede aplicar como pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que contiene los ingredientes *i)* a *iv)* y opcionalmente *vii)*.

25 De acuerdo con otra variante interesante, la composición reductora que comprende el agente de reducción *v)* y los ingredientes *iv)* y *iii)* como se definió previamente se aplica a las fibras de queratina como pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que comprende los ingredientes *i)* y *ii)* y opcionalmente *vii)* como se definió previamente.

30 De acuerdo con otra variante de la invención, la composición reductora que comprende el agente de reducción *v)* y el ingrediente *iv)* como se definió previamente se aplica a las fibras de queratina como pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que comprende los ingredientes *i)*, *ii)* y *iii)* y opcionalmente *vii)* como se definió previamente.

35 De acuerdo con otra variante de la invención, la composición reductora que comprende el agente de reducción *v)* y el ingrediente *iii)* como se definió previamente se aplica a las fibras de queratina como un pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que comprende los ingredientes *i)*, *ii)* y *iv)* y opcionalmente *vii)* como se definió previamente.

40 De acuerdo con otra variante de la invención, la composición reductora que comprende el agente de reducción *v)* y el ingrediente *ii)* como se definió previamente se aplica a las fibras de queratina como pretratamiento antes de la aplicación de la composición de tinte que comprende los ingredientes *i)*, *iii)* y *iv)* y opcionalmente *vii)* como se definió previamente.

45 De acuerdo con otra realización particularmente ventajosa, el procedimiento de la invención comprende una primera etapa de reducir el pretratamiento con una composición reductora que se aplica a las fibras de queratina, que comprende los ingredientes *iv)*, *v)* y opcionalmente *ii)* como se definió previamente, seguido, en una segunda etapa, de la aplicación de una composición de tinte que comprende los ingredientes *i)*, *ii)* y *iii)* y opcionalmente *vii)* como se definió previamente.

El pretratamiento de reducción puede ser de corta duración, especialmente entre 1 segundo y 30 minutos y preferiblemente entre 1 minuto y 15 minutos, con uno o más agentes de reducción como se mencionó previamente.

Entre la etapa de pretratamiento de reducción y la etapa de tinción que usa la composición que comprende el ingrediente *i)* como se definió previamente, las fibras de queratina preferiblemente se enjuagan con agua.

El tiempo en que se deja actuar la composición de tinte, es decir, que comprende el ingrediente **i)** como se definió previamente, es inclusivamente entre 5 minutos y 1 hora y preferiblemente entre 10 minutos y 40 minutos.

La composición de tinte, es decir, la composición que comprende el ingrediente **i)**, en general se aplica a temperatura ambiente. No obstante, se puede aplicar a temperaturas que oscilan entre 20 y 180°C.

5 De acuerdo con otra variante, en lugar de usar el agente de reducción como pretratamiento, se usa como post-tratamiento, después de la aplicación de la composición de tinte.

De acuerdo con otro procedimiento de tinción particular de la invención, el procedimiento para teñir no comprende ninguna etapa pretratamiento ni post-tratamiento. En este caso, el procedimiento de tinción comprende la etapa de aplicar la composición de acuerdo con la invención, que comprende los ingredientes **i)** a **v)** y opcionalmente **vii)** como se definió previamente.

10 Cuando el ingrediente **i)** es un tinte tiol protegido, es decir el tinte tiol de fórmula **(I)** como se definió previamente en donde **U = Y** en donde **Y** es un grupo protector, el procedimiento de la invención puede estar precedido por una etapa de desprotección para restaurar la función de SH *in situ*.

15 A modo de ejemplo, es posible desproteger la función S-Y de los tintes de la invención en donde **Y** es un grupo protector, ajustando el pH de la siguiente manera:

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

La etapa de desprotección también se puede llevar a cabo durante una etapa de pretratamiento del cabello, por ejemplo el pretratamiento reductor del cabello.

20 Un tratamiento con uno o más agentes oxidantes químicos puede opcionalmente llevarse a cabo después de la aplicación de los ingredientes **i)** a **iv)** y opcionalmente **vii)** como se definió previamente a las fibras de queratina. Para esto, se pueden usar una composición fijadora que comprende por lo menos un agente oxidante químico cosmético tal como el ingrediente **vi)** como se definió previamente y opcionalmente el ingrediente **vii)** como se definió previamente. Por consiguiente, se puede seleccionar especialmente entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metal alcalino, persales como perboratos y persulfatos, y también enzimas, entre los cuales se pueden mencionar peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones tales como uricasas, y oxigenasas de 4 electrones tales como lacasas. Se prefiere particularmente el uso de peróxido de hidrógeno.

25 El tiempo para dejar actuar la composición oxidante (fijadora) es inclusivamente entre 1 segundo y 40 minutos y preferiblemente entre 15 segundos y 15 minutos.

30 Preferiblemente, la aplicación de la composición oxidante tiene lugar después de la aplicación de la composición de tinte, es decir, la composición que comprende el ingrediente **i)** como se definió previamente y opcionalmente el ingrediente **vii)** como se definió previamente.

Entre la etapa de tinción que usa la composición que comprende el ingrediente **i)** como se definió previamente y la etapa de fijación, las fibras de queratina preferiblemente se enjuagan con agua.

5 Cuando los ingredientes **i)** y **v)** y opcionalmente **vii)** como se definió previamente no están en la misma composición, el pH de la composición que contiene **i)** oscila preferiblemente en forma inclusiva entre 4 y 10 y particularmente entre 5 y 7; y el pH de la composición que contiene **v)** es preferiblemente en forma inclusiva entre 4 y 10 y particularmente entre 7 y 10.

Al procedimiento de tinción y/o aclarado de acuerdo con la invención le puede seguir la aplicación de un champú estándar y/o el secado de las fibras de queratina.

10 De acuerdo con realizaciones ventajosamente preferidas, el procedimiento se realiza en tres formas diferentes usando las composiciones A, B y C en donde:

➤ la composición de tinte A contiene:

i) por lo menos un tinte disulfuro fluorescente en una concentración inclusivamente entre 0,01 g% y 5 g% y preferiblemente entre 0,05 g% y 2 g%;

15 **ii)** por lo menos un alcohol graso preferiblemente seleccionado entre alcohol miristílico, alcohol estearílico y alcohol palmítico, en una concentración inclusivamente entre 0,05 g% y 10 g% y preferible e inclusivamente entre 0,5 g% y 5 g%;

iii) por lo menos un tensioactivo catiónico preferiblemente seleccionado entre sales de amonio cuaternario que contienen una o más funciones éster, como aquellas de fórmula **(XX)** como se definió previamente, en una concentración inclusivamente entre 0,1 g% y 40 g% y preferiblemente entre 1 g% y 15 g%;

20 en donde el pH de la composición A es preferiblemente en forma inclusiva entre 4 y 10, y más preferiblemente entre 5 y 7;

➤ la composición reductora B comprende:

v) por lo menos un agente de reducción de tiol en una concentración preferible e inclusivamente entre 0,5 g% y 50 g% y más particular e inclusivamente entre 10 g% y 30 g%;

25 **iv)** por lo menos un agente alcalino que preferiblemente comprende un grupo amina, en una concentración preferible e inclusivamente entre 0,1 g% y 30 g% y más particularmente entre 0,5 g% y 5 g%;

y opcionalmente por lo menos una fragancia en una concentración preferible e inclusivamente entre 0,01 g% y 10 g% y más particularmente entre 0,2 g% y 2 g%; en donde el pH de la composición B es preferiblemente en forma inclusiva entre 5 y 12, y más particularmente entre 7 y 10 inclusive;

30 ➤ la composición fijadora C comprende: **vi)** por lo menos un agente oxidante en una concentración preferible e inclusivamente entre 0,01 g% y 30 g% y más particularmente entre 0,5 g% y 5 g%, en donde el pH de la composición C es preferible e inclusivamente entre 1,5 y 7 y más particularmente entre 2 y 5;

entendiéndose que la composición fijadora puede además comprender un polímero orgánico espesante **vii)** como se definió previamente; al igual que las composiciones A y/o B.

35 Variante 1:

La composición de tinte A se mezcla con la composición reductora B en las siguientes proporciones: 9 volúmenes de la composición A se mezclan con 1 volumen de la composición B en un recipiente. La mezcla se aplica al cabello con un tiempo para dejar actuar preferible e inclusivamente de 5 minutos a 1 hora y preferiblemente de 10 minutos a 40 minutos. El cabello se enjuaga y luego opcionalmente se lava con champú, preferiblemente se lava con champú, y luego se enjuaga el cabello.

40

Variante 2:

La fórmula para teñir A se mezcla con la composición reductora B en las siguientes proporciones: 9 volúmenes de la composición A se mezclan con 1 volumen de la composición B en un recipiente. La mezcla se aplica al cabello con un tiempo para dejar actuar preferible e inclusivamente de 5 minutos a 1 hora y más particular e inclusivamente de 10 minutos a 40 minutos.

45

El cabello opcionalmente se enjuaga, preferiblemente se enjuaga. La composición fijadora C se aplica luego al cabello con un tiempo para dejar actuar preferible e inclusivamente de 1 minuto a 30 horas y más particular e inclusivamente entre 3 minutos y 10 minutos.

El cabello se enjuaga y luego opcionalmente se lava con champú, preferiblemente se lava con champú, y luego se seca.

Variante 3:

5 La fórmula reductora se aplica al cabello con un tiempo para dejar actuar preferible e inclusivamente de 5 minutos a 1 hora y más particular e inclusivamente entre 10 minutos y 40 minutos. El cabello opcionalmente se enjuaga, preferiblemente se enjuaga. La fórmula para teñir se aplica al cabello con un tiempo para dejar actuar preferible e inclusivamente entre 5 minutos y 1 hora y más particular e inclusivamente entre 10 minutos y 40 minutos. El cabello opcionalmente se enjuaga, preferiblemente se enjuaga. La composición fijadora C se aplica luego al cabello con un tiempo para dejar actuar preferible e inclusivamente de 1 minuto a 30 horas y más particularmente de 3 minutos a 10 minutos. El cabello se enjuaga y luego opcionalmente se lava con champú, preferiblemente se lava con champú, y luego se enjuaga.

3). Kit de tinción

15 Un aspecto de la invención es también un dispositivo de tinción de múltiples compartimentos o "kit" que comprende un primer compartimiento que contiene una composición de tinte que comprende la composición que contiene el ingrediente *i*); un segundo compartimiento que contiene un agente reductor *v*) como se definió previamente; los ingredientes *ii*) a *iv*) como se definió previamente divididos entre los primeros dos componentes, y opcionalmente un tercer compartimiento que comprende *vi*) por lo menos un agente oxidante *vii*) como se definió previamente.

20 De acuerdo con una variante, el dispositivo comprende un primer compartimiento que contiene una composición de tinte que comprende la composición que contiene los ingredientes *i*) a *iv*) como se definió previamente; un segundo compartimiento que contiene por lo menos un agente reductor *v*) como se definió previamente y opcionalmente un tercer compartimiento que comprende por lo menos un agente oxidante *vi*) y opcionalmente *vii*) como se definió previamente.

25 Alternativamente, el dispositivo de tinción contiene un primer compartimiento que contiene una composición de tinte que comprende por lo menos *i*) un tinte tiol protegido, y los ingredientes *ii*) a *iv*), un segundo compartimiento que contiene un agente capaz de desproteger el tiol protegido para liberar el tiol, un tercer compartimiento que contiene por lo menos un agente reductor *v*) como se definió previamente, y opcionalmente un cuarto compartimiento que comprende un agente oxidante *vi*) y opcionalmente *vii*) como se definió previamente.

De acuerdo con otras variantes:

30 • el primer compartimiento contiene *i*) y *ii*) como se definió previamente y el segundo compartimiento comprende los ingredientes *v*), *iv*) y *iii*) como se definió previamente;

• o alternativamente el primer compartimiento contiene los ingredientes *i*), *ii*) y *iii*) como se definió previamente y el segundo compartimiento comprende los ingredientes *v*) y *iv*);

• o alternativamente el primer compartimiento contiene los ingredientes *i*), *iii*) y *iv*) como se definió previamente y el segundo compartimiento comprende los ingredientes *v*) y *ii*).

35 Para estas variantes, puede estar presente un tercer compartimiento, que contiene un agente oxidante *vi*) y opcionalmente *vii*) como se definió previamente, y opcionalmente un cuarto compartimiento que contiene un agente capaz de desproteger el tiol protegido para liberar el tiol si el ingrediente *i*) del primero compartimiento es un tiol protegido.

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

45 Los tintes de tiol directo, 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.

Ejemplos de tintes

Concentración de los materiales de partida en forma no modificada

50

Composición A:

Ingrediente	Nombre comercial	Proveedor	Cantidad
Tinte disulfuro de fórmula 44 que tiene como contraión el ion de disulfato SO_4^{2-} (ingrediente i)			0,5 g%
Alcohol cetilestearílico (50/50 $\text{C}_{16}/\text{C}_{18}$) (ingrediente ii)	Ecorol 68/50 P	Cognis	2,5 g%
Mezcla de miristilo/cetilo/estearil miristato/palmitato/estearato	Crodamol MS-PA-(MH)	Croda	0,5 g%
Dipalmitoiletilhidroxietilmetilamonio metosulfato/alcohol cetearílico (ingredientes ii) y iii)	Dehyquart F 30	Cognis	4,5 g%
Agua			cs 100%

Composición B

Ingrediente	Nombre comercial	Proveedor	Cantidad
Tioglicolato de amonio como disolución al 71% acuosa (pH 6) (ingrediente iv)	71% Tioglicolato de amonio	Bruno bock	20 g%
Ácido dietilenotriaminapentaacético, sal pentasódica como disolución al 40% acuosa	Versenex 80	Univar	0,4 g%
Fragancia	Menta fresca	Mane	0,8 g%
Monoetanolamina (ingrediente v)	Monoetanolamina Care	Univar	1,21 g%
Alcohol oleílico oxietilenado (20 OE) (ingrediente ii)	Brij O20-SO-(MV)	Croda	6 g%
Agua			cs 100%

Composición C

Ingrediente	Nombre comercial	Proveedor	Cantidad
Peróxido de hidrógeno como disolución al 50% acuosa (200 vol. disolución acuosa de peróxido de hidrógeno)	H_2O_2 Interlox ST-50	Brenntag	0,48 g%
Ácido etidrónico, sal tetrasódica, como disolución acuosa al 30%	Turpinal 4 NL	Brenntag	0,02 g%
Salicilato de sodio	Salicilato sódico	Merck	0,0035 g%
Decahidrato de pirofosfato tetrasódico	Decahidrato de pirofosfato tetrasódico PRS	Penreac	0,004 g%
Cloruro de polidimetildialilamonio al 40% en agua	Merquat 100	Nalco	0,125 g%
Ácido fosfórico	Prayphos P5 85	Prayon	0,012 g%
Homopolímero de cloruro de etiltrimetilamonio metacrilato	Salcare SC 95	Ciba	1,3 g%

ES 2 741 597 T3

Ingrediente	Nombre comercial	Proveedor	Cantidad
reticulado como emulsión inversa al 50% en aceite mineral			
Agua			cs 100%

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

La mezcla se aplica a un cabello castaño (cabello oscuro que tiene una altura de tono de 4 (TH4)), con un tiempo para dejar actuar de 20 minutos.

5 Se enjuaga el cabello.

La fórmula fijadora C se aplica al cabello, con un tiempo para dejar actuar de 5 minutos.

El cabello se enjuaga y luego se aplica champú, luego se enjuaga.

Evaluación colorimétrica

Resultados en un sistema L*a*b* para evaluar la coloración de las mechas:

10 El color de las mechas se evaluó en el sistema L*a*b* mediante un espectrocolorímetro MINOLTA® CM 3600D (Illuminant D65).

En este sistema L*a*b*, L* representa la luminosidad, a* indica el color verde/rojo y b* el eje de color azul/amarillo. Cuanto más alto sea el valor de L, más claro o más débil será el color. A la inversa, cuanto más bajo sea el valor de L, más oscuro o mucho más fuerte será el color. Cuanto más alto sea el valor de a*, más rojo será el matiz, y cuanto más alto sea el valor de b*, más amarillo será el matiz.

15 La variación en la coloración entre TH4 teñido y las mechas de cabello tratadas se mide con (ΔE) de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

20 En esta ecuación, L*, a* y b* representan los valores después del tratamiento, y L₀*, a₀* y b₀* representan los valores medidos antes del tratamiento.

Cuanto mayor sea el valor de ΔE , mayor será la diferencia en color entre las mechas TH4 y las mechas no coloreadas.

	L*	a*	b*	ΔE^*
Referencia TH4	24,27	3,96	4,72	-----
Después del tratamiento A+B+C	25,1	8,11	8,12	5,43

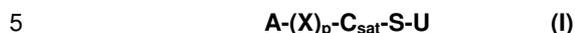
25 Se ha de observar que el valor ΔE es significativamente alto después del tratamiento con las composiciones A+B+C. Se obtiene una coloración caoba que es intensa y persistente (incluso después de varias operaciones de lavado).

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

REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética que comprende:

i) por lo menos un tinte directo que porta una función disulfuro, una función tiol o una función tiol protegido, de fórmula (I):



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

en cuya fórmula (I):

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

10 a) - **S** - **C'_{sat}** - (**X'**)_{p'} - **A'**; y

b) - **Y**;

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

• **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 C₁-C₃₀ divalente, lineal o ramificada, saturada o insaturada, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o sus combinaciones seleccionadas entre:

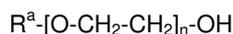
➤ -N(R)-, -N⁺(R)(R)-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂- en donde R, que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan entre un hidrógeno y un radical alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo o aminoalquilo;

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 alqueno C₁-C₁₈ opcionalmente cíclica, opcionalmente sustituida, lineal o ramificada;

25 *ii)* por lo menos un alcohol graso poco etoxilado que tiene la siguiente fórmula:



en donde

• **R^a** representa un grupo alquilo C₈-C₄₀ lineal o ramificado o un grupo alqueno C₈-C₄₀ lineal o ramificado y preferiblemente un grupo alqueno C₈-C₄₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y

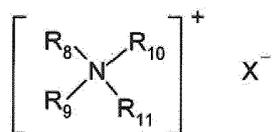
30 • **n** es un número entero entre 1 y 6 inclusive, preferiblemente entre 1 y 3 y más particularmente entre 1 y 2 inclusive; o por lo menos un alcohol graso no etoxilado;

iii) por lo menos un tensioactivo catiónico;

iv) por lo menos un agente alcalino; y

35 *v)* por lo menos un agente de reducción; entendiéndose que el tensioactivo(s) catiónico *iii)* se selecciona entre los compuestos:

- a) de la fórmula (XVII) que sigue:



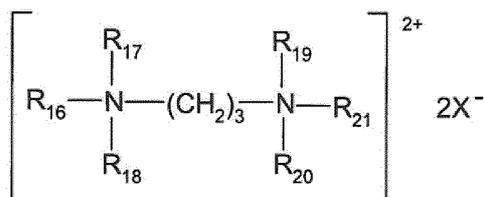
(XVII)

en cuya fórmula (XVII):

- 5 ➤ R₈ a R₁₁, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alifático lineal o ramificado que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono, o un grupo aromático tal como arilo o alquilarilo, en donde por lo menos uno de los grupos R₈ a R₁₁ comprende entre 8 y 30 átomos de carbono y preferiblemente entre 12 y 24 átomos de carbono, los grupos alifáticos pueden comprender heteroátomos; los grupos alifáticos particularmente se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, polioxi-alquileo (C₂-C₆), alquilamida C₁-C₃₀, alquilamido (C₁₂-C₂₂)-alquilo (C₂-C₆), alquilacetato (C₁₂-C₂₂) e hidroxialquilo C₁-C₃₀,

➤ X⁻ es un contraión aniónico; y

- c) de la fórmula (XIX) que sigue:



(XIX)

10

en cuya fórmula (XIX):

- R₁₆ indica un grupo alquilo que comprende entre aproximadamente 16 y 30 átomos de carbono, que está opcionalmente hidroxilado y/o interrumpido con uno o más átomos de oxígeno;
- 15 ➤ R₁₇ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono o un grupo - (CH₂)₃-N⁺(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a}); R_{16a}, R_{17a}, R_{18a}, R₁₈, R₁₉, R₂₀ y R₂₁, que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan entre hidrógeno y un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, y
- X⁻ representa un contraión aniónico.

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

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en donde el tinte(s) de fórmula (**I**) consiste en tintes disulfuro **U** que representan un radical a) -**S-C'_{sat}(X')_p-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:



4. Composición según la reivindicación 1, en donde el tinte(s) de fórmula (**I**) consiste en tintes que portan una función tiol o tiol protegido, es decir, en donde **U** representa el radical **b**), **Y** se selecciona especialmente entre un átomo de hidrógeno y los siguientes radicales:

- alquilcarbonilo (C₁-C₄);
- alquiltiocarbonilo (C₁-C₄);
- 30 ▪ alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- alcoxitiocarbonilo (C₁-C₄);
- alquiltio (C₁-C₄)-tiocarbonilo;
- (di)alquilaminocarbonilo (C₁-C₄);
- (di)alquilaminotiocarbonilo (C₁-C₄);
- 35 ▪ arilcarbonilo, por ejemplo fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril-alcoxicarbonilo (C₁-C₄);

- (di)(alquil)aminocarbonilo (C₁-C₄), por ejemplo dimetilaminocarbonilo;
 - (alquil)arilaminocarbonilo (C₁-C₄);
 - carboxilo;
- 5
- SO₃⁻; M⁺ en donde M⁺ representa un metal alcalino tal como sodio o potasio, o alternativamente un contraión del cromóforo catiónico **A** y **M⁺** está ausente;
 - arilo opcionalmente sustituido;
 - heteroarilo opcionalmente sustituido;
 - heterocicloalquilo opcionalmente catiónico, opcionalmente sustituido;
- 10
- -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 contraión;
 - -C(NR^cR^d)=NR^e; en donde R^c, R^d y R^e son como se definió previamente;
 - (di)aril-alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido;
 - (di)heteroaril-alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido;
- 15
- 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;
 - heteroarilo opcionalmente sustituido;
- 20
- 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
 - alcoxialquilo opcionalmente sustituido.
- 25
5. Composición de tinte según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula **(I)** consiste en tintes con C_{sat} y C'_{sat}, que pueden ser idénticos o diferentes, que representan una cadena -(CH₂)_k- en donde k es un número entero entre 1 y 8 inclusive.
6. Composición 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:
- 30
- $-(T)_t-(Z)_z-(T')_{t'}$
- en donde dicha secuencia está unida en la fórmula **(I)** simétricamente de la siguiente manera:
- C_{sat} (o C'_{sat})-(T)_t-(Z)_z-(A o A')
- en donde:
- 35
- **T** y **T'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones seleccionadas 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, C₁-C₄ radical hidroxialquilo o un radical aril-alquilo (C₁-C₄); y un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico, preferiblemente monocíclico, que preferiblemente contiene dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y preferiblemente de 5 a 7 miembros, más preferiblemente imidazolío; en donde los índices **t** y **t'**, que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;
 - **Z** representa:
- 40

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

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

5 ➤ 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 opcionalmente portan por lo menos un hidroxilo;

• z es 0 o 1.

10 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula (I) comprende un cromóforo **A** y opcionalmente un cromóforo **A'**, en donde **A** y **A'** son iguales o diferentes, **A** y **A'** se seleccionan entre cromóforos catiónicos de hidrazono de las fórmulas (II) y (III'), los cromóforos azo (IV) y (IV') y los cromóforos diazo (V) que siguen:

(*)-Het ⁺ -C(R ^a)=N-N(R ^b)-Ar, Q ⁻ (II)	Q ⁻ , Het ⁺ -C(R ^a)=N-N(R ^b)-Ar'-(*), (II')
(*)-Het ⁺ -N(R ^a)-N=C(R ^b)-Ar, Q ⁻ (III)	Q ⁻ , Het ⁺ -N(R ^a)-N=C(R ^b)-Ar'-(*), (III')
(*)-Het ⁺ -N=N-Ar, Q ⁻ (IV)	Q ⁻ , Het ⁺ -N=N-Ar'-(*), (IV')
(*)-Ar ⁺ -N=N-Ar'', Q ⁻ (V)	Q ⁻ , Ar ⁺ -N=N-Ar''-(*), (V')

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;

15 - Ar representa un grupo arilo opcionalmente sustituido;

- Ar' es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido;

- Ar'' es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido;

20 - R^a y R^b, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_8) opcionalmente sustituido; o alternativamente el sustituyente R^a con un sustituyente de Het⁺ y/o R^b con un sustituyente de Ar forman, junto con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo;

- Q⁻ representa un contraión aniónico orgánico o mineral;

- (*) representa la parte del cromóforo unida al resto de la molécula de fórmula (I).

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el tinte(s) de fórmula (I) comprende un cromóforo **A** y opcionalmente un cromóforo **A'**, **A** y **A'** que son idénticos o diferentes y se seleccionan entre:

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

W ⁺ -[C(R ^c)=C(R ^d)] _m -Ar'-(*), Q ⁻ (VI)	Ar-[C(R ^d)=C(R ^c)] _m -W ⁺ -(*), Q ⁻ (VI')
-------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------

en cuyas fórmulas (VI) y (VI'):

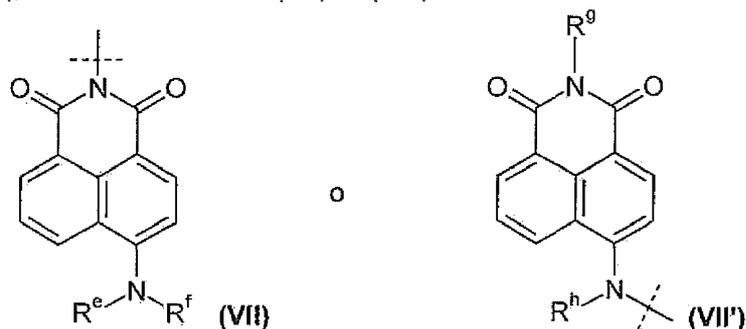
• W⁺ representa un grupo heterocíclico o heteroarilo catiónico;

• W⁺ representa un radical heterocíclico o heteroarilo divalente como se define para W⁺;

- **Ar** representa un grupo arilo opcionalmente sustituido;
- **Ar'** es un radical arilo divalente como se define para **Ar**;
- **m'** representa un número entero entre 1 y 4 inclusive;
- **R^c** y **R^d**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) 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;
- **Q⁻** es un contraión aniónico;
- **(*)** representa la parte del cromóforo unida al resto de la fórmula **(I)**; y

5

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



10

en donde

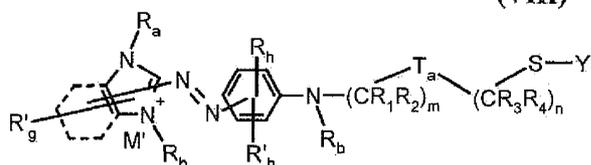
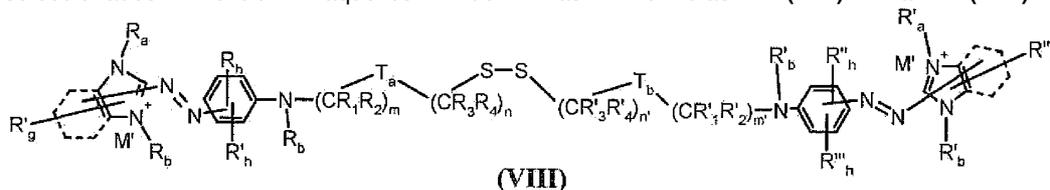


representa el enlace con X o X', o el grupo C_{sat} o C'_{sat} en cuyas fórmulas **(VII)** y **(VII')**:

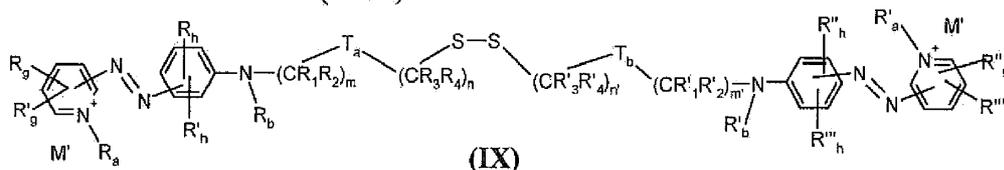
15

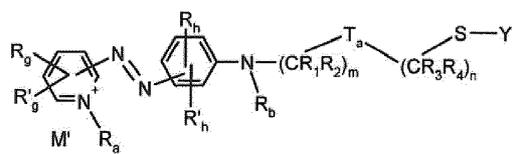
R^e, **R^f**, **R^g** y **R^h**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆) que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo di-alquilamino (C₁-C₆) o tri-alquil (C₁-C₆) amonio.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula **(I)** consiste en enlaces disulfuro seleccionados entre aquellos de las fórmulas **(VIII)** a **(XIV)** y tintes tiol o tiol protegido seleccionados entre aquellos de las fórmulas **(VIII')** a **(XIV')** que siguen:

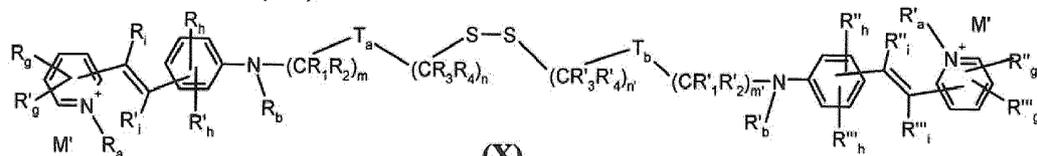


20

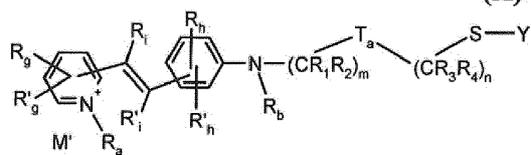




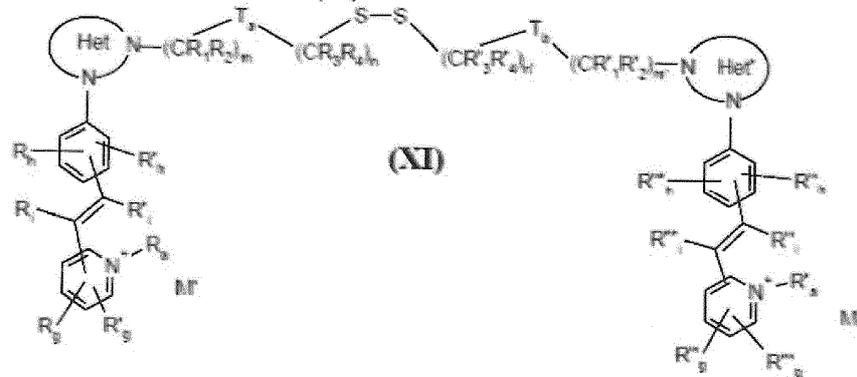
(IX')



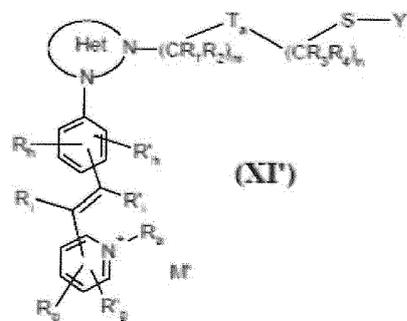
(X)



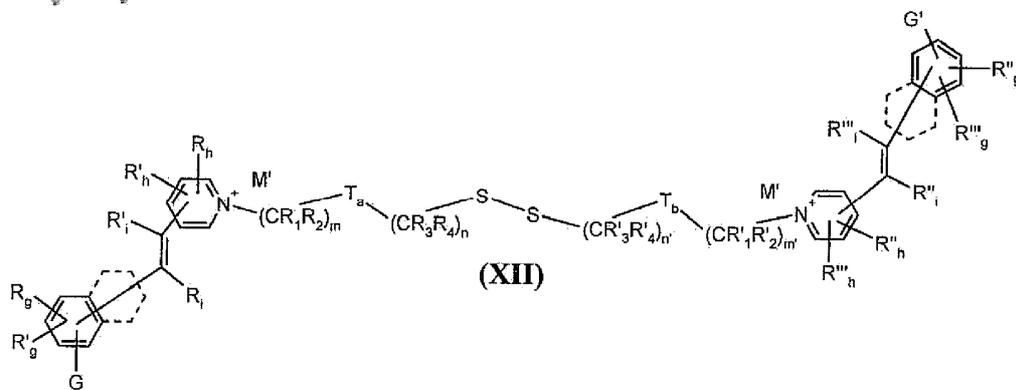
(X')



(XI)



(XI')



(XII)

• **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 grupo alquilo C₁-C₄ o alternativamente (R'')(R''')(R''')N⁺- representa un grupo heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido;

5 • **R_g**, **R'_g**, **R''_g**, **R'''_g**, **R_h**, **R'_h**, **R''_h** y **R'''_h**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxi-alcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo 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 no de nitrógeno;

15 • o alternativamente dos grupos **R_g** y **R'_g**; **R''_g** y **R'''_g**; **R_h**, y **R'_h**; **R''_h** y **R'''_h** 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)hidroxi-alcoxi (C₂-C₄), alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo 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 no de nitrógeno;

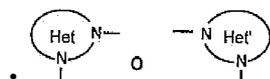
• o alternativamente dos grupos **R_i** y **R_g**; **R'''_i** y **R'''_g**; **R'_i** y **R'_h**; y/o **R''_i** y **R''_h** juntos forman un (hetero)cicloalquilo condensado;

25 • o alternativamente cuando G representa -NR_cR_d y G' representa -NR'_cR'_d, dos grupos **R_c** y **R'_g**; **R'_c** y **R''_g**; **R_d** y **R_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;

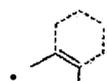
30 • **R_i**, **R'_i**, **R''_i** y **R'''_i**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄;

• **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R'₁**, **R'₂**, **R'₃** y **R'₄**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquilamino C₁-C₄ o dialquilamino C₁-C₄, 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 no de nitrógeno;

35 • **T_a** y **T_b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un enlace covalente σ, ii) o uno o más radicales o sus combinaciones seleccionadas entre -SO₂-, -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 C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄; o un arilalquilo (C₁-C₄), iii) o un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico;



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



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

45 • 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 definió en la reivindicación 1 o 3; en particular, Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo protector seleccionado entre:

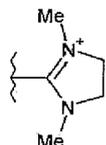
➤ alquilcarbonilo (C₁-C₄);

➤ arilcarbonilo;

- alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- ariloxicarbonilo;
- aril-alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- (di)(alquil)aminocarbonilo (C₁-C₄);

- 5
- (alquil)arilaminocarbonilo (C₁-C₄);
 - arilo opcionalmente sustituido;
 - un heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros;
 - un heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros;
 - un heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros;

- 10
- heterociclo catiónico que tiene la siguiente fórmula:



An^{'''}

- -C(NH₂)=N⁺H₂; An^{'''}; en donde An^{'''} es un contraión aniónico;
- -C(NH₂)=NH;

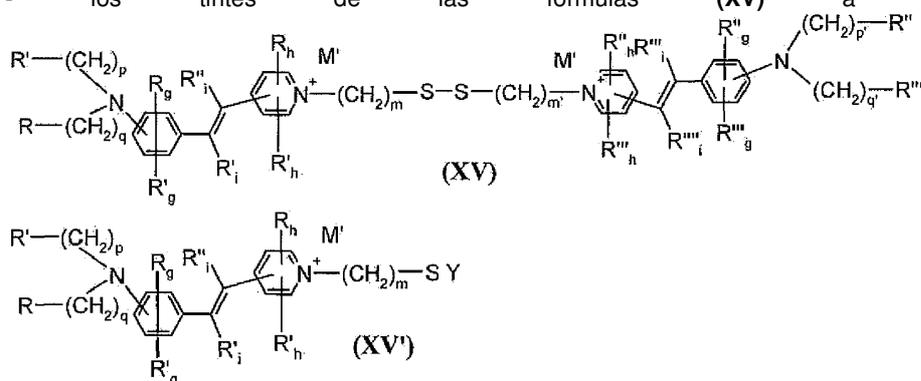
- 15
- SO₃⁻, M⁺ en donde M⁺ representa un metal; y

• M⁺ representa un contraión aniónico.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, 8 y 9, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en tintes seleccionados entre:

- los tintes de las fórmulas (XIII), (XIII'), (XIV) y (XIV') como se definió en las reivindicaciones precedentes;

- 20
- los tintes de las fórmulas (XV) a (XV') que siguen:



en cuyas 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⁻; 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 comprende otro heteroátomo de nitrógeno o no de nitrógeno;

➤ **R'** y **R''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo como se define para **R** y **R'''**, respectivamente;

➤ **R_g**, **R'_g**, **R''_g**, **R'''_g**, **R_h**, **R'_h**, **R''_h** y **R'''_h**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo amino, (di)-alquilamino (C₁-C₄), ciano, carboxilo, hidroxilo, trifluorometilo, alcoxilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxi-alcoxi (C₂-C₄), alquilcarbonilo (C₁-C₄), alcoxycarbonilo (C₁-C₄), alquilcarbonilamino (C₁-C₄), acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino (C₁-C₄), un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C₁-C₁₆) opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado entre alcoxi (C₁-C₁₂), hidroxilo, ciano, carboxilo, amino y (di)-alquilamino (C₁-C₄), o alternativamente 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 no de nitrógeno;

➤ **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);

➤ **m** y **m'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 10 inclusive;

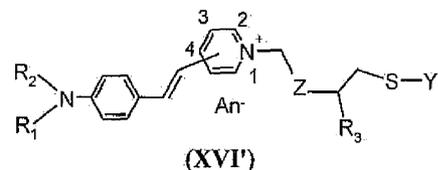
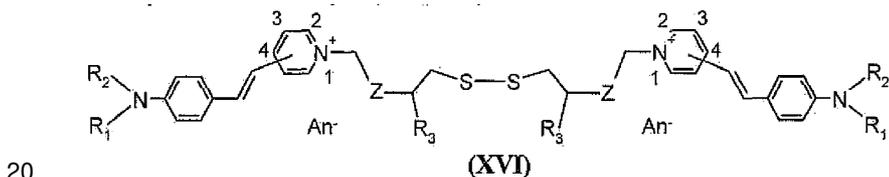
➤ **p**, **p'**, **q** y **q'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 6 inclusive;

➤ **M'** representa un contraión aniónico; y

➤ **Y** es como se definió en la reivindicación precedente;

entendiéndose que cuando el compuesto de fórmula **(XV)** o **(XV')** contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos para proporcionar la neutralidad eléctrica de la fórmula **(XV)** o **(XV')**;

- y los tintes de las fórmulas **(XVI)** o **(XVI')** que siguen:



en cuya 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 contraión aniónico An⁻ está ausente;

• **R₂** representa un grupo alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

• o alternativamente los grupos **R₁** y **R₂** forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un radical heterocíclico saturado sustituido con por lo menos un grupo hidroxilo, (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 contraión aniónico An⁻ está ausente;

• **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 contraión aniónico An⁻ está ausente;

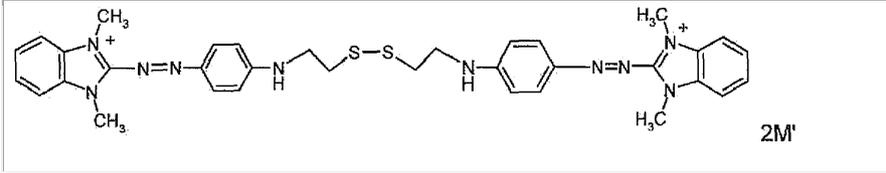
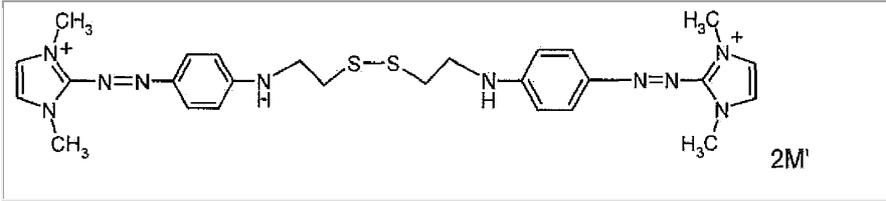
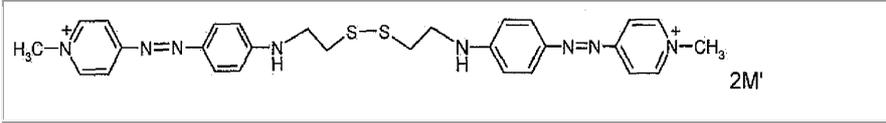
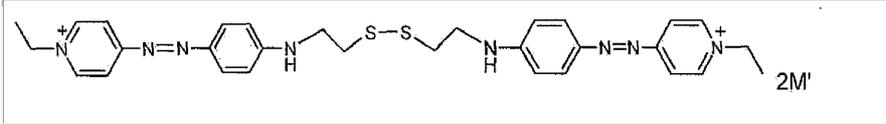
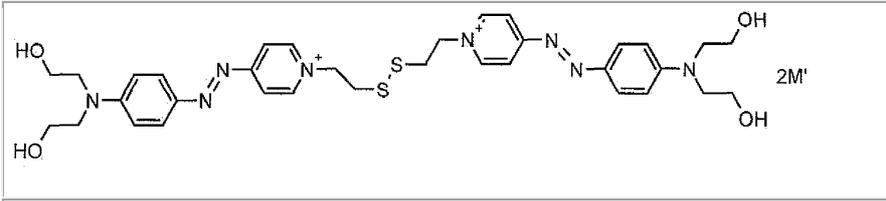
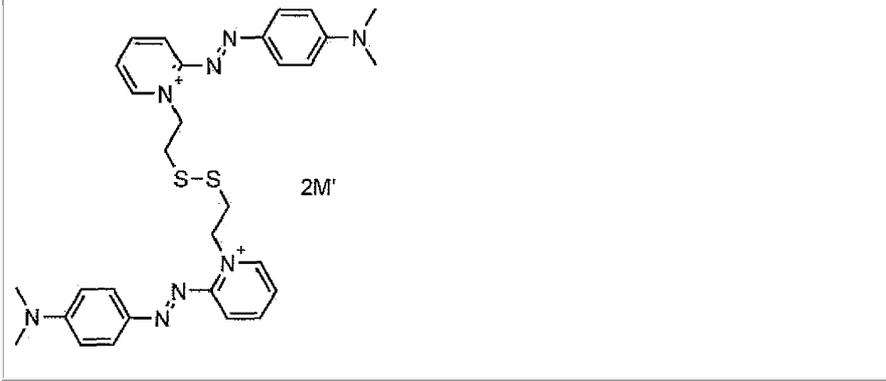
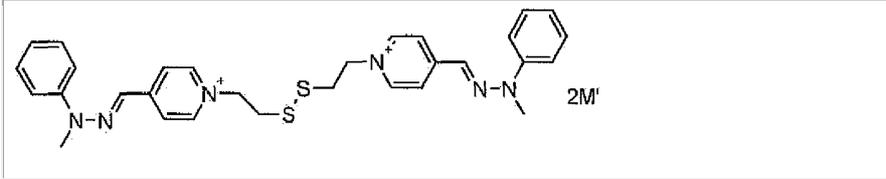
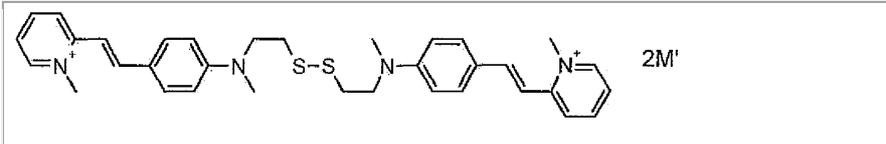
• **Z** representa un grupo amido divalente -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, o un grupo alqueno C₁-C₁₀ divalente interrumpido con un grupo amido -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)- tal como -(CH₂)_n-C(O)-N(R)-(CH₂)_p-, -(CH₂)_n-N(R)-C(O)-(CH₂)_p-, en donde n' representa un número entero entre 0 y 3 inclusive; preferiblemente, n' es igual a 0, 2, 3; p representa un número 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;

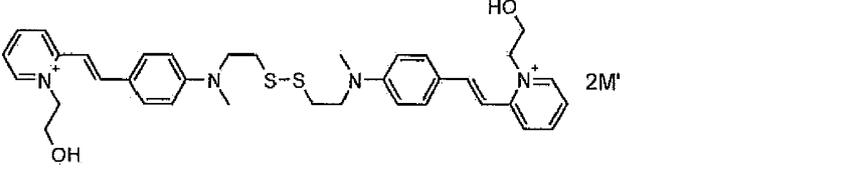
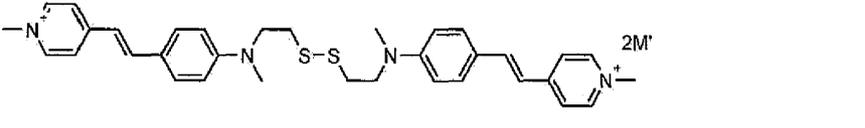
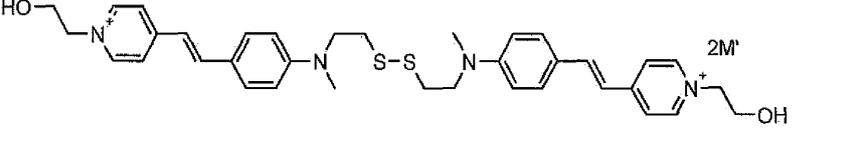
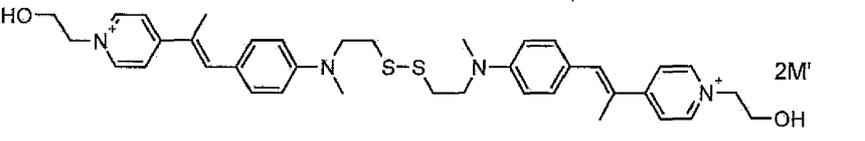
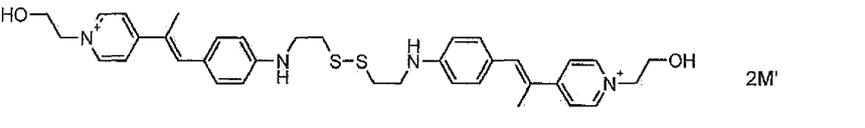
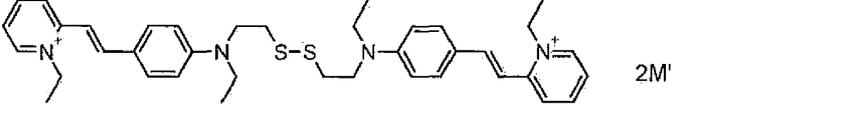
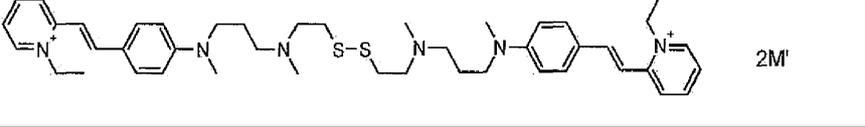
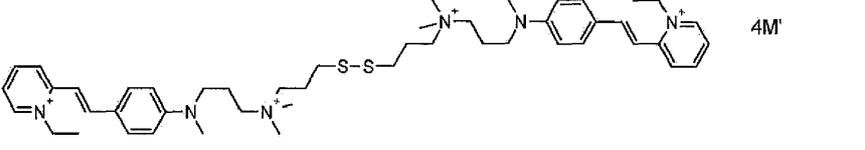
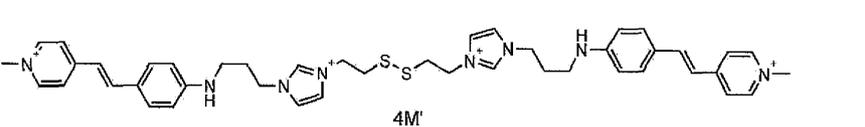
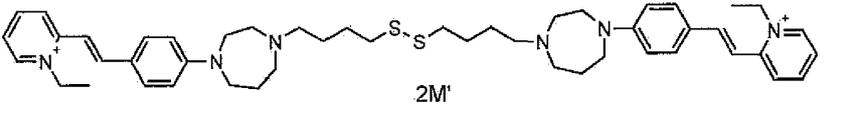
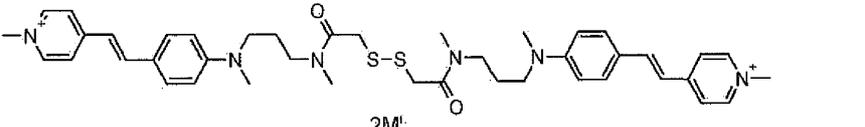
• **An⁻** representa un contraión aniónico;

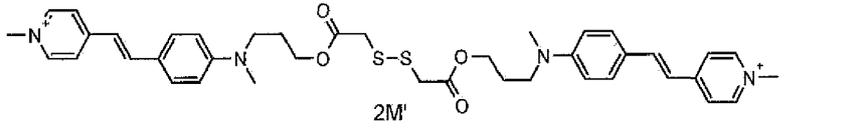
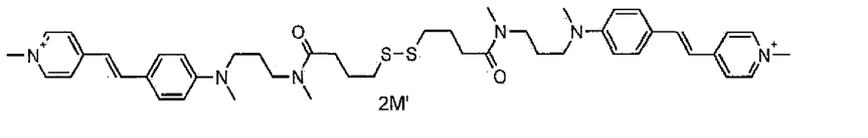
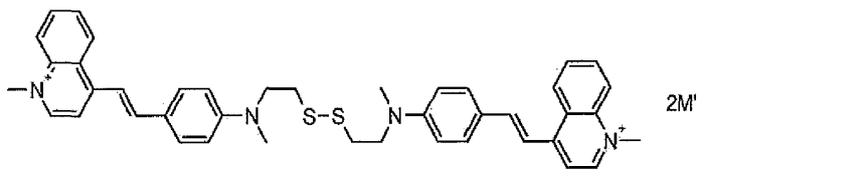
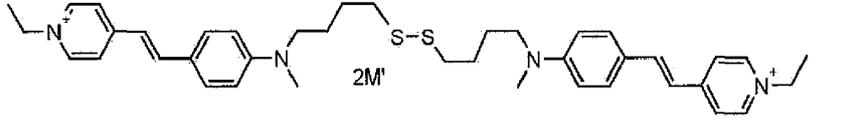
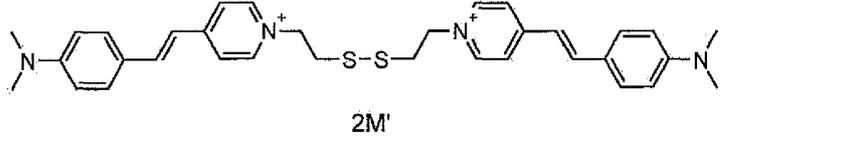
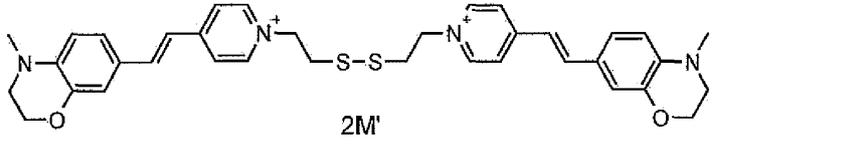
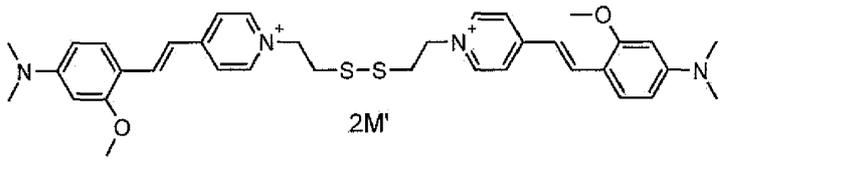
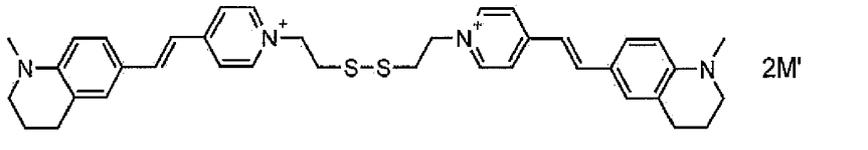
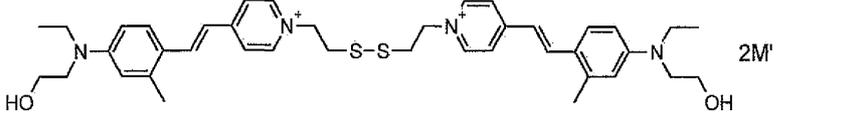
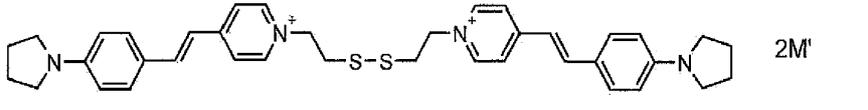
• Y es como se definió en la reivindicación precedente;

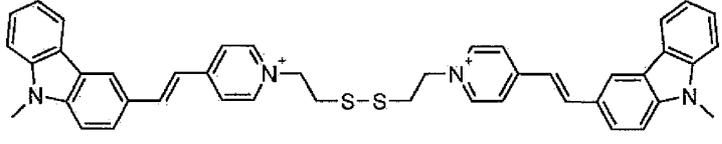
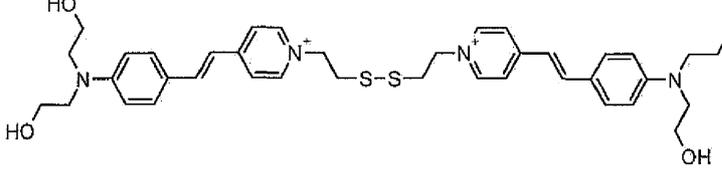
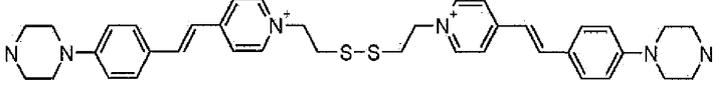
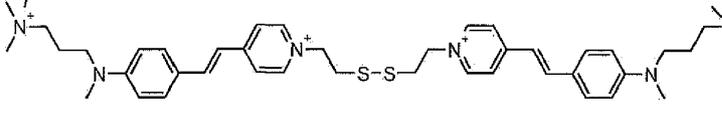
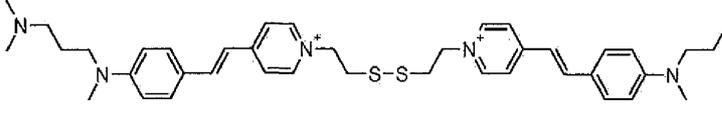
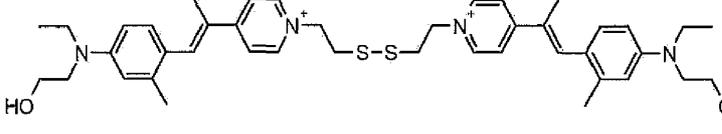
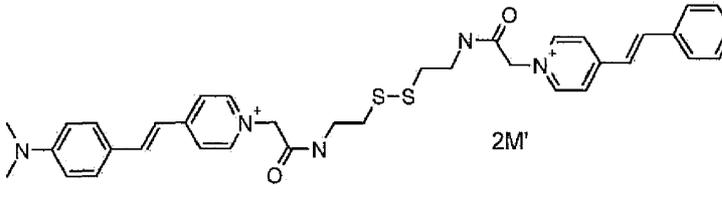
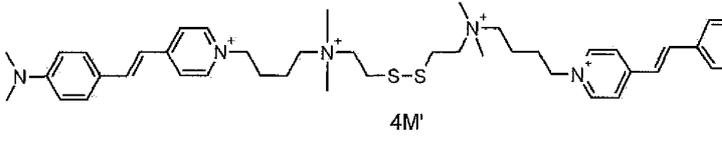
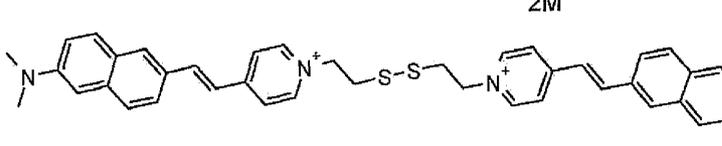
entendiéndose que cuando el compuesto de la fórmula (XVI) o (XVI') contiene otras partes catiónicas, se combina con uno o más contraiones aniónicos que proporcionan la neutralidad eléctrica de fórmula (XVI) o (XVI').

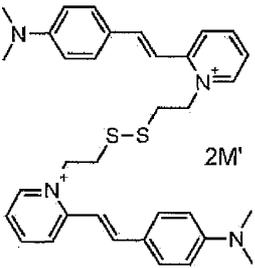
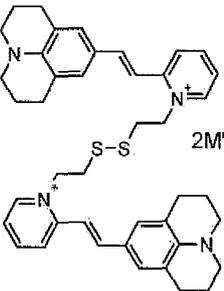
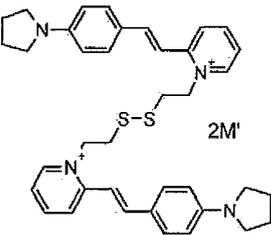
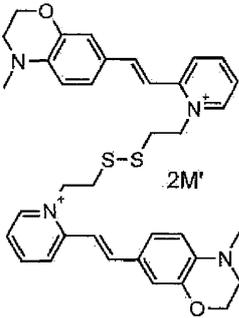
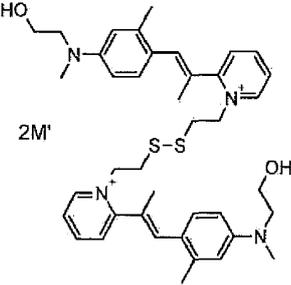
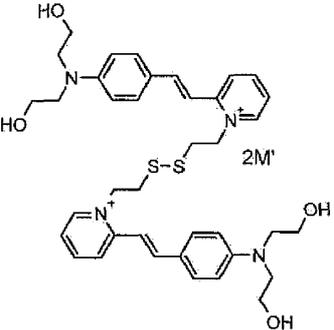
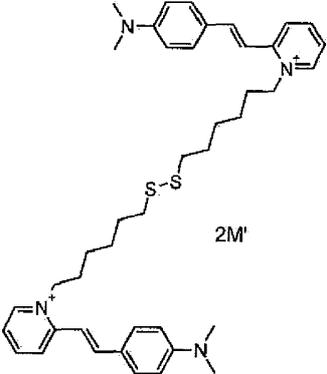
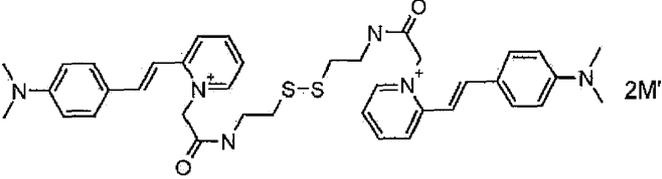
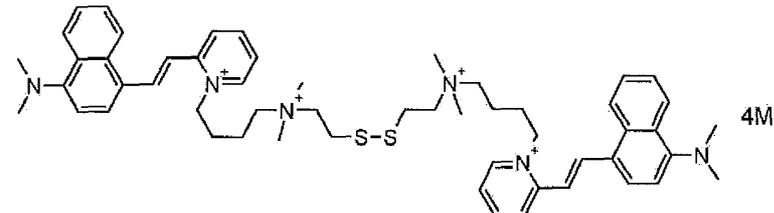
5 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tinte(s) de fórmula (I) consiste en aquellos que tienen las siguientes estructuras químicas:

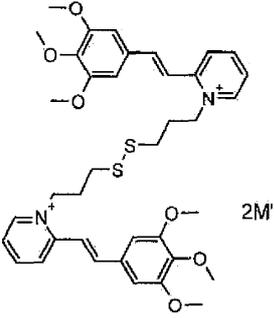
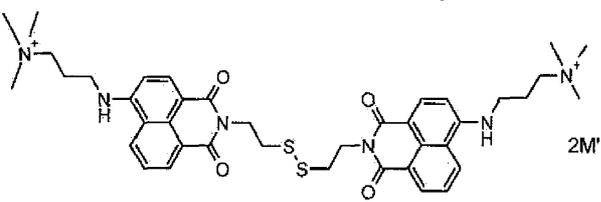
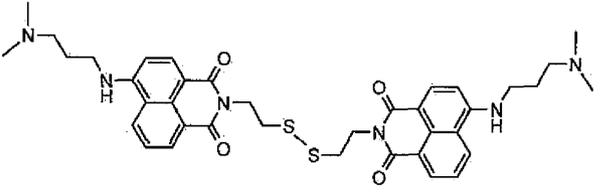
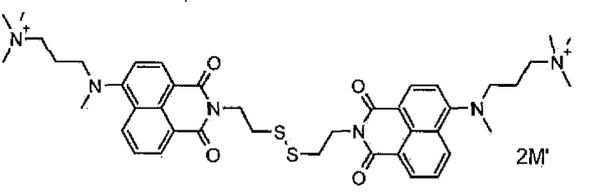
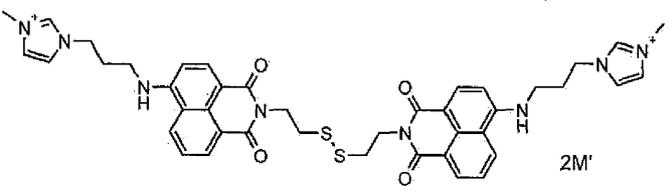
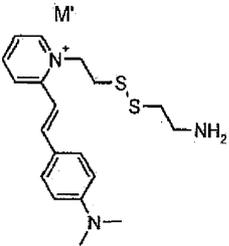
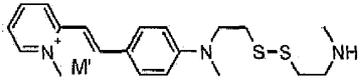
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>1</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>2</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>3</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>4</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>5</u>
 <p style="text-align: right;">2M'</p>	<u>6</u>
 <p style="text-align: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

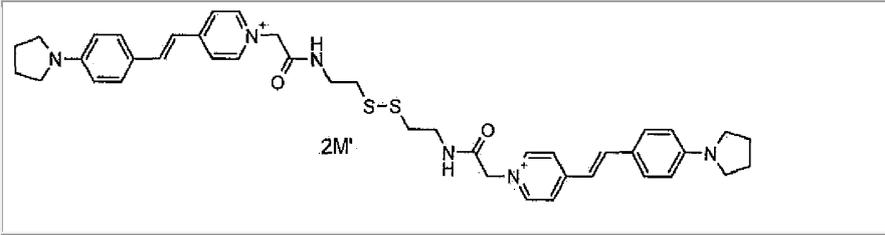
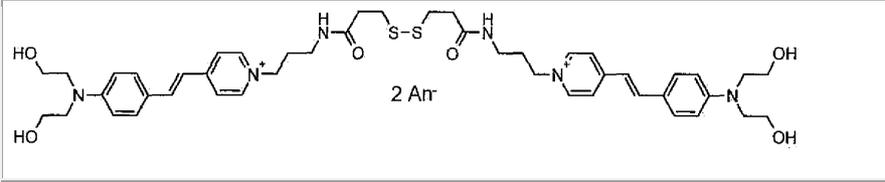
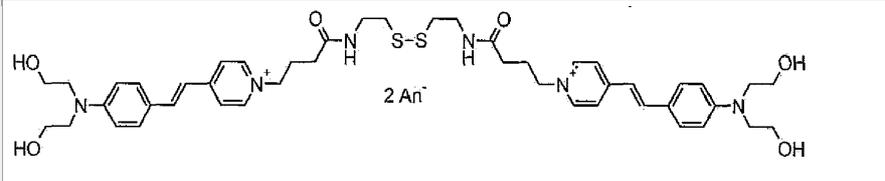
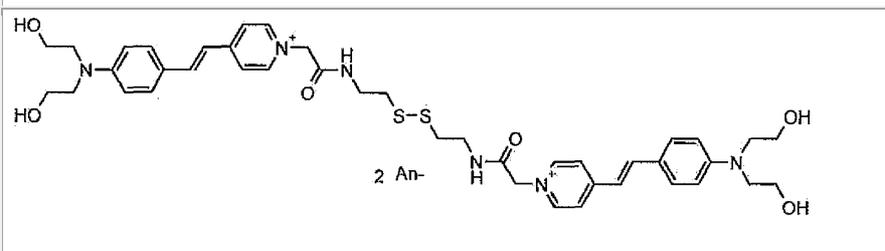
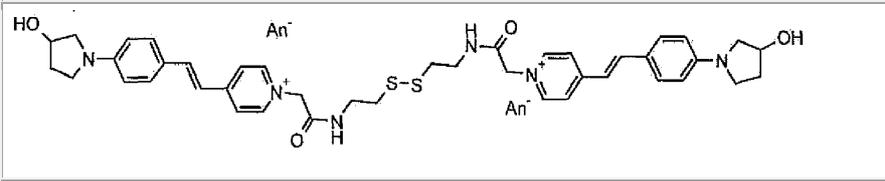
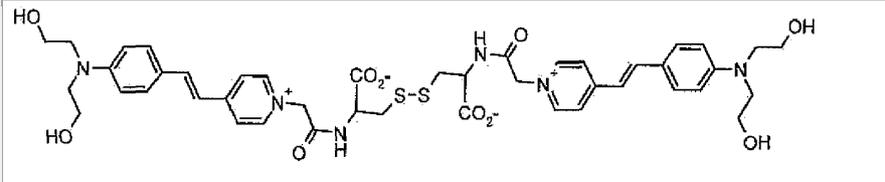
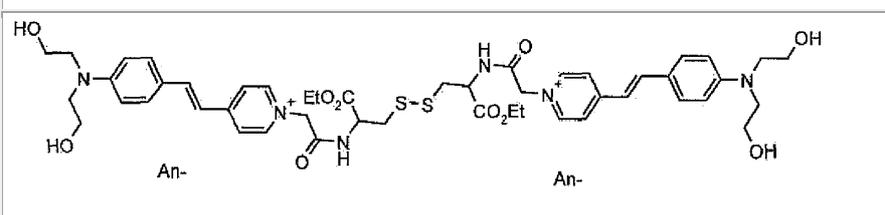
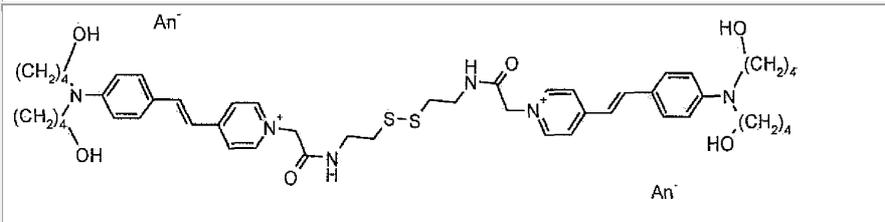
 <p>2M'</p>	<p>9</p>
 <p>2M'</p>	<p>10</p>
 <p>2M'</p>	<p>11</p>
 <p>2M'</p>	<p>12</p>
 <p>2M'</p>	<p>13</p>
 <p>2M'</p>	<p>14</p>
 <p>2M'</p>	<p>15</p>
 <p>4M'</p>	<p>16</p>
 <p>4M'</p>	<p>17</p>
 <p>2M'</p>	<p>18</p>
 <p>2M'</p>	<p>19</p>

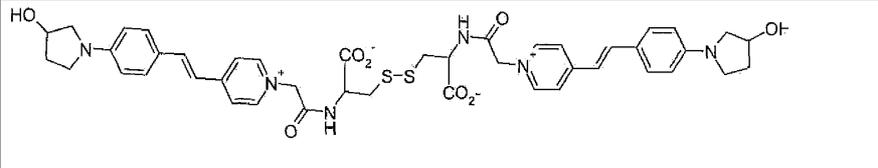
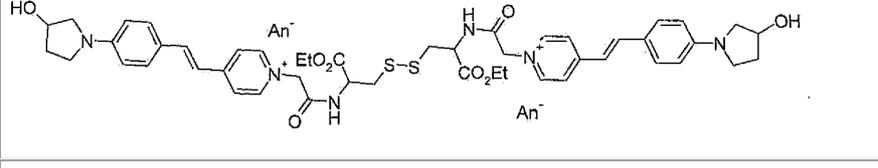
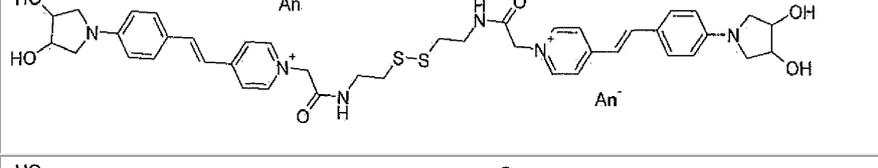
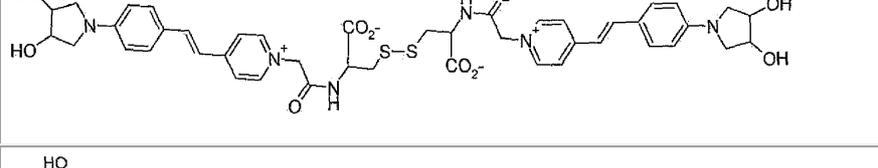
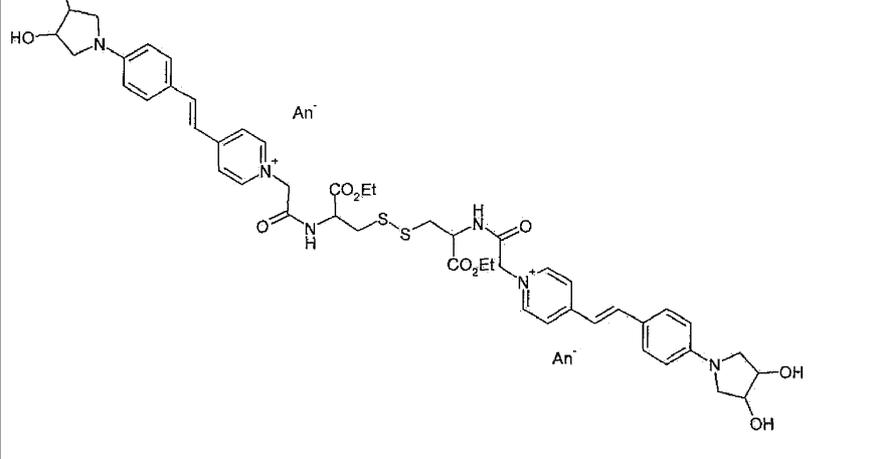
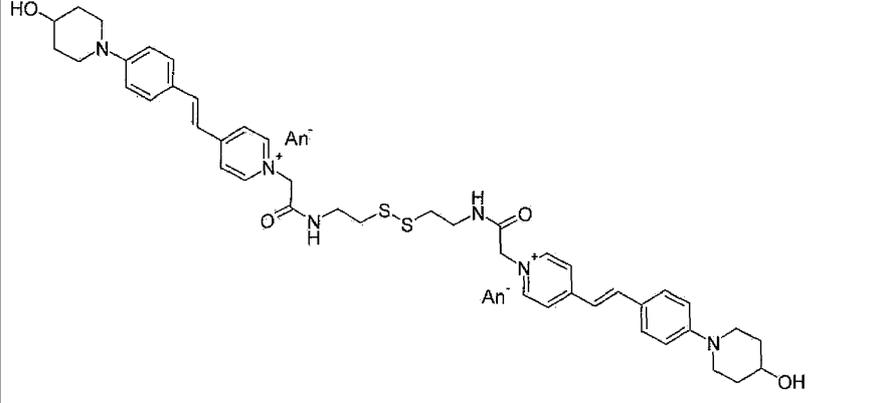
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>20</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>21</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>22</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>23</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>24</u>
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	<u>25</u>
 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

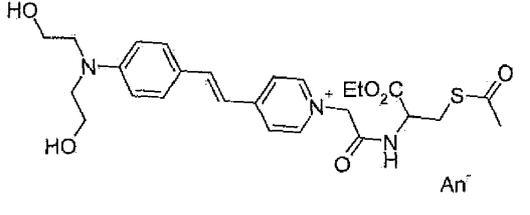
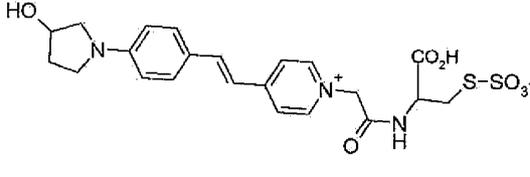
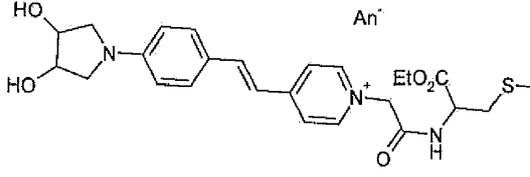
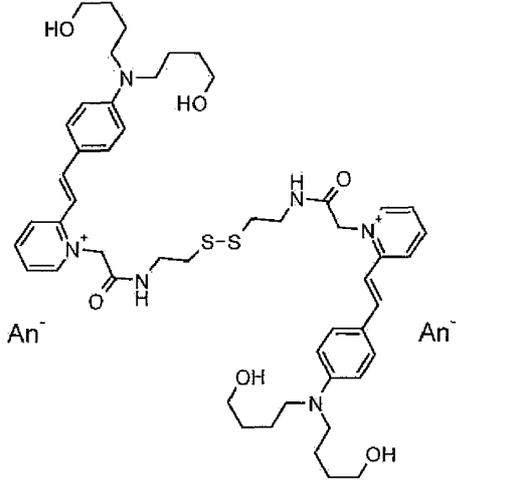
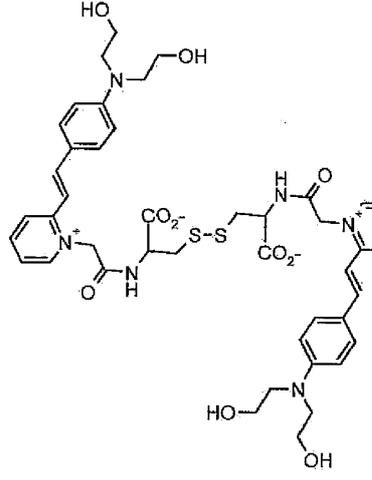
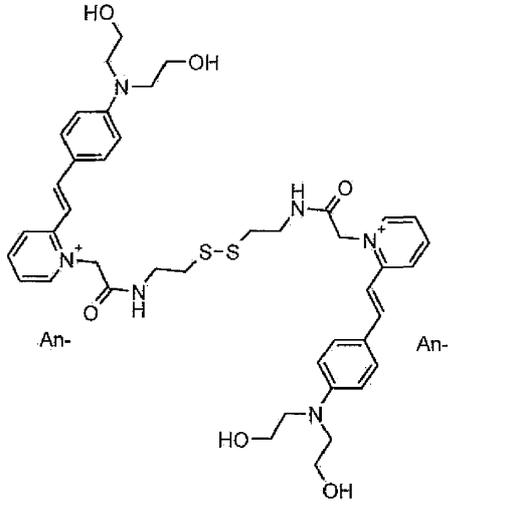
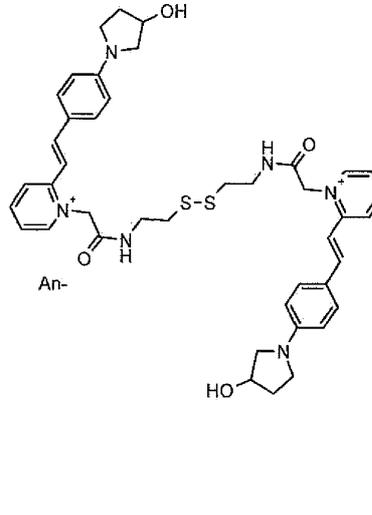
 <p>2M'</p>	<p>30</p>
 <p>2M'</p>	<p>31</p>
 <p>2M'</p>	<p>32</p>
 <p>4M'</p>	<p>33</p>
 <p>2M'</p>	<p>34</p>
 <p>2M'</p>	<p>35</p>
 <p>2M'</p>	<p>36</p>
 <p>4M'</p>	<p>37</p>
 <p>2M'</p>	<p>38</p>

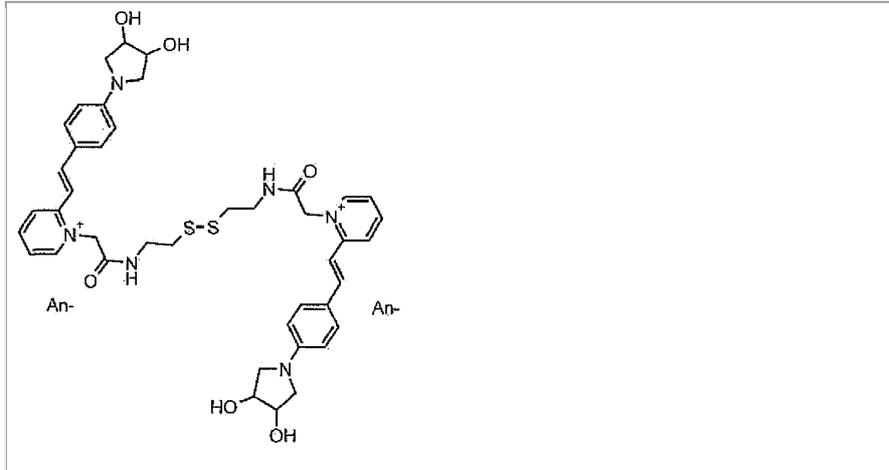
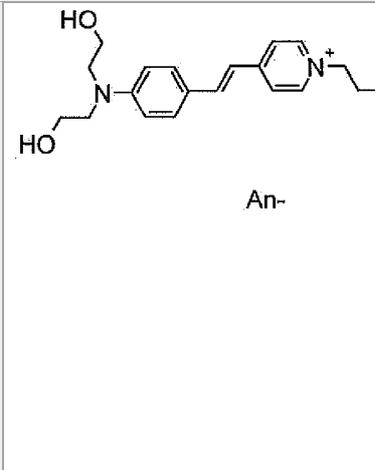
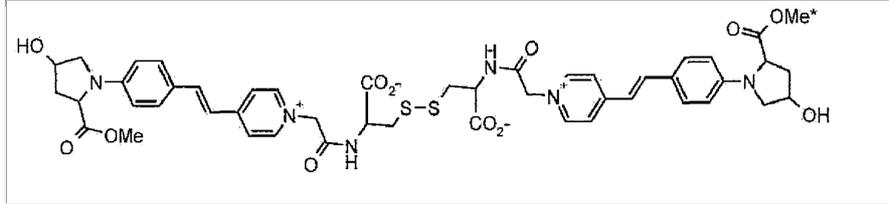
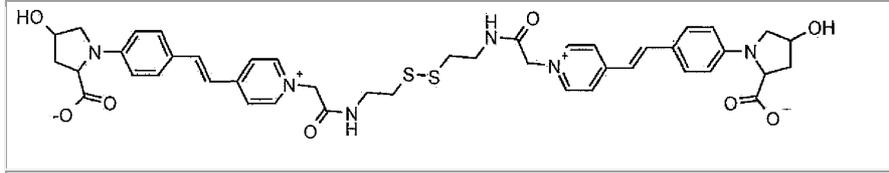
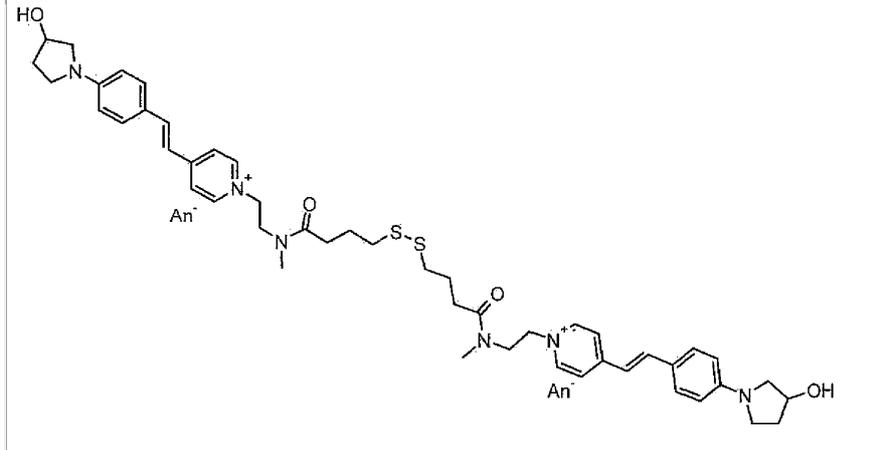
 <p>2M'</p>	 <p>2M'</p>	 <p>2M'</p>
<p>39</p>	<p>40</p>	<p>41</p>
 <p>2M'</p>	 <p>2M'</p>	 <p>2M'</p>
<p>42</p>	<p>43</p>	<p>44</p>
 <p>2M'</p>	<p>45</p>	
 <p>2M'</p>	<p>46</p>	
 <p>4M'</p>	<p>47</p>	

 <p>2M'</p>	<p><u>48</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>49</u></p>
	<p><u>49a</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>50</u></p>
 <p>2M'</p>	<p><u>51</u></p>
 <p>M'</p>	<p><u>52</u></p>
 <p>M'</p>	<p><u>53</u></p>

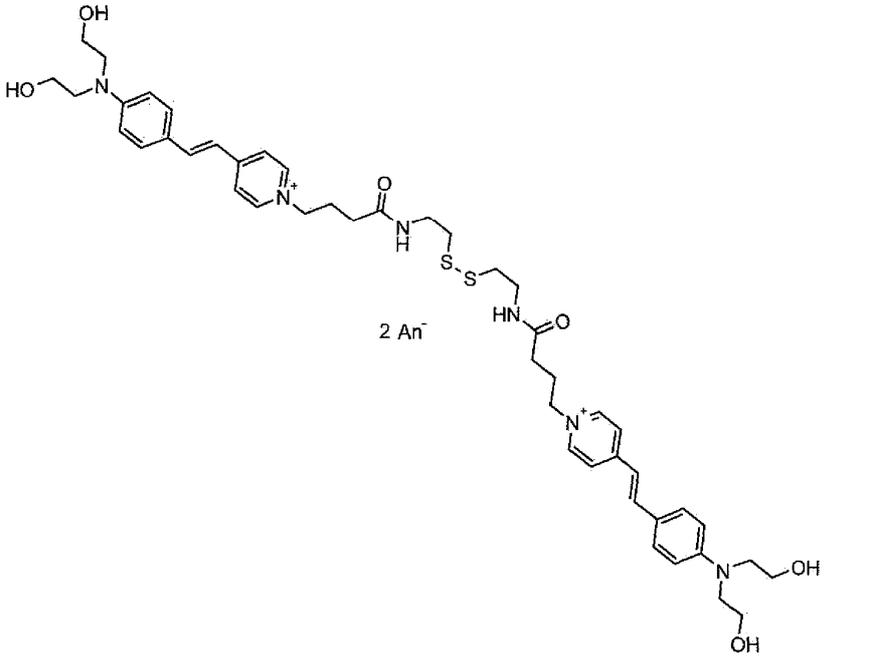
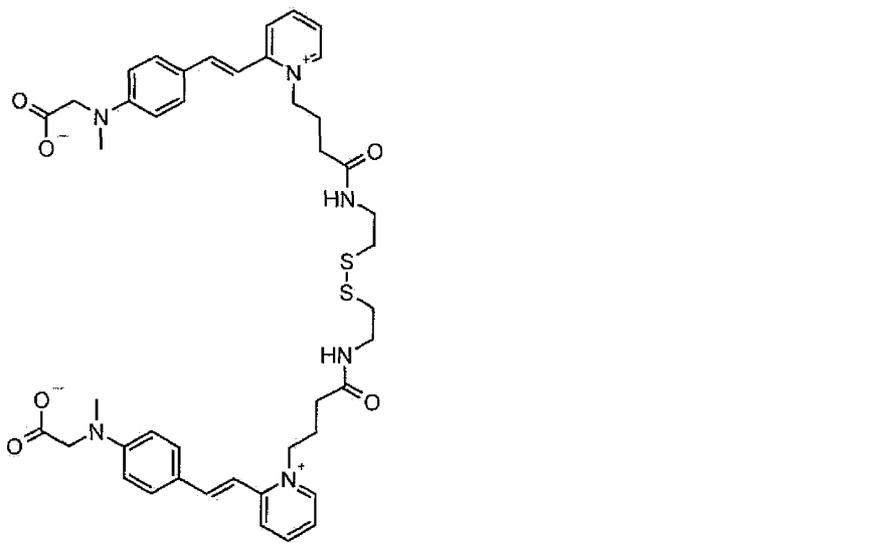
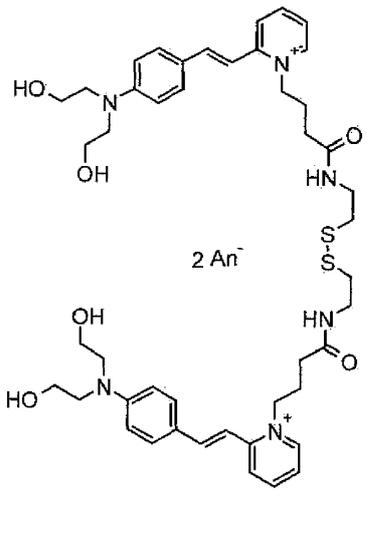
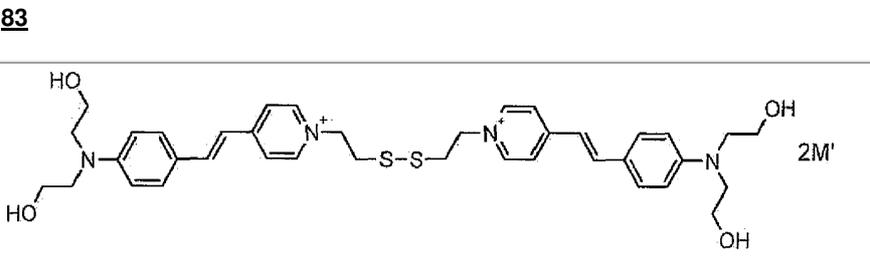
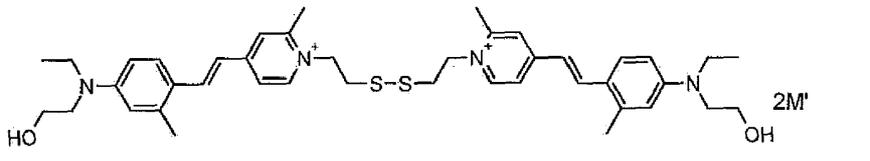
 <p>2M⁺</p>	54
 <p>2 An⁺</p>	55
 <p>2 An⁺</p>	56
 <p>2 An⁻</p>	57
 <p>An⁻</p>	58
 <p>CO₂⁻</p>	59
 <p>An⁻</p>	60
 <p>An⁻</p>	61

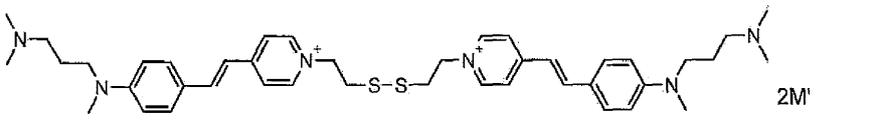
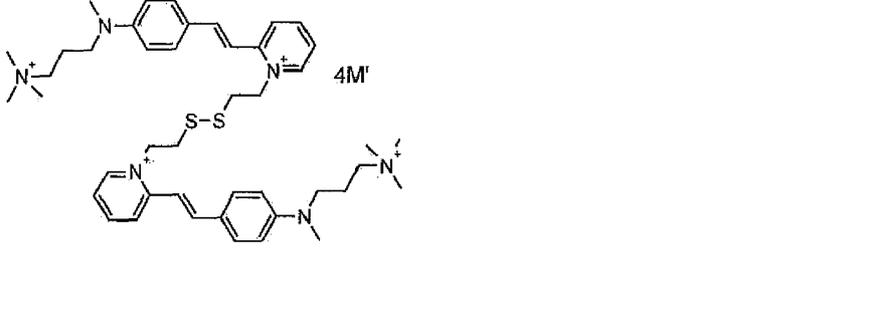
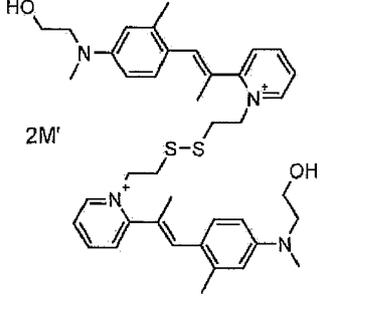
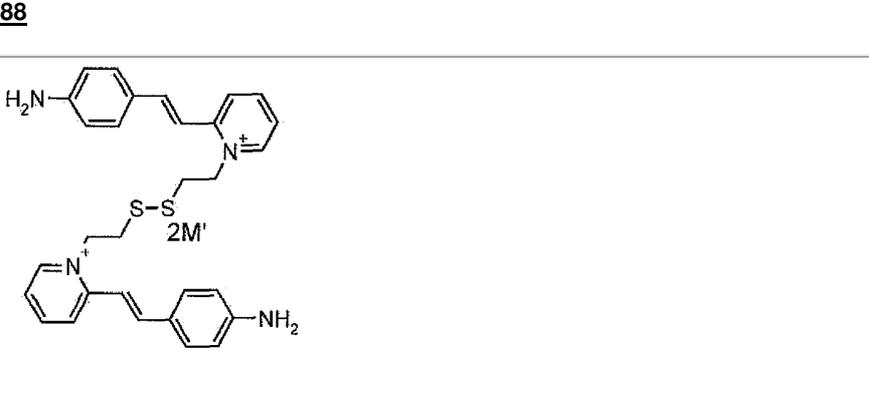
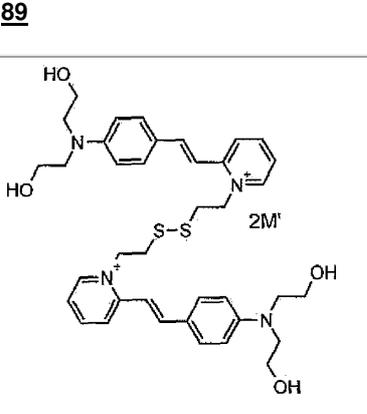
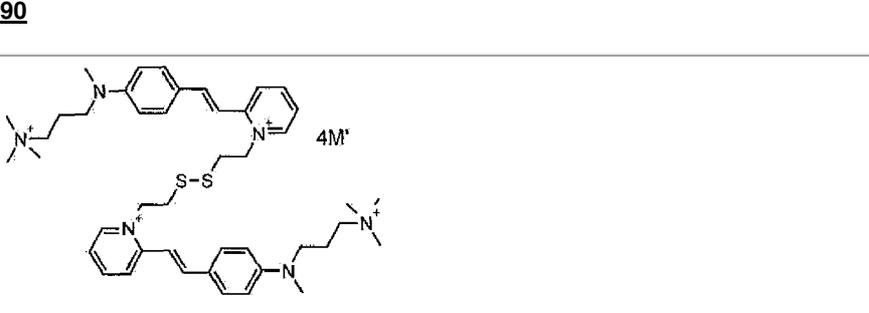
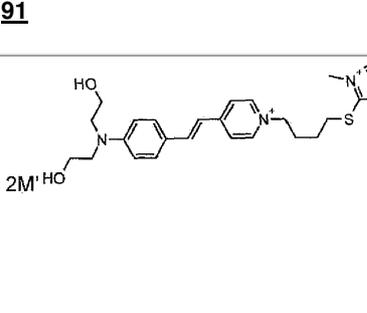
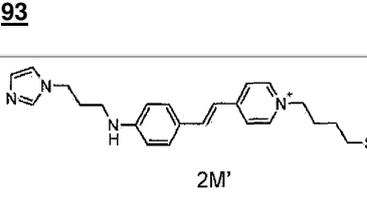
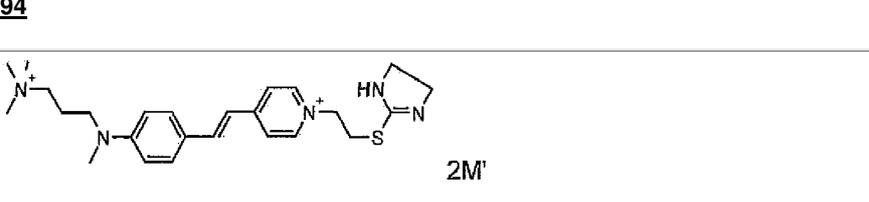
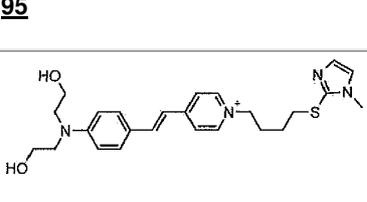
 <p>62</p>
 <p>63</p>
 <p>64</p>
 <p>65</p>
 <p>66</p>
 <p>67</p>

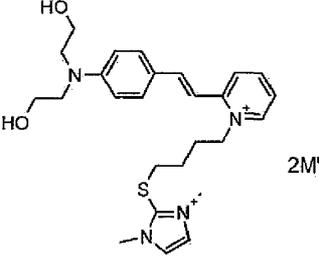
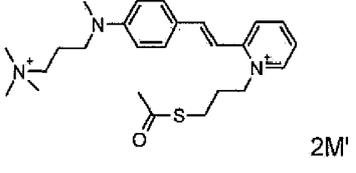
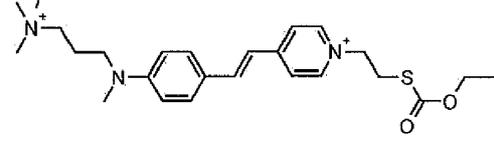
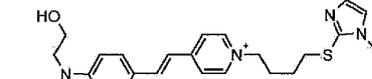
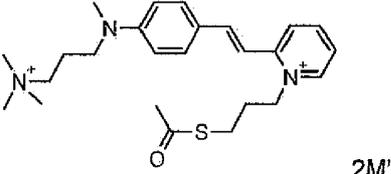
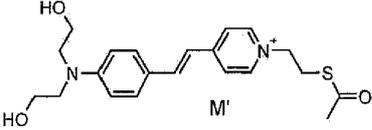
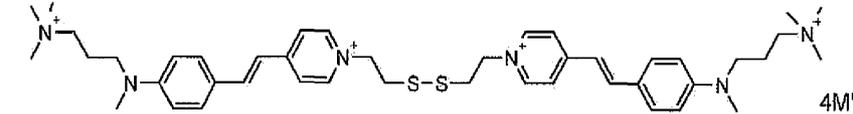
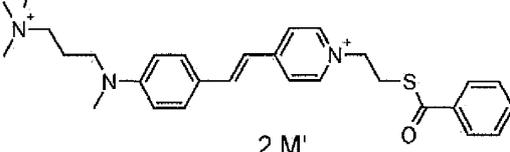
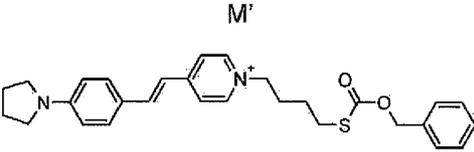
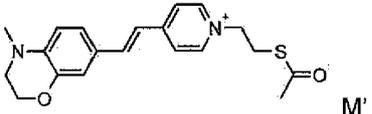
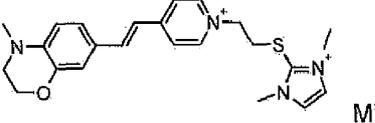
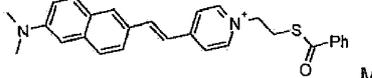
	<p>68</p>
	<p>69</p>
	<p>70</p>
	
<p>71</p>	<p>72</p>
	

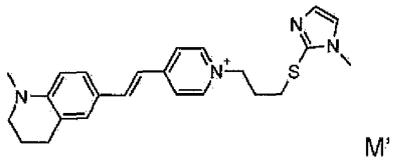
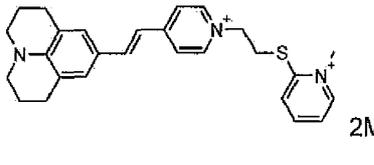
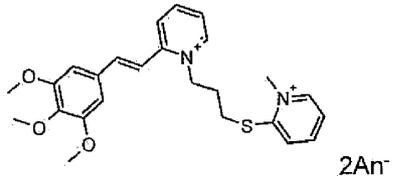
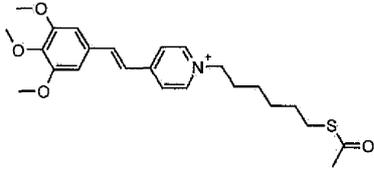
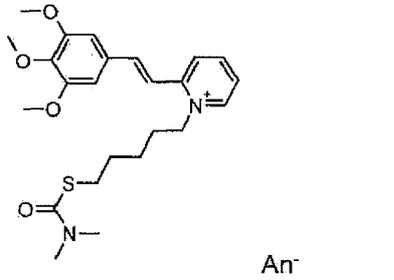
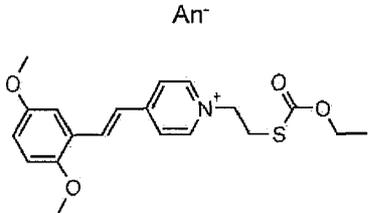
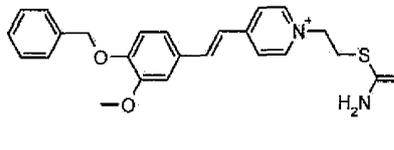
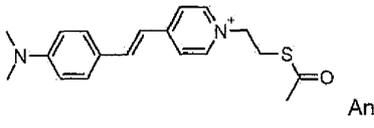
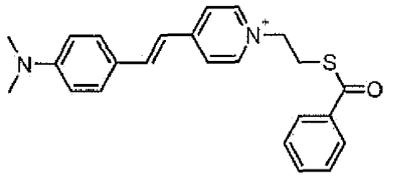
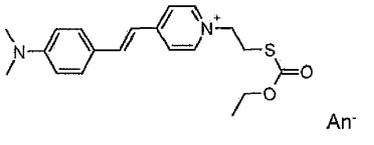
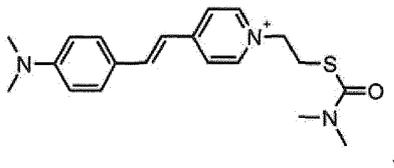
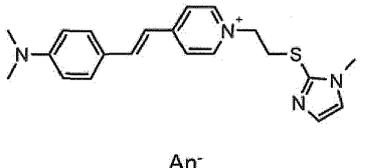
<p>73</p> 	<p>74</p> 
<p>75</p> 	<p>76</p> <p>77</p>
<p>Me⁺ representa un metal alcalino o un metal alcalino térreo, o un metilo</p>	
	<p>78</p>
	<p>79</p>

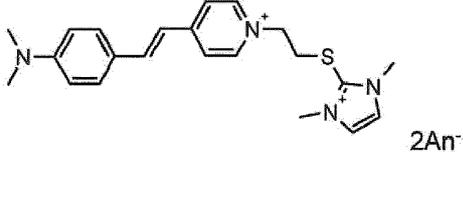
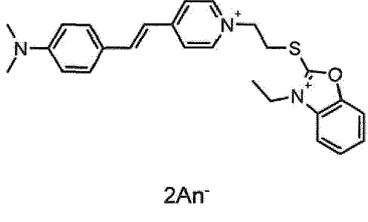
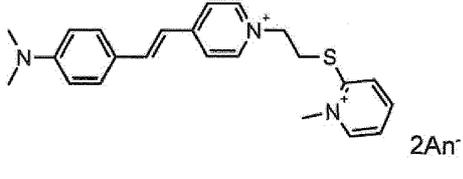
<p>Chemical structure 80: A symmetrical molecule consisting of two 2-(2-hydroxyethyl)amino-5-((E)-4-(2-(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)but-3-en-1-yl)pyridinium cations. These cations are linked via a bis-sulfide bridge. The bridge consists of a central S-S bond connected to two propyl chains, each ending in a carbonyl group attached to a tertiary amine. Anions (An⁻) are shown near the pyridinium rings.</p>	<p>80</p>
<p>Chemical structure 81: A symmetrical molecule consisting of two 2-(2-(acetate)amino)-5-((E)-4-(2-(2-(acetate)amino)phenyl)but-3-en-1-yl)pyridinium cations. These cations are linked via a bis-sulfide bridge. The bridge consists of a central S-S bond connected to two propyl chains, each ending in a secondary amide group. Anions (O⁻) are shown near the pyridinium rings.</p>	<p>81</p>

 <p>82</p>	<p>82</p>
 <p>83</p>	 <p>84</p>
 <p>85</p>	<p>85</p>
 <p>86</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>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>4M'</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 style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">2M</p>
<p>109</p>	<p>110</p>
 <p style="text-align: right;">2An⁻</p>	 <p style="text-align: right;">An⁻</p>
<p>111</p>	<p>112</p>
 <p style="text-align: right;">An⁻</p>	 <p style="text-align: right;">An⁻</p>
<p>113</p>	<p>114</p>
 <p style="text-align: right;">An⁻</p>	 <p style="text-align: right;">An</p>
<p>115</p>	<p>116</p>
 <p style="text-align: right;">An</p>	 <p style="text-align: right;">An⁻</p>
<p>117</p>	<p>118</p>
 <p style="text-align: right;">An⁻</p>	 <p style="text-align: right;">An⁻</p>
<p>119</p>	<p>120</p>

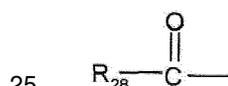
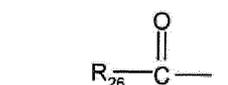
 <p style="text-align: right;">2An⁻</p>	 <p style="text-align: right;">2An⁻</p>
<p>121</p>	<p>122</p>
 <p style="text-align: right;">2An⁻</p>	<p>123</p>
<p>en donde An⁻ y M', que pueden ser idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, representan contraiones aniónicos; en particular, el contraión aniónico se selecciona entre iones de haluro como cloruro, alquilsulfatos, tales como metilsulfato, mesilato y ½ SO₄²⁻; preferiblemente los tintes 44, 49, 49a y 55.</p>	

5 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde *ii*) el o los alcoholes grasos son no etoxilados, como aquellos de la estructura **R-OH**, en donde **R** indica un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado que comprende entre 8 y 40 y preferiblemente entre 8 y 30 átomos de carbono; **R** puede estar sustituido con uno o más grupos hidroxilo y preferiblemente con uno o dos grupos hidroxilo.

10 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde *ii*) el alcohol o los alcoholes grasos son no etoxilados y se seleccionan entre alcohol laurílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol behenílico, alcohol linoleílico, alcohol undecilenílico, alcohol palmitoleílico, alcohol araquidonílico, alcohol erucílico y alcohol miristílico, y mezclas de estos, preferiblemente alcohol estearílico y alcohol cetílico, y mezclas de estos, como alcohol cetilestearílico, especialmente 50/50.

15 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde *ii*) el alcohol o los alcoholes grasos se seleccionan entre alcohol laurílico que contiene 2 OE, alcohol laurílico que contiene 3 OE, alcohol decílico que contiene 3 OE, alcohol decílico que contiene 5 OE, alcohol estearílico que contiene 2 OE, alcohol estearílico que contiene 3 OE, alcohol estearílico que contiene 4 OE, alcohol estearílico que contiene 5 OE, alcohol cetílico que contiene 2 OE, alcohol cetílico que contiene 3 OE, alcohol cetílico que contiene 4 OE y alcohol cetílico que contiene 5 OE, y mezclas de estos tales como alcohol cetearílico que contiene 3 OE, alcohol cetearílico que contiene 4 OE y alcohol cetearílico que contiene 5 OE.

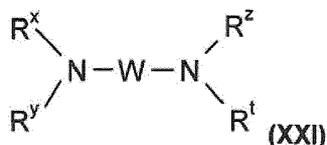
20 15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde *iii*) el tensioactivo(s) catiónico se selecciona entre una o más sales de amonio cuaternario de fórmula **(XVII)** seleccionadas entre sales de dialquil dimetil amonio, sales de alquiltrimetilamonio en donde el grupo alquilo (C₁₂-C₂₂), sales de beheniltrimetilamonio, sales de diestearildimetilamonio, sales de cetiltrimetilamonio, sales de bencildimetilestearilamonio; sales de diesteariletilhidroxietilmetilamonio, sales de dipalmitoiletilhidroxietilmetilamonio; sales de diesteariletilhidroxietilmetilamonio, sales de palmitilamidopropiltrimetilamonio; y sales de estearamidopropildimetil(miristil acetato)amonio.



16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde *iii*) el tensioactivo(s) catiónico se selecciona entre sales de cetiltrimetilamonio, beheniltrimetilamonio y dipalmitoiletilhidroxietilmetilamonio, y sus mezclas, y más particularmente cloruro de beheniltrimetilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio y metosulfato de dipalmitoiletilhidroxietilmetilamonio, y sus mezclas.

30 17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde *iv*) los agentes alcalinos se seleccionan entre amoníaco acuoso, carbonatos o bicarbonatos de metal alcalino como carbonatos de sodio o

potasio y bicarbonatos de sodio o potasio, hidróxidos de sodio o potasio, o mezclas de estos, alcanolaminas, etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, aminoácidos y los compuestos de la fórmula (XXI) que sigue:



en cuya fórmula (XXI):

- 5 • **W** es un radical alquileo C₁-C₆ divalente opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₆ y/u opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos tales como oxígeno o NR^u;
- **R^x**, **R^y**, **R^z**, **R^t** y **R^u**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆ o aminoalquilo C₁-C₆;
- preferiblemente, el agente(s) alcalino se selecciona entre alcanolaminas tales como monoetanolamina.
- 10 18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde **v)** los agentes reductores se seleccionan entre tioles tales como ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, ácido 2,3-dimercaptosuccínico, cisteína, N-glicil-L-cisteína, L-cisteinilglicina y también sus ésteres y sales, de tioglicerol, cisteamina y acilo C₁-C₄ y sus derivados, N-mesilcisteamina, N-acetilcisteína, N-mercaptoalquilamidas de azúcares tales como N-(mercapto-2-etil) gluconamida, panteteína, N-(mercaptoalquil)-ω-hidroxialquilamidas, N-
- 15 mono- o N,N-dialquilmercapto-4-butiramidas, aminomeraptoalquil amidas, ácidos N-(mercaptoalquil)succinámicos y N-(mercaptoalquil)succinimidas, alquilamino meraptoalquil amidas, la mezcla azeotrópica de 2-hidroxipropil tioglicolato y de (2-hidroxil-1-metil)etil tioglicolato, meraptoalquilamino amidas y N-mercaptoalquilalcanodiamidas, y preferiblemente entre ácido tioglicólico y cisteína, o sales de estos.
- 20 19. Procedimiento para teñir fibras de queratina, especialmente fibras de queratina oscuras, que comprende la etapa de aplicar a las fibras de queratina:
- i)** por lo menos un tinte directo que porta una función disulfuro, tiol o tiol protegido como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
- ii)** por lo menos un alcohol graso como se define en la reivindicación 1 o 12 a 14;
- iii)** por lo menos un tensioactivo catiónico como se define en la reivindicación 1, 15 o 16;
- 25 **iv)** por lo menos un agente alcalino como se define en la reivindicación 1 o 17; y
- v)** por lo menos un agente reductor como se define en la reivindicación 1 o 18;
- vi)** opcionalmente por lo menos un agente oxidante químico; y
- vii)** opcionalmente un polímero espesante orgánico como se definió previamente;
- en donde los ingredientes **i)** a **vii)** posiblemente se aplican o bien juntos a dichas fibras o por separado.
- 30 20. Procedimiento según la reivindicación precedente, que aplica a dichas fibras una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
21. Procedimiento según la reivindicación 20, que aplica a las fibras de queratina una composición reductora que comprende los ingredientes **iv)**, **v)** y opcionalmente **ii)** como se define en las reivindicaciones 1, 12 a 15, 18 o 19, seguido de la aplicación de una composición de tinte que comprende los ingredientes **i)**, **ii)** y **iii)** como se define en
- 35 una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.