

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 856 087**

51 Int. Cl.:

A61K 8/41 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

C09B 55/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2017** **PCT/EP2017/082985**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018** **WO18109153**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2017** **E 17835628 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2020** **EP 3554466**

54 Título: **Tintes directos de azometina disimétrica y proceso para su preparación, composición cosmética que comprende al menos uno de dichos tintes y uso de los mismos**

30 Prioridad:

16.12.2016 FR 1662654

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SABELLE, STÉPHANE;
BLAIS, STÉPHANE y
FADLI, AZIZ

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 856 087 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

Tintes directos de azometina disimétrica y proceso para su preparación, composición cosmética que comprende al menos uno de dichos tintes y uso de los mismos

5 La presente invención se refiere a un proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, en una o más etapas, que comprende la aplicación a dichas fibras de queratina de una composición que comprende uno o más compuestos de fórmula (I) y/o las formas leuco de los mismos de fórmula (II), y también al uso de uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II) para teñir fibras de queratina, y a un dispositivo para ello.

10 Es una práctica conocida el teñido de fibras de queratina, y en particular del cabello, con composiciones cosméticas que contienen uno o más tintes directos, de acuerdo con un proceso de "teñido directo".

15 El proceso utilizado convencionalmente en el teñido directo consiste en aplicar a las fibras de queratina uno o más tintes directos, o moléculas colorantes, que tienen afinidad por dichas fibras, dejándolas reposar sobre las fibras y después enjuagando las fibras. Los tintes directos utilizados hasta ahora son generalmente tintes de nitrobenzeno, tintes de antraquinona, tintes de nitropiridina, tintes de tipo azo, xanteno, acridina o azina o tintes a base de triarilmetano.

Sin embargo, las coloraciones que resultan de ellos son temporales o semipermanentes, ya que la naturaleza de las interacciones que unen los tintes directos a la fibra de queratina y su desorción desde la superficie y/o el núcleo de la fibra son responsables de su débil poder de tinción y de su escasa resistencia frente al lavado, las inclemencias meteorológicas o la transpiración.

20 Estos tintes también tienen el inconveniente de que carecen de estabilidad frente a la luz, debido a la escasa resistencia del cromóforo al ataque fotoquímico, que tiene tendencia a decolorar con el tiempo la coloración de las fibras de queratina.

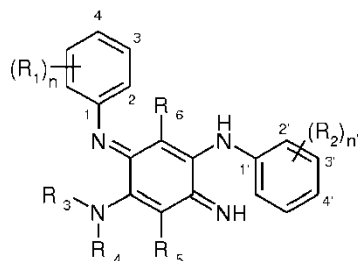
25 Además, aunque actualmente se dispone de una amplia gama de colores, generalmente es necesario combinar tres tintes de colores complementarios - principio tricromático - con el fin de obtener un tono castaño natural, castaño oscuro, marrón o negro (véanse, por ejemplo, los documentos WO 95/15144 y WO 95/01772). Sin embargo, esta combinación tripartita no muestra una buena persistencia frente a lavados repetidos con champú. Generalmente, o incluso sistemáticamente, induce un cambio de color antiestético, que el consumidor encuentra disuasorio.

Los documentos FR 2968947 A1, FR 2983856 A1 y FR 2983855 A1 divulgan tintes de azometina y su uso para teñir el cabello.

30 Por lo tanto, existe una necesidad real de tintes directos que puedan teñir las fibras de queratina de manera cromática intensa con una buena acumulación de color, que sean estables a la luz y/o capaces de proporcionar coloraciones que sean resistentes a los diversos factores de ataque a los que pueden estar sometidas las fibras, tales como las inclemencias meteorológicas, el lavado y la transpiración.

35 Un objetivo particular de la presente invención es también poder teñir eficazmente fibras de queratina claras de color castaño, castaño oscuro, marrón o marrón con reflejos e incluso negro, con un solo tipo de tinte de fórmula (I) o (II) como se define a continuación.

Estos objetivos se consiguen con la presente invención, uno de cuyos objetos son especialmente tintes directos de azometina de fórmula (I) que se indican a continuación, sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos, formas tautoméricas, isómeros ópticos o isómeros geométricos de los mismos y/o solvatos de los mismos:



(I)

en los que en la fórmula (I):

n y n', que pueden ser iguales o diferentes, representan un número entero igual a 0, 1, 2, 3, 4 o 5; preferiblemente, n y n' representan 0 o 1;

R₁ y **R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

- un átomo de halógeno;
 - un radical sulfónico -SO₃H o radical sulfonato -SO₃⁻;
 - un radical carboxilo -CO₂H, un radical carboxilato -COO⁻;
- 5 • un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄ e hidroxialquilo C₁-C₄;
- un heterociclo no catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 6 miembros, sustituido con:
- un radical amonio -N⁺RR'R", An⁻ representando R, R' y R", que pueden ser iguales o diferentes, un grupo alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tal como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxietilo, y/o
- 10 • un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄ e hidroxialquilo C₁-C₄;
- un radical amonio -N⁺RR'R", An⁻, con R, R' y R" como se han definido previamente, y preferiblemente R, R' y R", que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;
- amino;
- 15 • hidroxilo o tiol;
- un radical -W-R₇, en el que:
- W representa:
- un átomo de oxígeno o azufre,
- un grupo divalente -N(R₈)- o
- 20 • una cadena a base de hidrocarburo divalente, lineal o ramificada, saturada o insaturada, preferiblemente saturada, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, estando dicha cadena a base de hidrocarburo:
- opcionalmente sustituida con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, iv) heterociclos catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos,
- 25 preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tal como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, v) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y b) heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales
- 30 iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tal como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;
- y/u
- opcionalmente interrumpida, opcionalmente comenzando y/u opcionalmente terminando con uno o más heteroátomos o grupos divalentes, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre:
- 35 -O-, -S-, -N(R₁₀)-, -S(O)-, -S(O)₂- y -C(X)- representando X un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR₁₀ y representando R₁₀ un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), y
- combinaciones de los mismos;
- preferiblemente opcionalmente interrumpida, opcionalmente comenzando y/u opcionalmente terminando con: -O-, -N(R₁₀)-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O- o -N(H)-C(NH)-NH-;
- 40 • R₇ y R₈, que pueden ser iguales o diferentes, representan:
- un átomo de hidrógeno,
- un grupo alquilo C₁-C₁₄, en particular C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, lineal o ramificado, estando dicho grupo alquilo:

opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, tales como -O-, -S-, -N(R₈)-, -S(O)-, -S(O)₂- y -C(X)- con X como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos; y/u

opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R'' con R, R' y R'' como se han definido previamente, iv) heterociclos catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tal como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, v) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R'' con R, R' y R'' como se han definido previamente, y b) heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tal como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;

• representando **R₃** y **R₄**, que pueden ser iguales o diferentes:

un átomo de hidrógeno,

un radical alquilo (C₁-C₆) opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos entre i) hidroxilo, ii) alcoxi (C₁-C₄), iii) amino, iv) alquilamino (C₁-C₆) y v) dialquilamino (C₁-C₆);

- representando **R₅** y **R₆**, que pueden ser iguales o diferentes, un átomo o grupo elegido entre:

un átomo de hidrógeno,

un átomo de halógeno,

un radical alquilo C₁-C₆,

un radical alquilo (C₁-C₆) sustituido con uno o más radicales elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) amino -NH₂, iii) alquilamino (C₁-C₆), y iv) dialquilamino (C₁-C₆),

un radical alcoxi (C₁-C₆), y

un radical alcoxi (C₁-C₆) sustituido con uno o más radicales elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) amino, iii) alquilamino (C₁-C₅), y iv) dialquilamino (C₁-C₆),

entendiéndose que:

el compuesto de fórmula **(I)** es disimétrico,

la suma de **n** + **n'** es mayor de, o igual a, 1,

cuando el compuesto de fórmula **(I)** o **(II)** es catiónico, opcionalmente comprende uno o más aniones **An⁻** y opcionalmente uno o más cationes **M⁺** para asegurar la neutralidad eléctrica de la molécula;

con:

representando **An⁻** un anión, preferiblemente elegido entre iones bromuro, cloruro, metilsulfato y toluenosulfonato o una mezcla de estos iones;

representando **M⁺** un catión, preferiblemente elegido entre sodio, potasio, magnesio, calcio y amonio.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de uno o más tintes directos de azometina de fórmula **(I)**, como se ha definido previamente, y/o de las formas leuco de los mismos **(II)** como se define a continuación, opcionalmente en presencia de uno o más agentes químicos oxidantes, para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello.

La presente invención también se refiere a una composición cosmética para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, que comprende uno o más tintes directos de azometina de fórmula **(I)** como se ha definido previamente y/o de las formas leuco de los mismos **(II)** como se define a continuación.

En particular, la invención también se refiere al uso de dicha composición cosmética para teñir fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello.

La invención también se refiere a un proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, en el que la composición cosmética como se ha definido previamente se aplica a dichas fibras, estando seguida opcionalmente dicha aplicación de enjuagado con agua y/o lavado, estando seguido

dicho proceso de teñido de forma natural o usando un aparato de calentamiento tal como una campana de secado o un secador de pelo o un cepillo caliente.

La invención se refiere más particularmente a un proceso para teñir y aclarar fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, en el que se aplican a dichas fibras (i) dicha composición cosmética, exenta de agente oxidante, y (ii) una composición cosmética que comprende uno o más agentes químicos oxidantes; aplicándose las composiciones (i) y (ii) a dichas fibras de queratina secuencial o simultáneamente durante un periodo de tiempo que es suficiente para obtener el aclarado deseado, después de lo cual las fibras se enjuagan, opcionalmente se lavan con champú y se enjuagan de nuevo, y las fibras resultantes se secan o se dejan secar.

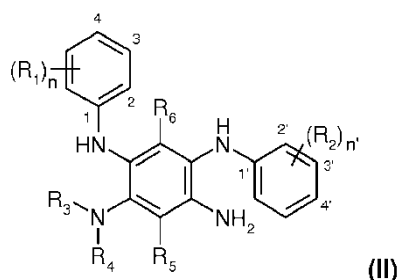
Por lo tanto, los tintes directos de azometina de fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden dar coloraciones que son resistentes a los diversos factores de ataque a los que pueden estar sometidas las fibras de queratina, tales como las inclemencias meteorológicas, la luz, el lavado y la transpiración.

Además, los tintes directos de acuerdo con la invención pueden teñir satisfactoriamente fibras de queratina, produciendo especialmente coloraciones potentes, cromáticas y escasamente selectivas, y/o coloraciones con buena acumulación de color.

Los tintes directos de acuerdo con la invención también tienen la ventaja de ser estables a la luz y pueden usarse en presencia de un agente oxidante, que facilita su uso en composiciones cosméticas de teñido directo aclarantes a base de agentes oxidantes.

En otras palabras, los tintes directos de acuerdo con la presente invención conducen a coloraciones persistentes y son compatibles con composiciones cosméticas destinadas a aclarar fibras de queratina.

La invención se refiere a compuestos incoloros o débilmente coloreados de tipo leuco de fórmula (II) mostrada a continuación, que corresponden a la forma reducida de los tintes directos de azometina de acuerdo con la invención de fórmula (I), sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos, formas tautoméricas, isómeros ópticos o isómeros geométricos de los mismos y/o solvatos de los mismos:



en los que en la fórmula (II) **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R₅**, **R₆**, **n** y **n'** tienen los mismos significados que se han indicado previamente en la fórmula (I) y los compuestos de fórmula (II) son disimétricos.

Los objetos de la invención incluyen compuestos *per se* de fórmula (II) y composiciones cosméticas que los comprenden como se define en las reivindicaciones 15 y 16.

Los compuestos de tipo leuco conducen, en presencia de uno o más agentes químicos oxidantes o tras la exposición al oxígeno atmosférico, a tintes directos de azometina de fórmula (I).

Es una práctica conocida el uso de tintes directos de azometina para teñir fibras de queratina, pero estos tintes no siempre son satisfactorios en términos de la propiedad de teñido.

Los nuevos tintes directos de azometina de fórmula (I) o los precursores de teñido directo (II) tienen la característica de ser disimétricos y tienen la ventaja de producir colores potentes y escasamente cromáticos. Además, es posible obtener colores naturales, especialmente colores marrón intenso, marrón oscuro, negro o incluso verde, sobre fibras de queratina blancas usando un solo tinte directo de azometina de fórmula (I) o un solo precursor de teñido directo (II), sin tener que utilizar necesariamente una mezcla de varios tintes directos, o una mezcla de varios precursores de teñido directo, de colores complementarios (principio tricromático: véanse, por ejemplo, los documentos WO 95/15144 y WO 95/01772). La mezcla de tintes directos tiene el inconveniente de no ser estable frente a la luz o al lavado, por lo que con mucha frecuencia se observa como resultado un cambio de color antiestético. Ahora bien, los tintes de la invención presentan una buena estabilidad frente a agentes externos y también en un medio oxidante.

Por lo tanto, la invención también se refiere al uso de uno o más compuestos de tipo leuco de fórmula (II) como precursores de los tintes directos de fórmula (I).

En particular, la invención se refiere al uso de uno o más compuestos de tipo leuco de fórmula (II) opcionalmente en presencia de uno o más agentes químicos oxidantes, para teñir fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello.

5 Por lo tanto, los compuestos de tipo leuco de fórmula (II) usados en condiciones de oxidación tienen la ventaja de proporcionar coloraciones que son resistentes a los diversos factores de ataque a los que pueden estar sometidas las fibras de queratina, tales como las inclemencias meteorológicas, el lavado, la luz o la transpiración.

Además, el proceso de teñido que usa compuestos incoloros o débilmente coloreados de fórmula (II) seguido de una etapa de revelado del color en presencia de un agente químico oxidante permite producir un teñido "limpio", es decir, un teñido que produce muy poco o ningún manchado del vestuario o la ropa de peluquería, tal como las toallas usadas durante dicho proceso.

La invención también se refiere a un dispositivo o kit de múltiples compartimentos que contiene un primer compartimento que comprende uno o más compuestos de fórmula (I) o de tipo leuco de fórmula (II) como se ha definido previamente, y un segundo compartimento que comprende uno o más agentes oxidantes.

15 Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención surgirán incluso más claramente al leer la descripción y los ejemplos que siguen.

Para los propósitos de la invención, a menos que se indique lo contrario:

El término "disimétrico" significa que los compuestos de fórmula (I) o (II) tienen la característica de que, para un

mismo compuesto, la unidad  no puede ser igual a la unidad .

El término "anión o *contraión aniónico*" significa un anión o un grupo aniónico orgánico o inorgánico cosméticamente aceptable derivado de una sal de ácido orgánico o mineral asociado con la carga catiónica del tinte; más particularmente, el anión se elige entre: i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) alquilsulfonatos, incluyendo alquilsulfonatos C₁-C₆: Alq-S(O)₂O⁻ tales como metilsulfonato o mesilato y etilsulfonato; iii) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻ tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; iv) citrato; v) succinato; vi) tartrato; vii) lactato; viii) alquilsulfatos: Alq-O-S(O)O⁻ tales como metilsulfato y etilsulfato; ix) arilsulfatos: Ar-O-S(O)O⁻ tales como bencenosulfato y toluenosulfato; x) alcoxisulfatos: Alq-O-S(O)₂O tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xi) ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O, xii) fosfatos O=P(OH)₂O⁻, O=P(O⁻)₂-OH O=P(O⁻)₃, HO-[P(O)(O⁻)]_w-P(O)(O⁻)₂ siendo w un número entero; xiii) acetato; xiv) triflato; xv) boratos tales como tetrafluoroborato, xvi) disulfato S(O)₂O₂⁻; xvii) carbonato; y xviii) hidrogenocarbonato;

más particularmente, los aniones cosméticamente aceptables se eligen en particular entre haluros tales como cloruro, metosulfatos; alquilsulfonatos: Alq-S(O)₂O tales como metilsulfonato o mesilato y etilsulfonato; arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; citrato; succinato; tartrato; lactato; alquilsulfatos: Alq-O-S(O)O⁻ tales como metilsulfato; arilsulfatos tales como bencenosulfato y toluenosulfato; fosfato; acetato; triflato; boratos tales como tetrafluoroborato; carbonato; e hidrogenocarbonato.

35 Como el anión, derivado de la sal de ácido orgánico o mineral, asegura la neutralidad eléctrica de la molécula, 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, si no, puede servir para la neutralidad eléctrica de varias moléculas; por ejemplo, un tinte de fórmula (I) o (II) que contiene dos grupos catiónicos puede contener dos contraiones aniónicos "cargados individualmente" o un contraión aniónico "doblemente cargado" tal como S(O)₂O₂⁻ u O=P(O⁻)₂-OH; y

40 cuando los compuestos de fórmulas (I) y (II) portan uno o más grupos sulfonato SO₃⁻M⁺, se entiende que los compuestos de fórmulas (I) y (II) pueden respetar la neutralidad eléctrica al no comprender ni M⁺ ni An⁻, estando el grupo o grupos sulfonato "electro-compensados" por la presencia de una cantidad correspondiente de carga catiónica mediante el radical o radicales de amonio y el heterociclo o heterociclos catiónicos;

A modo de ejemplo: cuando solo R₁ (o, respectivamente, R₂) de los compuestos de fórmulas (I) y (II) porta una carga catiónica y cuando ninguno de los sustituyentes porta un radical SO₃⁻ o CO₂⁻, entonces los compuestos de fórmula (I) o (II) comprenden un anión An⁻ de tal forma que el compuesto correspondiente de fórmula (I) o (II) es globalmente neutro (neutralidad eléctrica).

50 Cuando R₁ y R₂ de los compuestos de fórmulas (I) y (II) portan una carga catiónica y cuando ninguno de los sustituyentes porta un radical SO₃⁻ o CO₂⁻, entonces los compuestos de fórmula (I) comprenden dos aniones An⁻ cargados individualmente tales como dos aniones cloruro o un anión doblemente cargado tal como un sulfato, de tal forma que el compuesto correspondiente de fórmula (I) es globalmente neutro; cuando solo R₁ (o, respectivamente, R₂) porta una carga catiónica y cuando solo uno de los sustituyentes porta un radical SO₃⁻ o CO₂⁻, entonces los compuestos de fórmula (I) no comprenden ningún anión An⁻ de tal forma que el compuesto correspondiente de fórmula (I) es globalmente neutro.

- La expresión "*catión o contraión catiónico*" significa un catión o grupo catiónico orgánico o inorgánico, cosméticamente aceptable, derivado de una sal de base orgánica o mineral asociado con la carga aniónica del tinte; más particularmente, el contraión catiónico se elige entre i) metales alcalinos tales como Na^+ y K^+ , ii) metales alcalinotérreos tales como Ca^{++} y Mg^{++} , y iii) amonios tales como $\text{R}_a\text{R}_b\text{R}_c\text{R}_d\text{N}^+$, representando R_a , R_b , R_c y R_d , que pueden ser iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo o alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$).
- El término "*alquilo*" significa un radical a base de hidrocarburo, preferiblemente $\text{C}_1\text{-C}_6$, saturado, lineal o ramificado;
- El término "*hidroxialquilo*" significa un grupo alquilo como se ha definido previamente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, preferiblemente un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) sustituido con un grupo hidroxilo, tal como hidroxietilo;
- El término "*(hidroxi)alquilo*" significa un grupo alquilo o hidroxialquilo como se ha definido previamente;
- El término "*alcoxi*" significa un grupo $-\text{O}$ -alquilo con alquilo como se ha definido previamente; en particular, alcoxi representa un grupo metoxi o etoxi;
- La expresión "*heterociclo catiónico*" significa un heterociclo monocíclico o bicíclico, preferiblemente monocíclico, de 5 a 10 miembros, preferiblemente de 5 a 8 miembros, de los que al menos un miembro es un heteroátomo que porta una carga catiónica tal como N^+ , siendo dicho heterociclo saturado o insaturado, aromático o no aromático, y comprendiendo posiblemente además al menos un heteroátomo, elegido entre átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre;
- Los heterociclos catiónicos aromáticos (también conocidos como heteroarilos catiónicos) se eligen preferiblemente entre imidazolios, piridinios, pirimidinios, benzoimidazolios, benzotiazolios, oxazolios, benzotriazolios, pirazolios, tiazolios, triazolios y benzoxazolios;
- Los heterociclos catiónicos no aromáticos son, en particular, heterociclos catiónicos saturados y, preferiblemente, se eligen entre piperazinios, pirrolidinios, morfolinios y piperidinios;
- estando cada uno de dichos heterociclos catiónicos de 5 a 10 miembros, aromáticos o no aromáticos, posiblemente sustituidos con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$);
- La expresión "*heterociclo no catiónico*" significa un heterociclo no cargado, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, preferiblemente de 5 a 6 miembros, que contiene al menos un heteroátomo elegido entre átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, preferiblemente que contiene al menos un átomo de nitrógeno, y opcionalmente sustituido con:
- un heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros como se ha descrito anteriormente, preferiblemente elegido entre i) imidazolio, ii) piridinio, iii) piperazinio, iv) pirrolidinio, v) morfolinio, vi) pirimidinio, vii) tiazolio, viii) benzoimidazolio, ix) benzotiazolio, x) oxazolio, benzotriazolio, xi) pirazolio, xii) triazolio, xiii) benzoxazolio, xiv) piperidinio; estando dicho heterociclo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$); y/o
- un radical tri(hidroxi)alquilamonio $\text{C}_1\text{-C}_4$, por ejemplo, trimetilamonio, trietilamonio, dimetiletilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietilpropilamonio, 2-hidroxietildietilamonio, 3-dihidroxietilmetilamonio, β -trihidroxietilamonio, dimetilhidroxietilamonio, 2-hidroxietildimetilamonio o 2-hidroxietilmetiletilamonio.
- los radicales "*arilo*" o "*heteroarilo*" o "*heterocíclico*" pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente portado por un átomo de carbono, elegido entre:
- un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos entre los siguientes radicales: hidroxilo, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$, (poli)hidroxialcoxi $\text{C}_2\text{-C}_4$, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ iguales o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo o los dos radicales formando posiblemente, 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 comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno;
- un átomo de halógeno;
- un grupo hidroxilo;
- un radical alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$;
- un radical (poli)hidroxialcoxi $\text{C}_2\text{-C}_4$;
- un radical amino;
- un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ iguales o diferentes, que portan opcionalmente al menos:

- i) un grupo hidroxilo,
- ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, formando posiblemente dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, de 5 a 7 miembros, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno,
- 5 iii) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', An⁻ para el que R', R'' y R''', que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ y An⁻ es como se ha definido previamente;
- iv) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros, opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo;
- 10 un radical acilamino (-NR-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂;
- un radical carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
- 15 un radical alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
- 20 un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o sin sustituir);
- un grupo ciano;
- un grupo nitro o nitroso;
- un grupo polihaloalquilo, preferentemente trifluorometilo;
- 25 la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituida con al menos un sustituyente elegido entre siguientes grupos:
- hidroxilo;
- alcoxi C₁-C₄ o (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
- alquilo C₁-C₄;
- 30 alquilcarbonilamino (R-C(O)-N(R')-) en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al 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 iguales o diferentes, que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno;
- 35 alquilcarboniloxi (R-C(O)-O-) en el que el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁-C₄ iguales o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno;
- 40 alcocicarbonilo (R-G-C(O)-) en el que el radical R es un radical alcoxi C₁-C₄, G es un átomo de oxígeno o un grupo amino opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dicho radical alquilo con el átomo de nitrógeno al que está unido un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno;
- 45 un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', An⁻ para el que R', R'' y R''', que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo (hidroxi)alquilo C₁-C₄ y An⁻ es como se ha definido previamente;
- un radical cíclico o heterocíclico, o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, también puede estar sustituido con uno o más grupos oxo.

I. Tintes directos de azometina

Preferiblemente, el tinte o tintes directos de azometina de fórmula (I) usados de acuerdo con el proceso de la invención son tales que, tomados juntos o por separado:

R₁ y **R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

un radical sulfónico -SO₃H o radical sulfonato -SO₃⁻;

5 un radical -W'-R'₇, en el que:

◦ W' representa un átomo de oxígeno o azufre o un grupo divalente -N(R'₈)-;

◦ R'₇ y R'₈, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente saturado, que comprende de 1 a 8 átomos de carbono, estando dicha cadena a base de hidrocarburo:

10 ➤ opcionalmente sustituida con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, iv) heterociclos catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolios, (alquil)(C₁-C₄)piperazínios, (alquil)(C₁-C₄)pirrolidínios, 15 (alquil)(C₁-C₄)piperidínios, morfolínios, v) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y b) heterociclo catiónico, aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre alquilo C₁-C₄; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un (alquil)(C₁-C₄)imidazolio; y/u

20 ➤ opcionalmente interrumpida con uno o más heteroátomos o grupos divalentes, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre:

-O-, -N(R₁₀)- y -C(O)-, con R₁₀ como se ha definido previamente, y

combinaciones de los mismos;

25 preferiblemente comenzando y/o terminando y/u opcionalmente interrumpida con: -O-, -N(R₁₀)-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O- o -N(H)-C(NH)-NH-;

◦ R'₇ y R'₈, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

▪ un átomo de hidrógeno,

▪ un grupo alquilo C₁-C₁₄, en particular C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, lineal o ramificado, estando dicho grupo alquilo:

30 - opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, tales como -O-, -S-, -N(R₁₀)-, -S(O)-, -S(O)₂- y -C(X)- con X y R₁₀ como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos; y/u

35 • opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, iv) heterociclos catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, v) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y b) heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, 40 opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;

n y **n'** representan un número entero igual a 0 o 1;

45 **R₃** y **R₄**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C₁-C₆) o un radical alquilo (C₁-C₆) sustituido con uno o más radicales elegidos entre hidroxilo y/o alcoxi C₁-C₄; preferentemente **R₃** y **R₄** representan un átomo de hidrógeno;

R₅ y **R₆** representan un átomo de hidrógeno;

50 **An⁻** es un contraión aniónico como se ha definido previamente, preferiblemente elegido entre iones bromuro, cloruro, metilsulfato y toluenosulfonato o una mezcla de estos iones; más preferentemente, **An⁻** es un haluro y aún más preferentemente un cloruro.

Más particularmente, el tinte o tintes directos de azometina de fórmula (I) usados de acuerdo con el proceso de la invención son tales que **R₁** y **R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo -W-R₇, en el que:

◦ W representa un átomo de oxígeno o un grupo divalente -N(R₈)-;

◦ R₇ y R₈ representan:

- 5 ▪ un átomo de hidrógeno,
 ▪ un grupo alquilo C₁-C₈;

10 ➤ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre -O-, -S-, -N(R₁₀)- con R₁₀ como se ha definido previamente, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)- representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R₁₀ con R₁₀ como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos preferiblemente elegidas entre: -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH-; y/u

15 ➤ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino, iv) mono- y/o dialquilamino C₁-C₄, v) amonios -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se han definido previamente, vi) heteroarilos o heterociclos de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo o heterociclo catiónico de 5 o 6 miembros, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como imidazolios, piperazínios, pirrolidinios, morfolinios y piperidinios, y vii) heteroarilos o heterociclos no catiónicos, de 5 o 6 miembros, opcionalmente sustituidos con un radical elegido entre amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y heteroarilos catiónicos de 5 a 10 miembros, tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;

20 De acuerdo con una realización particular de la invención, **R₁** y **R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo -W-R₇, en el que W representa un átomo de oxígeno o un grupo divalente -N(R₈)-, y R₇ y R₈, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

un átomo de hidrógeno,

un grupo alquilo (C₁-C₈):

25 ◦ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre -O-, -S-, -N(H)-, -N(R₁₀)- con R₁₀ como se ha definido previamente, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)- representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R₁₀ con R₁₀ como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos preferiblemente elegidas entre: -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH-; y/u

30 ◦ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre:

▪ radicales hidroxilo;

▪ heterociclos catiónicos, de 5 a 10 miembros, aromáticos o no aromáticos, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heterociclo catiónico, de 5 o 6 miembros, aromático o no aromático, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como imidazolios, piperazínios, pirrolidinios, morfolinios y piperidinios;

35 ▪ amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente;

40 ▪ heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre amonio radicales -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y/o con un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido, preferiblemente un heterociclo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como un imidazolio, un piperazínio, un pirrolidinio, un morfolinio y un piperidinio.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el tinte o tintes directos de azometina de fórmula (I) usados de acuerdo con el proceso de la invención son tales que **R₁** y **R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

un radical -OR₇;

45 un radical -SR₇;

un radical -NR₇R₈;

un radical alquilo C₁-C₁₄, en particular C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, lineal o ramificado, estando dicho radical alquilo:

- 5 ◦ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre -O-, -S-, -N(H)-, -N(R₁₀)- con R₁₀ como se ha definido previamente, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)- representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R₁₀ con R₁₀ como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos preferiblemente elegidas entre: -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH-; y/u
- 10 ◦ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino -NH₂, iv) mono- y/o dialquilamino C₁-C₆, v) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y vi) heterociclos catiónicos, de 5 a 10 miembros, aromáticos o no aromáticos, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros
- 15 opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, vii) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre los siguientes radicales:
- 15 ▪ amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y/o
- 15 ▪ heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido, preferiblemente un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;
- 15 ▪ un radical hidroxilo, amino, alquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.
- un radical alcoxi C₁-C₁₄, en particular C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, lineal o ramificado, estando dicho radical alcoxi:
- 20 ◦ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre -O-, -S-, -N(R₁₀)- con R₁₀ como se ha definido previamente, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)- representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R con R como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos preferiblemente elegidas entre: -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH-; y/u
- 25 ◦ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino -NH₂, iv) mono- y/o dialquilamino C₁-C₆, v) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y vi) heterociclos catiónicos, de 5 a 10 miembros, aromáticos o no aromáticos, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros
- 25 opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, vii) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre los siguientes
- 30 radicales:
- 30 ▪ amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y/o
- 30 ▪ heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido, preferiblemente un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;
- 35 ▪ un radical hidroxilo, amino, alquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.
- De acuerdo con una realización preferida de la invención, el tinte o tintes directos de azometina de fórmula (I) usados de acuerdo con el proceso de la invención son tales que: -W-R₇ representa un grupo -OR'₇ o -NR'₇R'₈ representando R'₇ y R'₈, que pueden ser iguales o diferentes:
- un átomo de hidrógeno;
- 40 un radical alquilo C₁-C₁₄ lineal o ramificado que puede estar interrumpido con uno o más heteroátomos no adyacentes elegidos entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno, o con una o más funciones -C(O)-, -O-C(O)-, -NH-C(O)-, -C(O)-NH-, -NH-C(O)-NH-, -NH-C(O)-O-, -O-C(O)-NH-, -N(H)-C(NH)-NH-, -S(O)- o -S(O)₂-, opcionalmente sustituido con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R", An⁺ con R, R' y R" como se han definido previamente, y iv)
- 45 heterociclos catiónicos, de 5 a 10 miembros, aromáticos o no aromáticos, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, v) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre radicales. Preferiblemente, R₁ y R₂ representan independientemente un radical -OR'₇ o -NR'₇R'₈ o un radical -SO₃H.
- 50 De acuerdo con otra realización particularmente ventajosa, los tintes directos de azometina de acuerdo con la invención de fórmula (I) son tales que **n** y **n'** representan un número entero igual a 1 y **R₁** y **R₂** están, respectivamente, en posición 4 y 4'.

De acuerdo con una realización particular, los tintes directos de azometina de acuerdo con la invención de fórmula (I) son tales que n representa un número entero igual a 1, n' representa un número entero igual a 0 y R_1 está en posición 4.

5 Preferiblemente, los radicales amonio $-N^+RR'R''$ descritos anteriormente se eligen entre trimetilamonio, trietilamonio, dimetiletilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietilpropilamonio, 2-hidroxi-etildietilamonio, β -dihidroxi-etilmetilamonio, β -trihidroxi-etilamonio, dimetilhidroxi-etilamonio, 2-hidroxi-etildimetilamonio y 2-hidroxi-etilmetiletilamonio; preferentemente, los radicales amonio $-N^+RR'R''$ se eligen entre trimetilamonio y 2-hidroxi-etilmetiletilamonio.

10 De acuerdo con una realización particular de la invención, los heterociclos catiónicos son de 5 a 10 miembros y aromáticos; preferiblemente elegidos entre imidazolios, piridinios, pirimidinios, benzoimidazolios, benzotiazolios, oxazolios, benzotriazolios, pirazolios, tiazolios, triazolios y benzoxazolios; opcionalmente sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo (C_1-C_4).

15 De acuerdo con otra realización de la invención, los heterociclos catiónicos son de 5 a 10 miembros y no aromáticos; preferiblemente elegidos entre piperazinios, pirrolidinios, morfolinios, tiazolios y piperidinios; posiblemente estando cada uno de dichos heterociclos catiónicos no aromáticos de 5 a 10 miembros sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo (C_1-C_4).

De acuerdo con una variante ventajosa de la invención, los heterociclos catiónicos son imidazolios, que están opcionalmente sustituidos, especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo (C_1-C_4), tales como un metilo.

20 De acuerdo con otra realización preferencial de la invención, los heterociclos catiónicos se eligen entre imidazolios, piperazinios, pirrolidinios, morfolinios y piperidinios; opcionalmente sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo (C_1-C_4).

25 De acuerdo con una realización particular de la invención, los heterociclos no catiónicos son de 5 o 6 miembros; preferiblemente elegidos entre piperidinas, piperazinas, pirrolidinas, morfolinas, tiazoles, imidazoles y piridinas, más preferentemente elegidos entre piperidinas, piperazinas, pirrolidinas, morfolinas e imidazoles, posiblemente estando los heterociclos no catiónicos de 5 o 6 miembros sustituidos especialmente con:

un radical amonio $-N^+RR'R''$ representando R , R' y R'' , que pueden ser iguales o diferentes, un grupo alquilo (C_1-C_4) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tal como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxi-etilo, y/o

30 un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo (C_1-C_4).

De acuerdo con una realización particular de la invención, los heterociclos no catiónicos son de 5 o 6 miembros y no aromáticos, preferiblemente elegidos entre piperazinas, pirrolidinas, morfolinas y piperazinas, y más preferentemente pirrolidinas; posiblemente estando dichos heterociclos de 5 o 6 miembros no catiónicos sustituidos especialmente con:

35 un radical amonio $-N^+RR'R''$ representando R , R' y R'' , que pueden ser iguales o diferentes, un grupo alquilo (C_1-C_4) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tal como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxi-etilo, y/o

un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo (C_1-C_4).

40 De acuerdo con otra realización de la invención, los heterociclos no catiónicos son de 5 o 6 miembros y aromáticos, preferiblemente elegidos entre imidazoles, piridinas, pirimidinas, benzoimidazoles, benzotiazoles, oxazoles, benzotriazoles, pirazoles, tiazoles, triazoles y benzoxazoles; posiblemente estando dichos heterociclos de 5 o 6 miembros no catiónicos sustituidos especialmente con:

un radical amonio $-N^+RR'R''$ representando R , R' y R'' , que pueden ser iguales o diferentes, un grupo alquilo (C_1-C_4) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tal como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxi-etilo, y/o

45 un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo (C_1-C_4).

50 De acuerdo con una realización particular de la invención, los heterociclos no catiónicos contienen al menos un heteroátomo elegido entre O y N, y están sustituidos con uno o más radicales tri(hidroxi)alquilamonio C_1-C_4 iguales o diferentes elegidos entre trimetilamonio, trietilamonio, dimetiletilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietilpropilamonio, 2-hidroxi-etildietilamonio, 3-dihidroxi-etilmetiletilamonio, β -trihidroxi-etilamonio, dimetilhidroxi-etilamonio, 2-hidroxi-etildimetilamonio y 2-hidroxi-etilmetiletilamonio; preferentemente, los heterociclos no catiónicos contienen al menos un heteroátomo elegido entre O y N, y están sustituidos con uno o más radicales tri(hidroxi)alquilamonio C_1-C_4 iguales o diferentes elegidos entre trimetilamonio y 2-hidroxi-etilmetiletilamonio.

De acuerdo con una variante ventajosa de la invención, los heterociclos no catiónicos son pirrolidinas sustituidas especialmente con:

uno o más radicales amonio iguales o diferentes $-N^+RR'R''$ con R, R' y R'' como se han definido previamente, preferiblemente un radical trimetilamonio, y/o

- 5 un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos (hidroxi)alquilo (C_1-C_4).

De acuerdo con una realización particularmente ventajosa de la invención, **R₁** y **R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo elegido entre:

hidroxilo,

- 10 amino,

$-SO_3H$,

(di)(hidroxi)alquilamino (C_1-C_6),

(hidroxi)alcoxi (C_1-C_6), en particular alcoxi C_1-C_6 tal como metoxi o etoxi,

(di)(alcoxi)alquilamino.

- 15 De acuerdo con otra realización particularmente ventajosa de la invención, **R₁** y **R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo elegido entre:

hidroxilo,

amino,

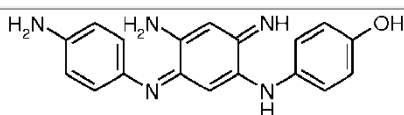
(di)(hidroxi)alquilamino (C_1-C_6),

- 20 (hidroxi)alcoxi (C_1-C_6), en particular alcoxi C_1-C_6 tal como metoxi o etoxi,

(di)(alcoxi)alquilamino.

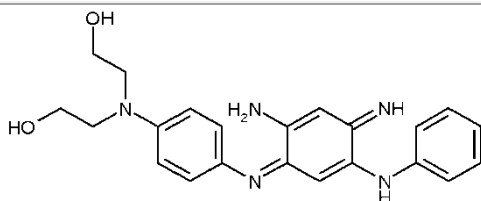
Los compuestos de fórmula **(I)** pueden usarse directamente para teñir el cabello.

- 25 Preferiblemente, los tintes directos de azometina de fórmula **(I)** de acuerdo con la invención se eligen entre los siguientes compuestos y las formas de isómeros geométricos u ópticos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos o los solvatos de los mismos, tales como hidratos:



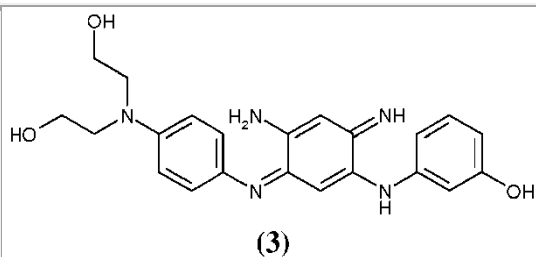
(1)

4-{4-amino-3-[4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino}fenol

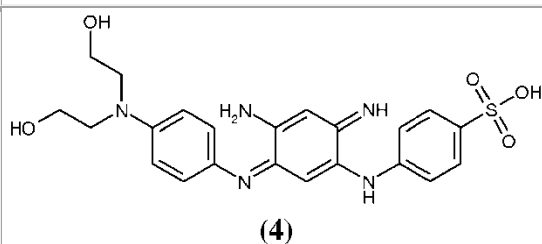


(2)

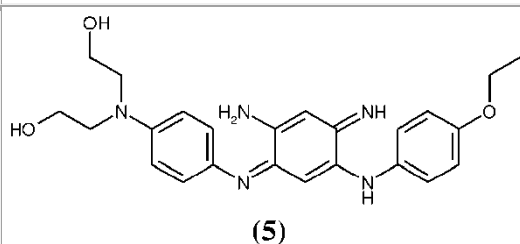
2-[[4-[2-amino-4-imino-5-fenilaminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenil]-(2-hidroxietil)amino]etanol



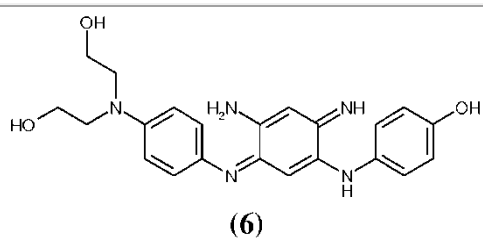
3-(4-amino-3-{4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilimino}-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino)fenol



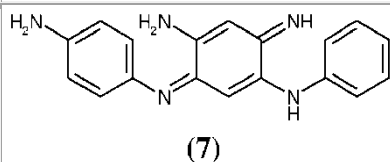
ácido 4-(4-amino-3-{4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilimino}-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino)bencenosulfónico



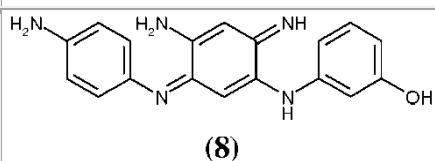
2-[[4-[2-amino-5-(4-etoxifenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenil](2-hidroxietil)amino]etanol



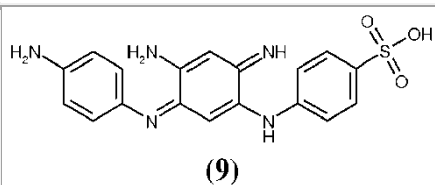
4-(4-amino-3-{4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilimino}-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino)fenol



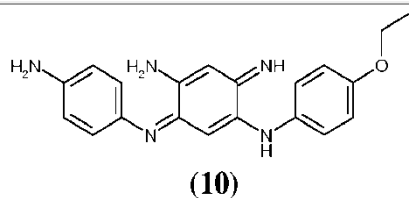
3-[4-aminofenilimino]-6-imino-N'-1-fenilciclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina



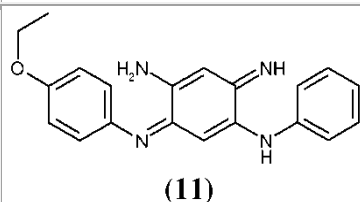
3-[4-amino-3-[4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino]fenol



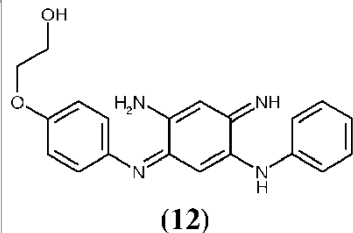
ácido 4-[4-amino-3-[4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino]bencenosulfónico



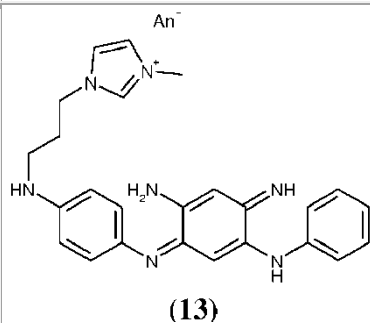
3-[4-aminofenilimino]-N'1'-(4-etoxifenil)-6-iminociclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina



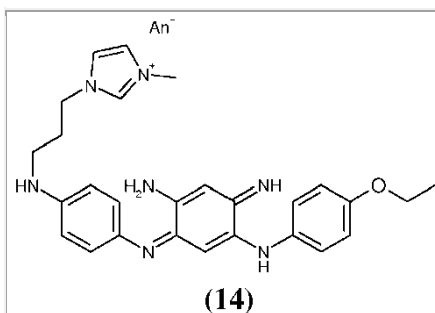
3-[4-etoxifenilimino]-6-imino-N'1'-fenilciclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina



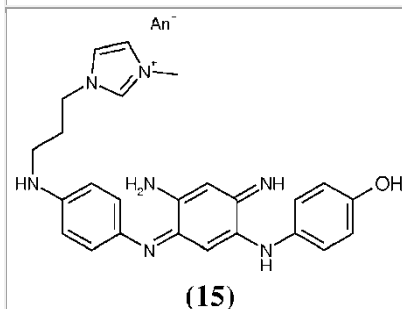
2-{4-[2-amino-4-imino-5-fenilaminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenoxi}etanol



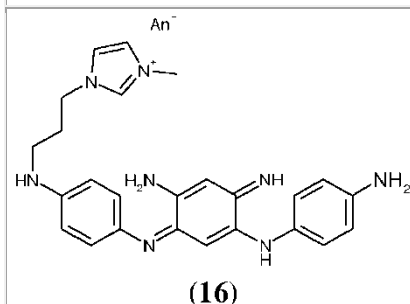
sal de 3-(3-[4-[2-amino-4-imino-5-fenilaminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenilamino}propil)-1-metil-3H-imidazol-1-io



sal de 3-(3-{4-[2-amino-5-(4-etoxifenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenilamino]propil)-1-metil-3H-imidazol-1-io



sal de 3-(3-{4-[2-amino-5-(4-hidroxifenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenilamino]propil)-1-metil-3H-imidazol-1-io



sal de 3-(3-{4-[2-amino-5-(4-aminofenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenilamino]propil)-1-metil-3H-imidazol-1-io

con An⁻ como se ha definido previamente.

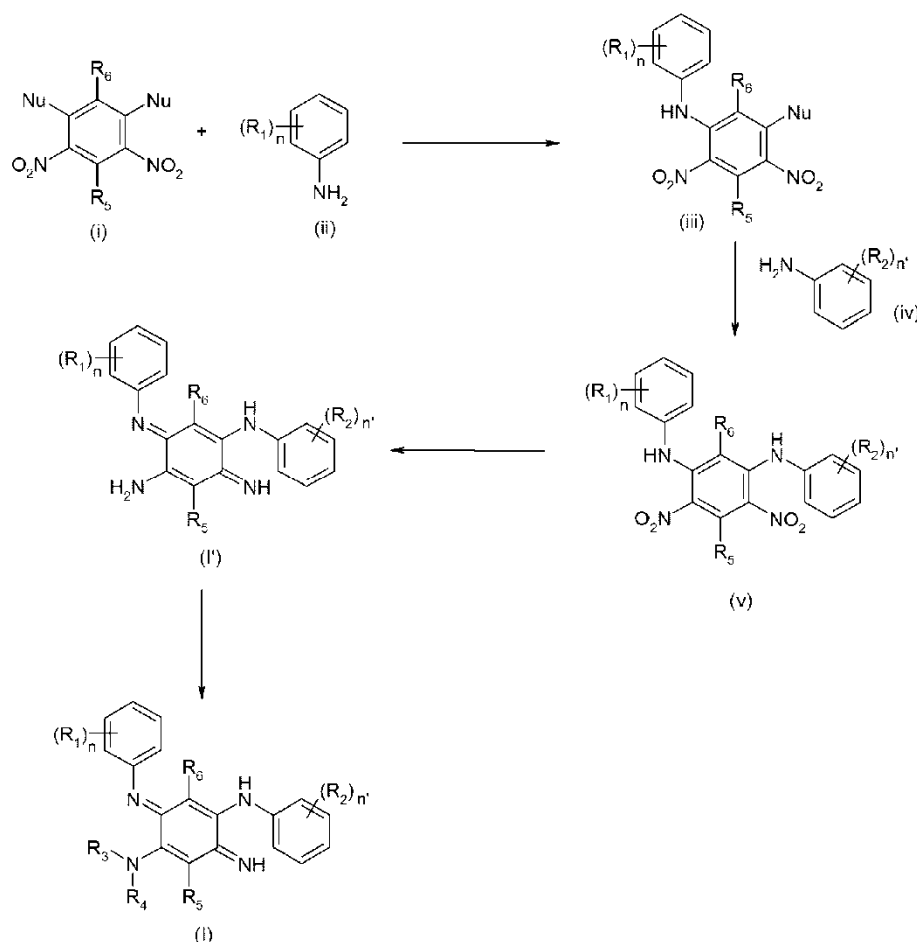
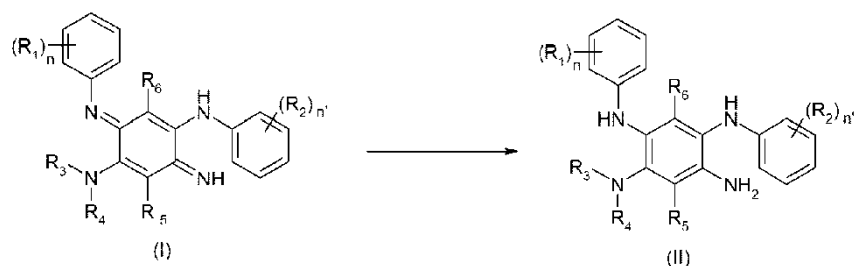
Preferiblemente, los tintes directos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención son de estructura **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** o **(6)** y también las formas de isómeros geométricos u ópticos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos o los solvatos de los mismos, tales como hidratos.

- 5 De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmula (I) pueden salificarse opcionalmente con ácidos minerales, por ejemplo, HCl, HBr, H₂SO₄ o H₃PO₄, o ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido acético, ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido bencenosulfónico, ácido paratoluenosulfónico, ácido fórmico o ácido metanosulfónico.

- 10 De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmula (I) también pueden estar en forma de solvatos, por ejemplo, un hidrato o un solvato de un alcohol lineal o ramificado, por ejemplo, etanol o isopropanol.

Los tintes directos de azometina de fórmula (I) pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento que se describe a continuación:

Otro objeto de la invención es un proceso para preparar compuestos de fórmulas (I) y (II) como se ha definido previamente, de acuerdo con los siguientes esquemas:

acceso a los compuestos (I):acceso a los compuestos (II):

que consiste, para los compuestos (I):

- 5 a) en una primera etapa, en hacer reaccionar un equivalente molar de un compuesto de 1,5-dinitrobenzono (i) que comprende en las posiciones 2 y 4 un grupo nucleófilo Nu con un equivalente molar de compuesto de anilina (ii); representando Nu un grupo nucleófilo, tal como un átomo de halógeno, por ejemplo, un átomo de cloro o un grupo metóxido, tosilato, mesilato o sulfonato. Preferiblemente, esta reacción se realiza i) en un disolvente prótico polar tal como en agua o una mezcla de agua/alcohol C_1 - C_{10} tal como etanol o en un disolvente aprótico polar tal como en 1-metil-2-pirrolidinona, acetona, acetonitrilo, piridina o N,N-dimetilformamida, ii) y/o en presencia de uno o más agentes basificantes minerales u orgánicos, como se define a continuación, elegidos en particular entre diisopropiletilamina, trimetilamina, hidróxido sódico, hidróxido potásico, un carbonato mineral tal como carbonato potásico, o un acetato, iii) y/o a una temperatura de entre 0 °C y 75 °C, preferiblemente a 75 °C; y después
- 10 b) en una segunda etapa, en mantener el medio de reacción en agitación durante un periodo de tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se realiza a temperatura ambiente; y después
- 15 c) opcionalmente purificar el producto de reacción (iii) mediante una técnica convencional tal como recristalización, filtración o cromatografía;

- d) en una tercera etapa, en hacer reaccionar el compuesto (iii) con un equivalente molar de compuesto de anilina (iv); preferiblemente, esta reacción se realiza i) en un disolvente prótico polar tal como en agua o una mezcla de agua/alcohol C₁-C₁₀ tal como etanol o en un disolvente aprótico polar tal como en 1-metil-2-pirrolidinona, acetona, acetonitrilo, piridina o N,N-dimetilformamida, ii) y/o en presencia de uno o más agentes basificantes minerales u orgánicos, como se define a continuación, elegidos en particular entre diisopropiletilamina, trimetilamina, hidróxido sódico, hidróxido potásico, un carbonato mineral tal como carbonato potásico, o un acetato, iii) y/o a una temperatura de entre la temperatura ambiente, es decir, 25 °C, y la temperatura de reflujo del disolvente, preferiblemente a temperatura ambiente; y después
- e) en una cuarta etapa, en mantener el medio de reacción en agitación durante un periodo de tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas; y después
- f) opcionalmente purificar el producto de reacción (v) mediante una técnica convencional tal como recristalización, filtración o cromatografía;
- g) de acuerdo con otra variante, el compuesto (iii) no se purifica, y se hace reaccionar con un equivalente molar de compuesto de anilina (iv) en las mismas condiciones que en las etapas d) y e), para dar el producto (v), que opcionalmente se purifica mediante una técnica convencional tal como recristalización, filtración o cromatografía;
- h) en una quinta etapa, en realizar una reacción de reducción sobre el compuesto (v). Preferiblemente, la reducción del compuesto (v) puede realizarse en presencia de hidrazina, de formiato amónico, o en una atmósfera de hidrógeno, y en presencia de un catalizador de hidrogenación especialmente a base de un metal, por ejemplo, paladio, níquel o rodio, realizándose la reducción preferentemente con paladio sobre carbón (Pd/C) en una atmósfera de hidrógeno. Preferentemente, esta reacción se realiza en un disolvente tal como ésteres, en particular tales como acetatos de alquilo (C₁-C₆), en particular acetato de etilo, alcoholes (C₁-C₆) (es decir, un compuesto de fórmula R-OH con R = alquilo (C₁-C₆)) tales como etanol o metanol, y mezclas de los mismos; aún mejor, el disolvente es etanol, metanol o una mezcla de los dos; para dar el compuesto (I'). El compuesto (I') es un compuesto particular de fórmula (I) de acuerdo con la invención, en el que R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno.
- Las condiciones en las que puede realizarse la reducción, tales como la temperatura, la cantidad de metal, la presión de hidrógeno, el tiempo de reacción y la concentración, pueden determinarse por un experto en la materia. Ventajosamente, la reducción se realiza a una temperatura de entre 20 y 25 °C en presencia de una cantidad catalítica del catalizador de hidrogenación, aún mejor a base de paladio tal como Pd/C, y a una presión de hidrógeno de más de, o igual a, 1 bar, especialmente entre 1 y 5 bar. La cantidad de catalizador es ventajosamente menor de 10 % en moles con respecto a la cantidad molar del compuesto de fórmula (v) que se va a hidrogenar;
- i) estando posiblemente el compuesto (I') N-sustituido con reactivos halogenados R₃-Hal y R₄-Hal, representando Hal un átomo de halógeno, preferiblemente Cl o I, preferiblemente con calentamiento al punto de reflujo del disolvente y en presencia de un agente alcalino, en particular en un disolvente aprótico polar tal como THF, para dar el compuesto (I) de acuerdo con la invención después de la filtración, la eliminación del precipitado y opcionalmente la purificación por cromatografía o recristalización;
- entendiéndose que en las fórmulas (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (I), los radicales R₁ a R₁₀, n y n' son como se han definido anteriormente.
- Dicho proceso consiste, para los compuestos (II), en realizar una reacción de reducción sobre los compuestos (I); enfoques sintéticos similares a este esquema se describen en las solicitudes de patente FR2056799, FR2047932, FR2165965 y FR2262023.
- Las condiciones en las que puede realizarse la reducción sobre (v), tales como la temperatura, la cantidad de metal, la presión de hidrógeno, el tiempo de reacción y la concentración, pueden determinarse por un experto en la materia. Ventajosamente, la reducción se realiza a una temperatura de entre 20 y 25 °C en presencia de una cantidad catalítica del catalizador de hidrogenación, ventajosamente a base de paladio tal como Pd/C, y a una presión de hidrógeno de más de, o igual a, 1 bar, especialmente entre 1 y 5 bar. La cantidad de catalizador es ventajosamente menor de 10 % en moles con respecto a la cantidad molar del compuesto de fórmula (v) que se va a hidrogenar.
- Los compuestos de fórmula (i) son compuestos comerciales que son bien conocidos por los expertos en la materia, tales como 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenceno (n.º CAS = 3698-83-7) comercializado por Sigma-Aldrich bajo la referencia 513237.
- La caracterización se realiza por espectroscopía de RMN y/o espectrometría de masas.

II. Composición cosmética

La presente invención también se refiere a una composición cosmética, en particular para teñir fibras de queratina, más particularmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, que comprende uno o más tintes directos de fórmula (I) como se ha definido previamente.

Preferiblemente, la composición cosmética comprende uno o más tintes directos de azometina de fórmula (I) de acuerdo con la invención elegidos entre los compuestos (1) a (16) como se ha definido previamente, las formas de isómeros geométricos u ópticos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos o los solvatos de los mismos, tales como hidratos, y también mezclas de los mismos.

- 5 Aún más preferentemente, la composición cosmética comprende uno o más tintes directos de azometina de fórmula (I) elegidos entre los compuestos (1), (2), (3), (4), (5) y (6).

De acuerdo con una realización particular, la composición cosmética de acuerdo con la invención también comprende uno o más agentes químicos oxidantes, elegidos en particular entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidasas (con sus posibles cofactores), entre las que puede hacerse mención de peroxidasas, oxidoreductasas de 2 electrones tales como uricasas y oxigenasas de 4 electrones, por ejemplo, lacasas, y preferiblemente, el agente químico oxidante es peróxido de hidrógeno.

El tinte o tintes directos como se han definido previamente pueden estar presentes en la composición cosmética de acuerdo con la invención en un contenido que varía del 0,001 % al 10 % en peso, preferiblemente en un contenido que varía del 0,005 % al 6 % en peso y preferentemente en un contenido que varía del 0,1 % al 1 % con respecto al peso total de la composición cosmética.

La composición cosmética de acuerdo con la invención también puede comprender uno o más tintes adicionales elegidos entre tintes de oxidación.

Los tintes de oxidación se eligen generalmente entre una o más bases de oxidación opcionalmente combinadas con uno o más acoplantes.

A modo de ejemplo, las bases de oxidación se eligen entre para-fenilenodiaminas, bis(fenil)alquilenodiaminas, para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y las sales de adición correspondientes.

Entre las para-fenilenodiaminas que pueden mencionarse están, por ejemplo, para-fenilenodiamina, para-toluenodiamina, 2-cloro-para-fenilenodiamina, 2,3-dimetil-para-fenilenodiamina, 2,6-dimetil-para-fenilenodiamina, 2,6-dietil-para-fenilenodiamina, 2,5-dimetil-para-fenilenodiamina, N,N-dimetil-para-fenilenodiamina, N,N-dietil-para-fenilenodiamina, N,N-dipropil-para-fenilenodiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metil-anilina, N,N-bis(β-hidroxietil)-para-fenilenodiamina, 4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis(3-hidroxietil)amino-2-cloroanilina, 2-p-hidroxietil-para-fenilenodiamina, 2-metoximetil-para-fenilenodiamina, 2-fluoro-para-fenilenodiamina, 2-isopropil-para-fenilenodiamina, N-(p-hidroxipropil)-para-fenilenodiamina, 2-hidroximetil-para-fenilenodiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilenodiamina, N-etil-N-(β-hidroxietil)-para-fenilenodiamina, N-(β,γ-dihidroxipropil)-para-fenilenodiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilenodiamina, N-fenil-para-fenilenodiamina, 2-β-hidroxietiloxi-para-fenilenodiamina, 2-p-acetilaminoetiloxi-para-fenilenodiamina, N-(p-metoxietil)-para-fenilenodiamina, 4-aminofenilpirrolidina, 2-tienil-para-fenilenodiamina, 2-p-hidroxietilamino-5-aminotolueno y 3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina, y las sales de adición correspondientes con un ácido.

Entre las para-fenilenodiaminas mencionadas anteriormente, se prefieren particularmente para-fenilenodiamina, para-toluenodiamina, 2-isopropil-para-fenilenodiamina, 2-β-hidroxietil-para-fenilenodiamina, 2-p-hidroxietiloxi-para-fenilenodiamina, 2,6-dimetil-para-fenilenodiamina, 2,6-dietil-para-fenilenodiamina, 2,3-dimetil-para-fenilenodiamina, N,N-bis(β-hidroxietil)-para-fenilenodiamina, 2-cloro-para-fenilenodiamina y 2-p-acetilaminoetiloxi-para-fenilenodiamina, y las sales de adición correspondientes con un ácido.

Entre las bis(fenil)alquilenodiaminas que pueden mencionarse, por ejemplo, están N,N'-bis(β-hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis(β-hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)etilendiamina, N,N'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis(β-hidroxietil)-N,N'-bis(4-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis(4-metilaminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis(etil)-N,N'-bis(4-amino-3'-metilfenil)etilendiamina y 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, y las sales de adición correspondientes.

Entre los para-aminofenoles que se mencionan están, por ejemplo, para-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-clorofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(p-hidroxietil-aminometil)fenol y 4-amino-2-fluorofenol, y las sales de adición correspondientes con un ácido.

Entre los orto-aminofenoles que pueden mencionarse, por ejemplo, están 2-aminofenol, 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-6-metilfenol y 5-acetamido-2-aminofenol, y las sales de adición correspondientes.

Entre las bases heterocíclicas que pueden mencionarse, por ejemplo, están derivados de piridina, pirimidina y pirazol.

Entre los derivados de piridina que pueden mencionarse están los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, por ejemplo 2,5-diaminopiridina, 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina y 3,4-diaminopiridina, y las sales de adición correspondientes.

Otras bases de oxidación de piridina que son útiles en la presente invención son las bases de oxidación de 3-aminopirazolo[1,5-a]piridina o las sales de adición correspondientes descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2 801 308. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-acetilaminopirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, ácido 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico, 2-metoxipirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, (3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)metanol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-5-il)etanol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)etanol, (3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-2-il)metanol, 3,6-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, 3,4-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, pirazolo[1,5-a]piridin-3,7-diamina, 7-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, pirazolo[1,5-a]piridin-3,5-diamina, 5-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-5-il)(2-hidroxietil)amino]etanol, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)(2-hidroxietil)amino]etanol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-4-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-6-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-ol, 2-p-hidroxietoxi-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina y 2-(4-dimetilpiperazinio-1-il)-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina, y las sales de adición correspondientes.

Más particularmente, las bases de oxidación que son útiles en la presente invención se eligen entre 3-aminopirazolo[1,5-a]piridinas y están preferiblemente sustituidas sobre el átomo de carbono 2 con:

a) un grupo (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, estando posiblemente dicho grupo alquilo sustituido con al menos un grupo hidroxilo, amino o imidazolio;

b) un grupo heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros opcionalmente catiónico que comprende de 1 a 3 heteroátomos, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₆) tales como un grupo dialquilpiperazinio (C₁-C₄); o

c) un grupo alcoxi (C₁-C₆) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tal como un grupo 3-hidroxi-alcoxi, y las sales de adición correspondientes.

Entre los derivados de pirimidina que pueden mencionarse están los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 2359399; JP 88-169571; JP 05-63124; EP 0770375 o en la solicitud de patente WO 96/15765, tales como 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, 2,5,6-triaminopirimidina y las sales de adición de los mismos y las formas tautoméricas de los mismos, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados de pirazol que pueden mencionarse están los compuestos descritos en las patentes DE 3843892 y DE 4133957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988, por ejemplo, 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(p-hidroxietil)pirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-*terc*-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-*terc*-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol y 3,5-diamino-4-(β-hidroxietil)amino-1-metilpirazol, y las sales de adición correspondientes. También se puede hacer uso de 4,5-diamino-1-(β-metoxietil)pirazol.

Se usará preferiblemente un 4,5-diaminopirazol, y aún más preferentemente 4,5-diamino-1-(p-hidroxietil)pirazol y/o una sal correspondiente.

Los derivados de pirazol que también pueden mencionarse incluyen diamino-N,N-dihidropirazolopirazolonas y, en particular, las descritas en la solicitud de patente FR-A-2 886 136, tales como los siguientes compuestos y las sales de adición correspondientes: 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-etilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-isopropilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-bis(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona, 2-amino-3-(2-hidroxietil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-dimetilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona, 4-amino-1,2-dietil-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dihidropirazol-3-ona, 4-amino-5-(3-dimetilaminopirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona y 2,3-diamino-6-hidroxi-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona.

Preferiblemente, se hará uso de 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona y/o una sal correspondiente.

Las bases heterocíclicas que se usarán preferiblemente son 4,5-diamino-1-(p-hidroxietil)pirazol y/o 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona y/o una sal correspondiente.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes de acoplamiento elegidos ventajosamente entre los usados convencionalmente en el teñido de fibras de queratina.

Entre estos agentes de acoplamiento, puede hacerse mención, en particular, de meta-fenilenodiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, agentes de acoplamiento a base de naftaleno y agentes de acoplamiento heterocíclicos, y también las sales de adición correspondientes.

5 Puede hacerse mención, por ejemplo, de 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2,4-diamino-1-(β-hidroxietiloxi)benceno, 2-amino-4-(β-hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, 3-ureidoanilina, 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, sesamol, 1-β-hidroxietilamino-3,4-metilenodioxibenceno, α-naftol, 2-metil-1-naftol, 6-hidroxiindol, 4-hidroxiindol, 4-hidroxi-N-metilindol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 6-hidroxibenzomorfolina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-N-(β-hidroxietil)amino-3,4-metilenodioxibenceno, 2,6-bis(β-hidroxietilamino)tolueno, 6-hidroxiindolina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 1-H-3-metilpirazol-5-ona, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2,6-dimetil[3,2-c]-1,2,4-triazol y 6-metilpirazolo[1,5-a]benzoimidazol, 2-metil-5-aminofenol, 5-N-(3-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-aminofenol y 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, las sales de adición correspondientes con un ácido y las mezclas correspondientes.

15 En general, las sales de adición de bases de oxidación y acoplantes que pueden usarse en el contexto de la invención se eligen, en particular, entre las sales de adición con un ácido, tales como los clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, benzenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

La base o bases de oxidación representan cada una ventajosamente del 0,001 % al 10 % en peso con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente del 0,005 % al 5 % en peso con respecto al peso total de la composición y de la composición lista para usar.

20 El acoplante o acoplantes, si están presentes, representan cada uno ventajosamente del 0,001 % al 10 % en peso con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente del 0,005 % al 5 % en peso con respecto al peso total de la composición y de la composición lista para usar.

25 La composición de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente b) uno o más tintes directos naturales o sintéticos elegidos entre especies catiónicas, aniónicas y no iónicas, preferiblemente especies catiónicas y no iónicas, como tintes únicos o además del tinte o tintes de oxidación adicionales.

Los ejemplos de tintes directos adecuados que pueden mencionarse incluyen tintes directos azo; tintes de (poli)metino tales como cianinas, hemicianinas y estililos; tintes de carbonilo; tintes de azina; tintes de nitro(hetero)arilo; tintes de tri(hetero)arilmetano; tintes de porfirina; tintes de ftalocianina y tintes directos naturales, solos o en forma de mezclas.

30 Los tintes directos son preferiblemente tintes directos catiónicos. Puede hacerse mención de los tintes catiónicos de hidrazono de fórmulas (IIIa) y (III'a), los tintes catiónicos azo (IVa) y (IV'a) y los tintes catiónicos diazo (Va) a continuación:

Het⁺-C(R^a)=N-N(R^b)-Ar, An⁻ (IIIa)	Het⁺-N(R^a)-N=C(R^b)-Ar, An⁻ (III'a)	Het⁺-N=N-Ar, An⁻ (IVa)
Ar⁺-N=N-Ar'', An⁻ (IV'a)	y	Het⁺-N=N-Ar'-N=N-Ar, An⁻ (Va)

en los que en las fórmulas (IIIa), (III'a), (IVa), (IV'a) y (Va):

35 **Het⁺** representa un radical heteroarilo catiónico, que porta preferiblemente una carga catiónica endocíclica, tales como imidazolio, indolio o piridinio, opcionalmente sustituido preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈) tales como metilo;

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

40 **Ar** representa un grupo arilo, en particular fenilo, que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con uno o más grupos donadores de electrones tales como i) alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, iii) (di)(alquil)(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido sobre el grupo o grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) arilalquilamino (C₁-C₈), v) N-alquil (C₁-C₈)-N-arilalquilamino (C₁-C₈) opcionalmente sustituido o, como una variante, **Ar** representa un grupo julolidina;

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

Ar'' representa un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo o pirazolilo, que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo, (di)(alquil)(C₁-C₈)amino, alcoxi (C₁-C₈) o fenilo;

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

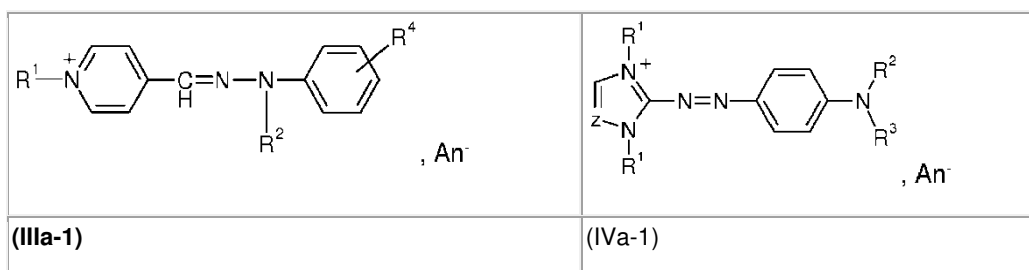
o, como una variante, el sustituyente **R^a** con un sustituyente de **Het⁺** y/o **R^b** con un sustituyente de **Ar** y/o **R^a** con **R^b** forman, junto con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo;

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

An⁻ representa un contraión aniónico, tal como mesilato o haluro.

- 10 Puede hacerse mención en particular de tintes catiónicos azo e hidrazono que portan una carga catiónica endocíclica de fórmulas **(IIIa)**, **(III'a)** y **(IVa)** como se ha definido previamente. Más particularmente, los de fórmulas **(IIIa)**, **(III'a)** y **(IVa)** derivados de los tintes descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714954.

Preferiblemente, la parte catiónica se deriva de los siguientes derivados:



en las fórmulas **(IIIa-1)** y **(IVa-1)**:

representando **R₁** un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo;

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

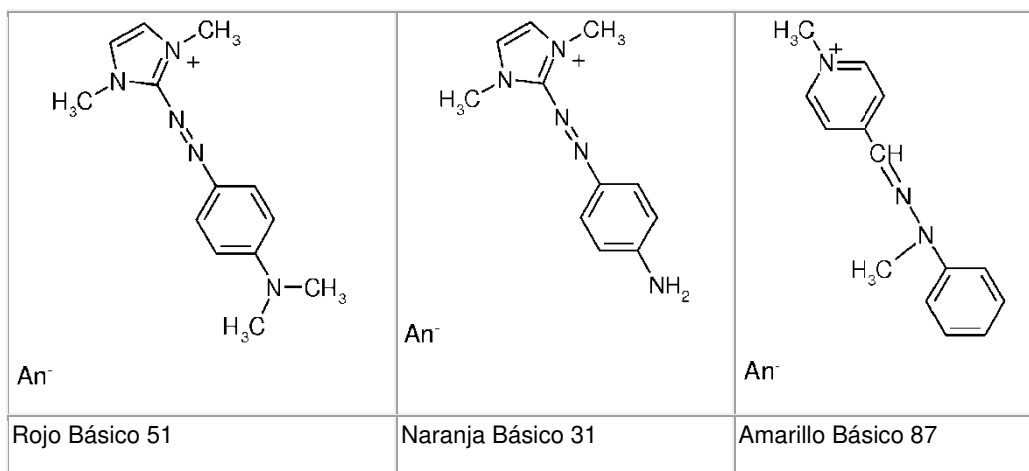
representando **R⁴** un átomo de hidrógeno o un grupo donador de electrones tal como un grupo alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido o un grupo (di)alquil(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido sobre el grupo o grupos alquilo con un grupo hidroxilo; en particular, **R⁴** representa un

- 20 átomo de hidrógeno,

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

An⁻ representa un contraión aniónico, tal como mesilato o haluro.

En particular, el tinte de fórmulas **(IIIa-1)** y **(IVa-1)** se elige entre Rojo Básico 51, Amarillo Básico 87 y Naranja Básico 31 o derivados correspondientes:



- 25

Entre los tintes naturales que pueden usarse de acuerdo con la invención, puede hacerse mención de ácido henotánico, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido quermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina, hematina, hematoxilina, brasilina, brasileína y orceína.

También pueden usarse extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales y, en particular, cataplasmas o extractos a base de alheña.

Cuando están presentes, el tinte o tintes directos representan más particularmente del 0,001 % al 10 % en peso y preferiblemente del 0,005 % al 5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

- 5 Entre los agentes acidificantes que pueden mencionarse, a modo de ejemplo, están 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.

- 10 Entre los agentes basificantes, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen amoníaco acuoso, carbonatos alcalinos, alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y también derivados de las mismas, hidróxido sódico, hidróxido potásico y los compuestos de fórmula (III) a continuación: $R_aR_bN-Z-NR_cR_d$; en la que **Z** es un grupo alquileo (C_1-C_6) lineal o ramificado, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más grupos hidroxilo o amino, y preferiblemente **Z** = propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_4 ; **R_a**, **R_b**, **R_c** y **R_d**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 .

- 15 La composición cosmética de acuerdo con la invención puede estar presente en diversas formas, tal como en forma de líquidos, cremas, geles o cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras de queratina, y especialmente cabello humano.

Como se ha indicado previamente, la invención también se refiere al uso de la composición cosmética como se ha definido previamente para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello.

20 **III. Proceso de teñido**

La presente invención también se refiere a un proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, en una o más etapas, que comprende las siguientes etapas:

- 25 la aplicación a dichas fibras de queratina de una composición cosmética que comprende uno o más compuestos mencionados anteriormente de fórmula (I), comprendiendo además dicha composición opcionalmente uno o más agentes químicos oxidantes como se ha descrito anteriormente;

o la aplicación secuencial a dichas fibras de queratina, en una primera etapa a), de una composición que comprende uno o más compuestos mencionados anteriormente de fórmula (I), y después, en una segunda etapa b), de una composición oxidante, que comprende uno o más agentes químicos oxidantes como se ha descrito anteriormente;

- 30 entendiéndose que, entre la etapa a) y la etapa b), dichas fibras pueden enjuagarse y/o lavarse y después, opcionalmente, secarse.

Preferiblemente, dicha composición cosmética se aplica para un tiempo de reposo de entre 1 y 60 minutos, preferiblemente entre 5 y 40 minutos y aún más preferentemente entre 10 y 30 minutos.

La composición cosmética se aplica generalmente a las fibras de queratina a temperatura ambiente, preferiblemente entre 25 y 55 °C.

- 35 De acuerdo con una realización, la composición cosmética de acuerdo con la invención se aplica a fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, en presencia de uno o más agentes químicos oxidantes como se ha descrito anteriormente, durante un periodo de tiempo que es suficiente para obtener el aclarado deseado.

- 40 De acuerdo con una realización particular, el proceso de teñido de acuerdo con la invención utiliza uno o más agentes químicos oxidantes, como se ha descrito anteriormente, por separado del compuesto de fórmula (I) en otra composición cosmética. Las dos composiciones cosméticas pueden mezclarse justo antes del uso o pueden usarse por separado.

- 45 De acuerdo con una variante, el proceso de teñido de acuerdo con la invención consiste en aplicar a fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, una composición cosmética lista para usar que resulta de mezclar una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de fórmula (I) mencionada anteriormente y una composición cosmética que comprende uno o más agentes químicos oxidantes, como se ha descrito previamente. La composición cosmética lista para usar que se aplica de esta manera a las fibras de queratina puede estar en diversas formas, tal como en forma de líquidos, cremas o geles, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras de queratina y, en particular, cabello humano.

- 50 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso para aclarar fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, en el que se aplican a dichas fibras (i) la composición cosmética que comprende, en un medio de teñido adecuado, uno o más compuestos de fórmula (I) como se ha definido previamente, exenta de agente químico oxidante, y (ii) una composición cosmética que comprende uno o más

agentes químicos oxidantes como se han definido previamente; aplicándose las composiciones (i) y (ii) a dichas fibras de queratina secuencial o simultáneamente durante un periodo de tiempo que es suficiente para obtener el aclarado deseado, y las fibras después se enjuagan, opcionalmente se lavan con champú, se enjuagan de nuevo, y las fibras resultantes se secan o se dejan secar.

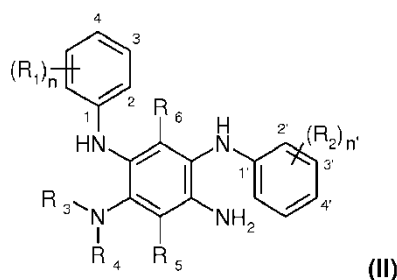
- 5 La composición oxidante también puede contener diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones cosméticas, en particular composiciones para teñir el cabello y como se han definido previamente.

Para los propósitos de la presente invención, el término "*secuencialmente*" significa que la composición oxidante se aplica antes o después de la composición cosmética, es decir, como pre-tratamiento o post-tratamiento, preferiblemente como pre-tratamiento.

- 10 El pH de la composición oxidante que contiene el agente químico oxidante es tal que, después de mezclarse con la composición cosmética, el pH de la composición resultante aplicada a las fibras de queratina preferiblemente varía entre 2 y 12, aproximadamente, aún más preferentemente entre 3 y 10 y aún más particularmente entre 4 y 9,5. Puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes acidificantes o basificantes usados normalmente en el teñido de fibras de queratina y como se han definido previamente.

15 **IV. Compuestos de tipo leuco, composiciones cosméticas que los contienen y proceso de teñido que los usa**

La presente invención también se refiere a compuestos de tipo leuco de fórmula (II) a continuación, sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos, formas tautoméricas, isómeros ópticos o isómeros geométricos de los mismos y/o solvatos de los mismos:



- 20 en los que en la fórmula (II) R_1 a R_{10} , n y n' tienen los mismos significados que los indicados previamente en la fórmula (I), y entendiéndose que:

el compuesto de fórmula (II) es disimétrico,

la suma de $n + n'$ es mayor de, o igual a, 1,

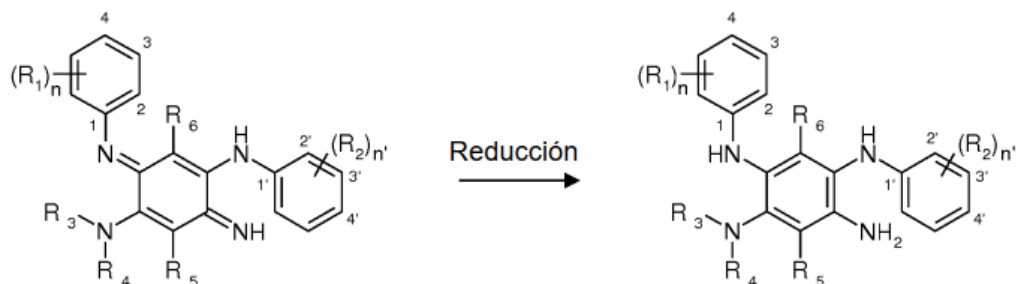
- 25 cuando el compuesto de fórmula (II) es catiónico, comprende uno o más An^+ para asegurar la neutralidad eléctrica de la molécula, y

cuando el compuesto de fórmula (II) es catiónico y comprende un grupo sulfonato, entonces M^+ y An^+ pueden estar ausentes para asegurar la neutralidad eléctrica de dicha molécula.

Los compuestos *per se* que son un objeto de la invención son como se definen en la reivindicación 15.

- 30 En particular, las variantes preferidas de n , n' y R_1 a R_{10} , de los heterociclos catiónicos, de los heterociclos no catiónicos y de los radicales amonio en la fórmula (II) de los compuestos de tipo leuco corresponden a las indicadas en la fórmula (I) de los tintes directos.

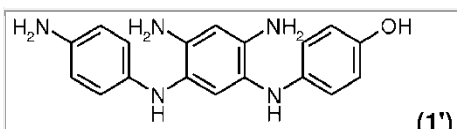
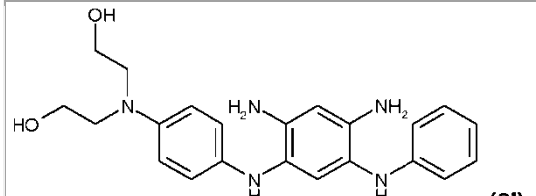
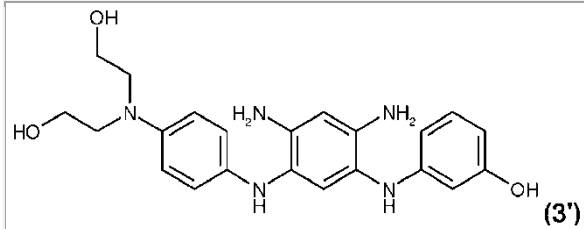
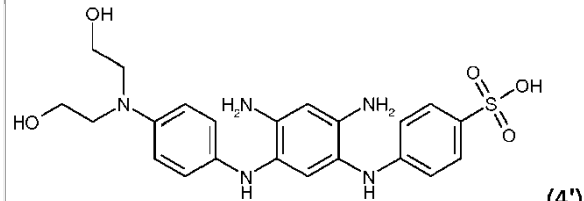
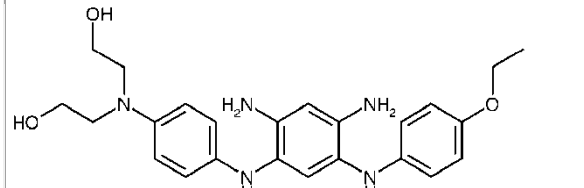
Los compuestos de tipo leuco que corresponden a la fórmula (II) se obtienen generalmente haciendo reaccionar los compuestos de tipo azometina de fórmula (I) con un agente reductor de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

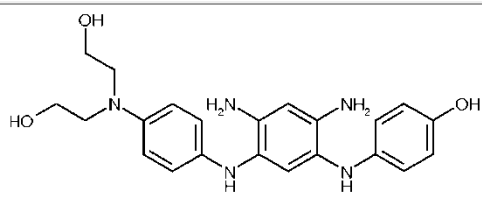


Se describen enfoques sintéticos similares a este esquema en las solicitudes de patente FR 2 056 799, FR 2 047 932, FR 2 165 965 y FR 2 262 023.

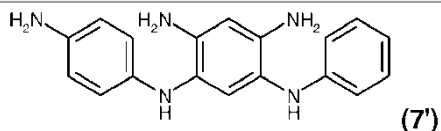
Los compuestos de tipo leuco de fórmula (II) se usan como precursores de los tintes directos de fórmula (I).

Preferiblemente, los compuestos de tipo leuco de fórmula (II) se eligen entre los compuestos (1') a (16') que corresponden a la forma reducida de los tintes directos de azometina (1) a (16) como se ha definido previamente, las formas de isómeros geométricos u ópticos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos o los solvatos de los mismos, tales como hidratos, y también mezclas de los mismos.

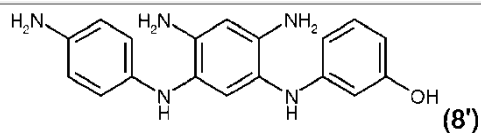
 (1')
4-({2,4-diamino-5-[(4-aminofenil)amino]fenil}amino)fenol
 (2')
2,2'-[4-({2,4-diamino-5-(fenilamino)fenil}amino)fenil]imino]dietanol
 (3')
3-([2,4-diamino-5-({4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}amino)fenil]amino)fenol
 (4')
ácido 4-([2,4-diamino-5-({4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}amino)fenil]amino)bencenosulfónico
 (5')
2,2'-[4-({2,4-diamino-5-[(4-etoxifenil)amino]fenil}amino)fenil]imino]dietanol



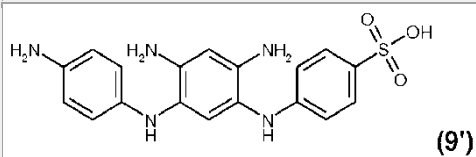
4-{{2,4-diamino-5-({4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}amino)fenil}amino}fenol



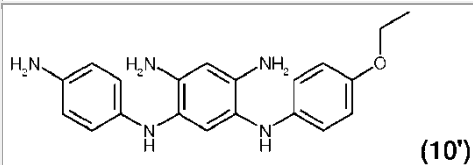
4-{{2,4-diamino-5-({4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}amino)fenil}amino}fenol



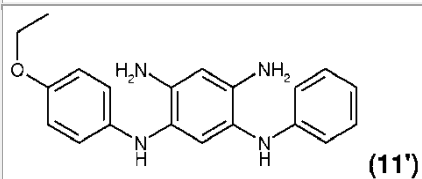
3-({2,4-diamino-5-[(4-aminofenil)amino]fenil}amino)fenol



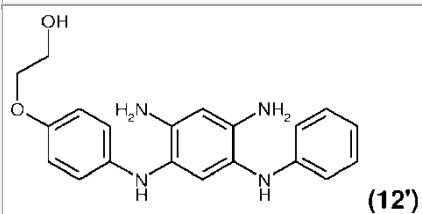
ácido 4-({2,4-diamino-5-1[(4-aminofenil)amino]fenil}amino)bencenosulfónico



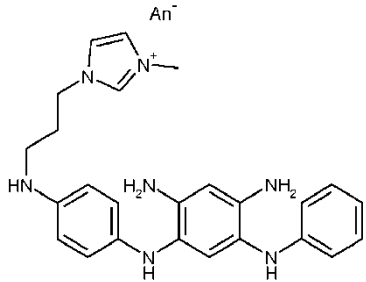
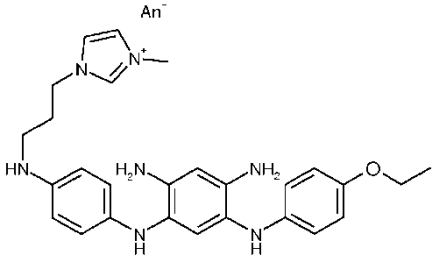
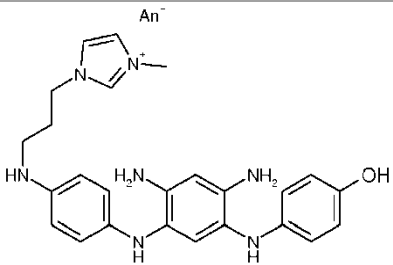
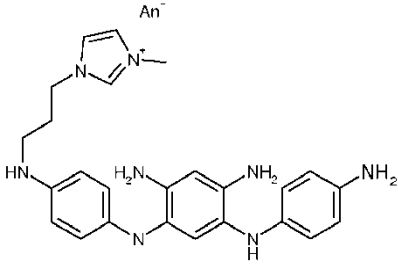
N-(4-aminofenil)-N5-(4-etoxifenil)benceno-1,2,4,5-tetramina



N-(4-etoxifenil)-N5-fenilbenceno-1,2,4,5-tetramina



2-(4-{{2,4-diamino-5-(fenilamino)fenil}amino}fenoxi)etanol

 (13')
sal de 1-(3-[(4-([2,4-diamino-5-(fenilamino)fenil]amino)fenil]amino)propil]-3-metil-1H-imidazol-3-io
 (14')
sal de 1-(3-[(4-([2,4-diamino-5-[(4-etoxifenil]amino)fenil]amino)fenil]amino)propil]-3-metil-1H-imidazol-3-io
 (15')
sal de 1-(3-[(4-([2,4-diamino-5-[(4-hidroxifenil]amino)fenil]amino)fenil]amino)propil]-3-metil-1H-imidazol-3-io
 (16')
sal de 1-(3-[(4-([2,4-diamino-5-[(4-aminofenil]amino)fenil]amino)fenil]amino)propil]-3-metil-1H-imidazol-3-io

con An⁻ como se ha definido previamente.

Preferiblemente, los tintes directos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención son de estructura **(1')**, **(2')**, **(3')**, **(4')**, **(5')** o **(6')**, y también las formas de isómeros geométricos u ópticos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos o los solvatos de los mismos, tales como hidratos.

De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmula (II) pueden salificarse opcionalmente con ácidos minerales, por ejemplo HCl, HBr, H₂SO₄ o H₃PO₄, o ácidos orgánicos, por ejemplo ácido acético, ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido bencenosulfónico, ácido paratoluenosulfónico, ácido fórmico o ácido metanosulfónico.

De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmula (II) pueden estar opcionalmente en forma de solvatos, por ejemplo, un hidrato o un solvato de un alcohol lineal o ramificado, por ejemplo, etanol o isopropanol.

En particular, la invención se refiere a una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de tipo leuco de fórmula (II) como se ha definido previamente.

5 Preferiblemente, la composición cosmética comprende uno o más compuestos de tipo leuco de fórmula (II) elegidos entre los compuestos (1') a (16') como se ha definido previamente, las formas de isómeros geométricos u ópticos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos o los solvatos de los mismos, tales como hidratos, y también mezclas de los mismos.

10 Aún más preferentemente, la composición cosmética comprende uno o más tintes directos de azometina de fórmula (II) elegidos entre los compuestos (1'), (2'), (3'), (4'), (5') y (6') mencionados previamente.

De acuerdo con una variante de la invención, la composición cosmética comprende uno o más compuestos de fórmulas (I) y (II) como se ha definido anteriormente; preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) y de fórmula (II) se eligen entre los compuestos (1) a (16) y los compuestos (1') a (16'), como se ha descrito anteriormente.

15 De acuerdo con otra variante de la invención, la composición cosmética es una composición cosmética lista para usar, especialmente para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, que resulta de mezclar una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de la fórmula (II) mencionada anteriormente y una composición cosmética que comprende uno o más agentes químicos oxidantes, como se ha descrito previamente.

20 De acuerdo con una variante de la invención, la composición cosmética no comprende ningún agente químico oxidante. Cuando la composición cosmética no comprende ningún agente químico oxidante, el teñido de fibras de queratina que usa los compuestos leuco de fórmula (II) se realiza con oxígeno atmosférico. La simple exposición al aire de las fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, tratadas con la composición que comprende el compuesto o compuestos de tipo leuco, permite generar las especies colorantes y, por consiguiente, colorear las fibras.

25 Las composiciones cosméticas de acuerdo con estas variantes también pueden comprender uno o más agentes químicos oxidantes, elegidos, en particular, entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidasas (con sus posibles cofactores), entre las que puede hacerse mención de peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones tales como uricasas y oxigenasas de 4 electrones, por ejemplo, lacasas y, preferiblemente, el agente químico oxidante es peróxido de hidrógeno.

La presente invención también se refiere a un proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, en una o más etapas, que comprende las siguientes etapas:

35 la aplicación a dichas fibras de queratina de una composición cosmética que comprende uno o más compuestos mencionados anteriormente de fórmula (II), comprendiendo además dicha composición opcionalmente uno o más agentes químicos oxidantes como se ha descrito anteriormente;

o la aplicación secuencial a dichas fibras de queratina, en una primera etapa a), de una composición que comprende uno o más compuestos mencionados anteriormente de fórmula (II), y después, en una segunda etapa b), de una composición oxidante, que comprende uno o más agentes químicos oxidantes como se ha descrito anteriormente;

40 entendiéndose que, entre la etapa a) y la etapa b), dichas fibras pueden enjuagarse y/o lavarse y después, opcionalmente, secarse.

Preferiblemente, dicha composición cosmética se aplica para un tiempo de reposo de entre 1 y 60 minutos, preferiblemente entre 5 y 40 minutos y aún más preferentemente entre 10 y 30 minutos.

La composición cosmética se aplica generalmente a las fibras de queratina a temperatura ambiente, preferiblemente entre 25 y 55 °C.

45 De acuerdo con una realización particular, la presente invención también se refiere a un proceso de teñido, en una o más etapas, en el que una composición cosmética que comprende uno o más compuestos mencionados anteriormente de tipo leuco de fórmula (II) se aplica a fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, durante un periodo de tiempo que es suficiente para desarrollar la coloración deseada, opcionalmente después de lo cual las fibras se enjuagan opcionalmente, se lavan opcionalmente con champú y se enjuagan de nuevo, y las fibras resultantes se secan o se dejan secar.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el proceso para teñir fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, no usa ningún agente químico oxidante. Cuando el proceso de teñido no usa ningún agente químico oxidante, la operación de teñido que usa los compuestos leuco de fórmula (II) se realiza con oxígeno atmosférico. La simple exposición al aire de las fibras de queratina, especialmente fibras de

queratina humanas tales como el cabello, tratadas con la composición que comprende el compuesto o compuestos de tipo leuco, permite generar las especies colorantes y, por consiguiente, colorear las fibras.

De acuerdo con una variante, el proceso de teñido es un proceso de teñido en el que una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de tipo leuco de la fórmula (II) mencionada anteriormente se aplica a fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, en presencia de uno o más agentes químicos oxidantes como se ha descrito previamente, durante un periodo de tiempo que es suficiente para desarrollar la coloración deseada, opcionalmente después de lo cual las fibras se enjuagan opcionalmente, se lavan opcionalmente con champú y se enjuagan de nuevo, y las fibras resultantes se secan o se dejan secar.

De acuerdo con otra variante, el proceso de teñido es un proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, en el que una composición cosmética lista para usar que resulta de mezclar una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de fórmula (II) como se ha definido previamente y una composición cosmética que comprende uno o más agentes químicos oxidantes, como se ha descrito previamente, se aplica a dichas fibras. La composición cosmética lista para usar que se aplica de esta manera a las fibras de queratina puede estar en diversas formas, tal como en forma de líquidos, cremas o geles, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras de queratina y, en particular, cabello humano.

De acuerdo con una variante, el proceso de teñido es un proceso de teñido secuencial que consiste, en una primera etapa, en aplicar a fibras de queratina húmedas o secas, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, una composición cosmética que comprende uno o más compuestos leuco de fórmula (II) como se ha definido previamente, seguido, en una segunda etapa, de revelar el color aplicando una composición oxidante que contiene uno o más agentes químicos oxidantes como se ha definido previamente. Este proceso especialmente permite realizar operaciones de teñido limpias, es decir, operaciones de teñido que producen muy poco o ningún manchado del vestuario o la ropa de peluquería, ya que la primera composición usa compuestos de fórmula (II) que son incoloros o muy débilmente coloreados, y después se revela el color una vez que dichos compuestos incoloros (II) se han aplicado al cabello, de modo que se evita que los tejidos se manchen durante el proceso de teñido.

De acuerdo con una variante ventajosa, el proceso de teñido consiste en aplicar simultáneamente a fibras de queratina húmedas o secas, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, una composición cosmética que comprende uno o más compuestos leuco de fórmula (II) como se ha definido previamente, y una composición oxidante que comprende uno o más agentes químicos oxidantes como se ha definido previamente.

De acuerdo con otra variante ventajosa, el agente o agentes químicos oxidantes pueden aplicarse simultánea o secuencialmente a la composición cosmética que comprende los compuestos de tipo leuco de fórmula (II).

La composición cosmética que comprende el agente o agentes químicos oxidantes puede aplicarse a las fibras de queratina antes, simultáneamente con, o después de la composición cosmética que comprende los compuestos de tipo leuco de fórmula (II) de acuerdo con la invención.

De acuerdo con otra variante, el proceso de teñido consiste en aplicar a fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas tales como el cabello, una composición cosmética lista para usar que resulta de mezclar una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de tipo leuco de la fórmula (II) mencionada anteriormente y una composición cosmética que comprende uno o más agentes químicos oxidantes, como se ha descrito previamente. La composición cosmética lista para usar que se aplica de esta manera a las fibras de queratina puede estar en diversas formas, tal como en forma de líquidos, cremas o geles, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras de queratina y, en particular, cabello humano.

El tiempo de reposo para la composición o composiciones varía de 1 a 60 minutos, preferiblemente de 1 a 40 minutos y aún más preferentemente de 1 a 30 minutos.

La composición cosmética que comprende dichos compuestos de tipo leuco se aplica generalmente a las fibras de queratina a temperatura ambiente, preferiblemente entre 25 y 55 °C.

45 **V. Dispositivo de teñido**

La presente invención también se refiere a un dispositivo o "kit" de múltiples compartimentos que comprende un primer compartimento que contiene uno o más compuestos de fórmulas (I) y/o (II), y un segundo compartimento que contiene uno o más agentes químicos oxidantes como se ha definido anteriormente.

En particular, la invención se refiere a un dispositivo de teñido o "kit" de teñido de múltiples compartimentos que comprende un primer compartimento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más tintes directos de fórmula (I) como se ha definido previamente o que contiene uno o más compuestos de tipo leuco de fórmula (II) como se ha definido previamente, y un segundo compartimento que comprende uno o más agentes químicos oxidantes como se ha definido previamente.

Más particularmente, la invención se refiere a un dispositivo de teñido o kit de teñido de múltiples compartimentos que comprende un primer compartimento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más tintes

de fórmula (I) como se ha definido previamente, exentos de agente químico oxidante, y un segundo compartimento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más agentes químicos oxidantes.

- 5 De acuerdo con una realización particular, el dispositivo de teñido o kit de teñido de múltiples compartimentos comprende un primer compartimento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de tipo leuco de la fórmula (II) mencionada anteriormente, y un segundo compartimento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más agentes químicos oxidantes.

- 10 De acuerdo con una realización particular, el dispositivo puede comprender al menos un compartimento que comprende a composición cosmética que comprende uno o más compuestos de tipo leuco de la fórmula (II) mencionada anteriormente. En este caso, la composición que comprende el compuesto o compuestos de tipo leuco de fórmula (II) se aplica a las fibras de queratina, que se colorean debido a su exposición al aire.

Los dispositivos mencionados anteriormente son adecuados para teñir fibras de queratina.

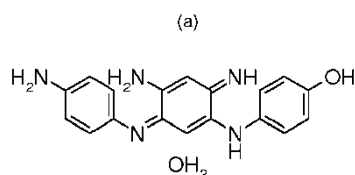
La invención también se refiere al uso de uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II), opcionalmente en presencia de uno o más agentes químicos oxidantes como se ha definido previamente, para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello.

- 15 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la invención y no limitan su alcance de modo alguno.

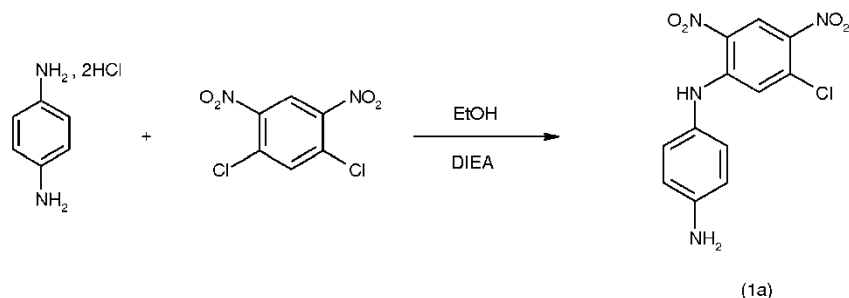
Los compuestos se caracterizaron completamente mediante métodos espectroscópicos o espectrométricos convencionales conocidos por los expertos en la materia.

Ejemplos de síntesis

• Síntesis de 4-{4-amino-3-[4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dien-1-ilamino}fenol hidrato (a)

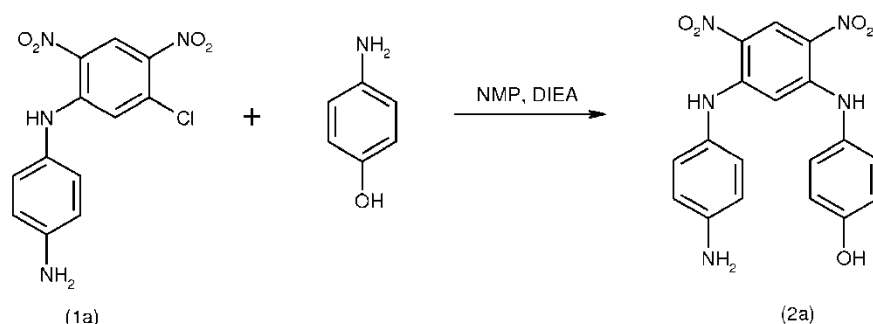


i) Síntesis de N-(5-cloro-2,4-dinitrofenil)benceno-1,4-diamina (1a)



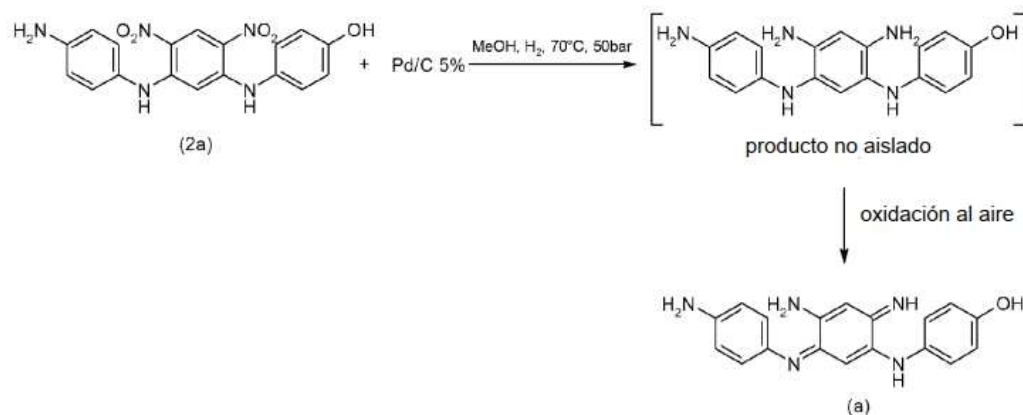
8,44 mmol de 1,5-dicloro-2,4-dinitrobenzene (2,0 g, 1 equivalente) y 27,85 mmol de diisopropiletilamina (4,85 ml, 3,3 equivalentes) se ponen en un matraz de tres bocas de 250 ml en una atmósfera inerte que contiene 40 ml de etanol. Se añaden en porciones 9,28 mmol de diclorhidrato de benceno-1,4-diamina (1,68 g, 1,1 equivalentes) mientras se mantiene la temperatura del medio de reacción por debajo de 25 °C con un baño constituido por una mezcla de hielo/agua, y la reacción se monitoriza por TLC con diclorometano como eluyente. Después de 1 hora a temperatura ambiente, la materia insoluble de color rojo oscuro formada se retira por filtración en un sinterizado, se lava con 2×20 ml de etanol, se filtra por succión y se seca en un desecador (P₂O₅, vacío, 40 °C) para dar el compuesto (1a) en forma de un sólido de color rojo oscuro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (1a).

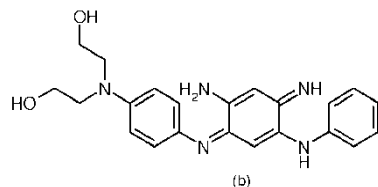
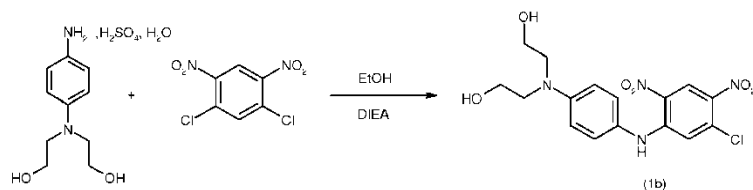
ii) Síntesis de 4-([5-[(4-aminofenil)amino]-2,4-dinitrofenil]amino)fenol (2a)

6,47 mmol de compuesto (1a) (2,0 g, 1 equivalente), 6,80 mmol de 4-aminofenol (742 mg, 1,05 equivalentes), 6,80 mmol de diisopropiletilamina (1,18 ml, 1,05 equivalentes) y 15 ml de 1-metil-2-pirrolidinona se ponen en un matraz de tres bocas de 100 ml en una atmósfera inerte. El medio de reacción se calienta a 70 °C y la reacción se controla por TLC con un eluyente constituido por una mezcla de diclorometano/metanol (95/5). Después de 1 hora a 70 °C, el calentamiento se detiene y después el medio de reacción se vierte sobre hielo. La materia insoluble de color pardo formada se retira por filtración en un sinterizado, se lava con 3×50 ml de agua, se filtra por succión y después se seca en un desecador (P₂O₅, vacío, 40 °C) para dar el compuesto (2a) en forma de un sólido de color pardo oscuro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (2a).

iii) Síntesis de 4-(4-amino-3-[4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dien-1-ilamino)fenol hidrato (a)

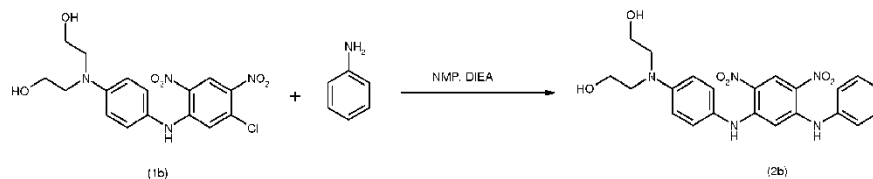
5,24 mmol de compuesto (2a) (2,0 g) se disuelven en 500 ml de metanol y después se reducen por hidrogenación catalítica con paladio al 5 % sobre carbón en presencia de hidrógeno a 70 °C a una presión de 50 bar usando un hidrogenador H-Cube midi comercializado por la compañía Thales Nanotechnologies, con un caudal de 5 ml/minuto. La solución resultante se evapora y después el sólido de color negro obtenido se purifica por cromatografía sobre sílice de fase normal con un eluyente constituido por diclorometano y metanol. Se obtiene el compuesto (a) en forma de un sólido de color pardo claro.

• Síntesis de 2-([4-[2-amino-4-imino-5-fenilaminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenil]-(2-hidroxietil)amino)etanol (b)**i) Síntesis de 2,2'-([4-[(5-cloro-2,4-dinitrofenil)amino]fenil]imino)dietanol (1b)**

63,29 mmol de 1,5-dicloro-2,4-dinitrobenzoceno (15,0 g, 1 equivalente) y 202,52 mmol de diisopropiletilamina (35,3 ml, 3,2 equivalentes) se ponen en un matraz de tres bocas de 500 ml en una atmósfera inerte que contiene 150 ml de etanol. Se añaden en porciones 66,45 mmol de sulfato de 2,2'-[(4-aminofenil)imino]dietanol hidrato (sal) (20,75 g, 1,05 equivalentes) mientras se mantiene la temperatura del medio de reacción por debajo de 25 °C con un baño constituido por una mezcla de hielo/agua, y la reacción se controla por TLC con diclorometano como eluyente. Después de 2 horas a temperatura ambiente, la materia insoluble de color pardo oscuro formada se retira por filtración en un sinterizado, se lava con 2x250 ml de agua, se filtra por succión y se seca en un desecador (P₂O₅, vacío, 40 °C) para dar el compuesto (1b) en forma de un sólido de color pardo oscuro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (1b).

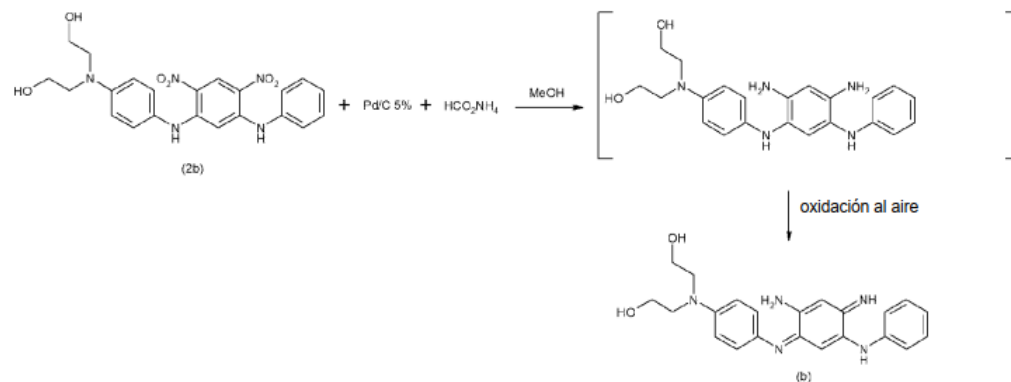
ii) Síntesis de 2,2'-[(4-[(2,4-dinitro-5-(fenilamino)fenil)amino]fenil)imino]dietanol (2b)



12,60 mmol de compuesto (1b) (5,0 g, 1 equivalente), 12,60 mmol de anilina (1,15 ml, 1 equivalente), 13,86 mmol de diisopropiletilamina (2,41 ml, 1,1 equivalentes) y 20 ml de 1-metil-2-pirrolidinona se ponen en un matraz de tres bocas de 250 ml en una atmósfera inerte. El medio de reacción se calienta a 100 °C y la reacción se controla por HPLC. Después de 6 horas a 100 °C, el calentamiento se detiene y después el medio de reacción se vierte sobre hielo. La materia insoluble de color pardo formada se retira por filtración en un sinterizado, se lava con 3x200 ml de agua, se filtra por succión y después se seca en un desecador (P₂O₅, vacío, 40 °C) para dar el compuesto (2b) en forma de un sólido de color pardo oscuro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (2b).

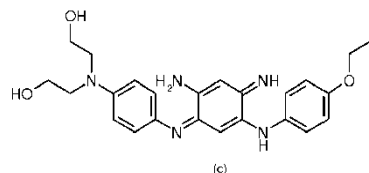
iii) Síntesis de 2-[(4-[2-amino-4-imino-5-fenilaminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenil)-(2-hidroxietil)amino]etanol (b)



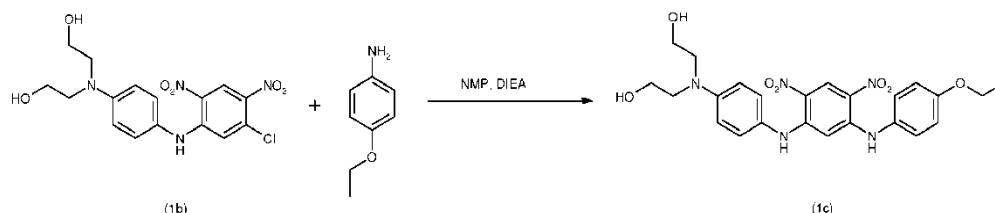
12,13 mmol de compuesto (2b) (5,5 g, 1 equivalente) y 2,7 g de paladio al 5 % sobre carbón se ponen en un matraz de tres bocas de 250 ml en una atmósfera inerte que contiene 60 ml de metanol. El medio de reacción se calienta a 65 °C, después se añaden en porciones 121,29 mmol de formiato amónico (7,65 g, 10 equivalentes) al medio de reacción y la reacción se controla por TLC (diclorometano/metanol: 95/5). Después de 2 horas a 65 °C, el medio de reacción se filtra a través de un sinterizado relleno con Celite y después el filtrado se evapora. Después, el sólido de color negro obtenido se purifica por cromatografía sobre alúmina neutra usando un eluyente constituido por una mezcla de diclorometano y metanol. Se obtiene el compuesto (b) en forma de un sólido de color negro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (b).

• Síntesis de 2-[(4-[2-amino-5-(4-etoxifenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenil)-(2-hidroxietil)amino]etanol (c)



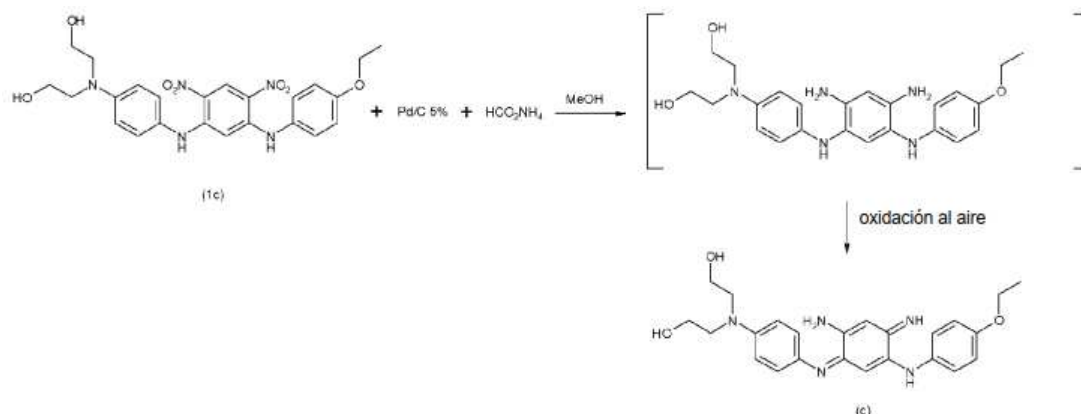
i) Síntesis de 2,2'-[4-([5-([4-etoxifenil]amino)-2,4-dinitrofenil]amino)fenil]imino]dietanol (1c)



12,60 mmol de compuesto (1b) (5,0 g, 1 equivalente), 12,60 mmol de 4-etoxianilina (1,63 ml, 1 equivalente), 13,86 mmol de diisopropiletilamina (2,41 ml, 1,1 equivalentes) y 20 ml de 1-metil-2-pirrolidinona se ponen en un matraz de tres bocas de 250 ml en una atmósfera inerte. El medio de reacción se calienta a 100 °C y la reacción se controla por HPLC. Después de 3 horas a 100 °C, el calentamiento se detiene y después el medio de reacción se vierte sobre hielo. La materia insoluble de color rojo oscuro formada se retira por filtración en un sinterizado, se lava con 3×200 ml de agua, se filtra por succión y después se seca en un desecador (P₂O₅, vacío, 40 °C) para dar el compuesto (1c) en forma de un sólido de color pardo oscuro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (1c).

ii) Síntesis de 2-[[4-[2-amino-5-(4-etoxifenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenil](2-hidroxietil)amino]etanol (c)

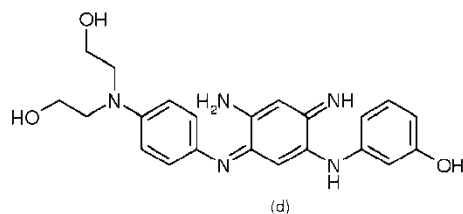


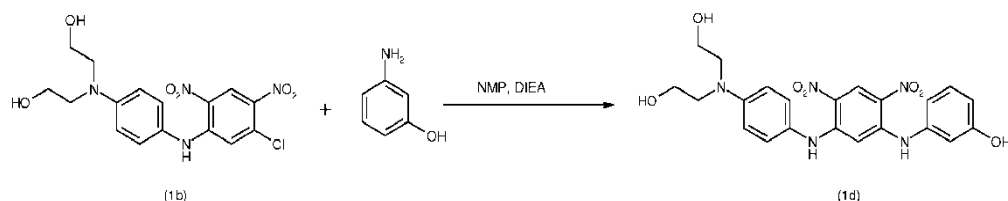
12,46 mmol de compuesto (1c) (6,2 g, 1 equivalente) y 3,0 g de paladio al 5 % sobre carbón se ponen en un matraz de tres bocas de 250 ml en una atmósfera inerte que contiene 65 ml de metanol. El medio de reacción se calienta a 65 °C, después se añaden en porciones 124,62 mmol de formiato amónico (7,86 g, 10 equivalentes) al medio de reacción y la reacción se controla por TLC (diclorometano/metanol: 95/5). Después de 2 horas a 65 °C, el medio de reacción se filtra a través de un sinterizado relleno con Celite y después el filtrado se evapora. Después, el sólido de color negro obtenido se purifica por cromatografía sobre alúmina neutra

usando un eluyente constituido por una mezcla de diclorometano y metanol. Se obtiene el compuesto (c) en forma de un sólido de color negro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (c).

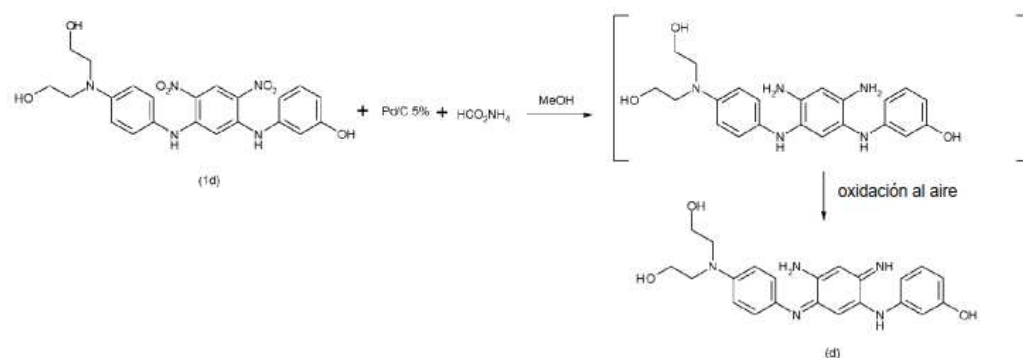
• Síntesis de 3-(4-amino-3-[4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino)fenol (d)



i) Síntesis de 3-([5-([4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil)amino]-2,4 dinitrofenil]amino)fenol (1d)

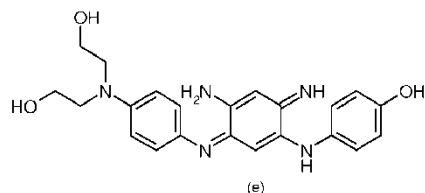
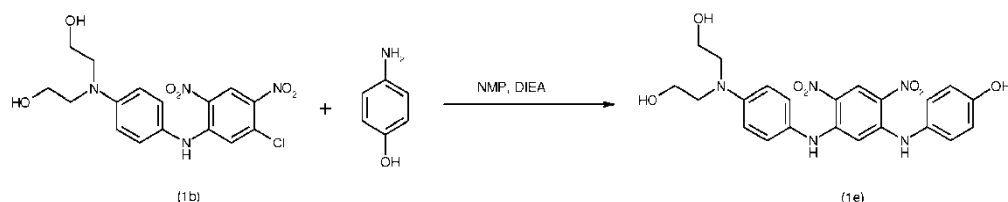
7,62 mmol de compuesto (1b) (3,0 g, 1 equivalente), 7,62 mmol de 3-aminofenol (832 mg, 1 equivalente), 8,38 mmol de diisopropiletilamina (1,46 ml, 1,1 equivalentes) y 20 ml de 1-metil-2-pirrolidinona se ponen en un matraz de tres bocas de 250 ml en una atmósfera inerte. El medio de reacción se calienta a 100 °C y la reacción se controla por TLC con un eluyente constituido por una mezcla de diclorometano/metanol (95/5). Después de 3 horas a 100 °C, el calentamiento se detiene y después el medio de reacción se vierte sobre hielo. La materia insoluble de color rojo oscuro formada se retira por filtración en un sinterizado, se lava con 3x200 ml de agua, se filtra por succión y después se seca en un desecador (P₂O₅, vacío, 40 °C) para dar el compuesto (1d) en forma de un sólido de color rojo oscuro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (1d).

ii) Síntesis de 3-(4-amino-3-[4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino)fenol (d)

7,45 mmol de compuesto (1d) (3,5 g, 1 equivalente) y 1,70 g de paladio al 5 % sobre carbón se ponen en un matraz de tres bocas de 250 ml en una atmósfera inerte que contiene 40 ml de metanol. El medio de reacción se calienta a 65 °C, después se añaden en porciones 74,55 mmol de formiato amónico (4,70 g, 10 equivalentes) al medio de reacción y la reacción se controla por TLC (diclorometano/metanol: 95/5). Después de 2 horas a 65 °C, el medio de reacción se filtra a través de un sinterizado relleno con Celite y después el filtrado se evapora. Después, el sólido de color negro obtenido se purifica por cromatografía sobre alúmina neutra usando un eluyente constituido por una mezcla de diclorometano y metanol. Se obtiene el compuesto (d) en forma de un sólido de color negro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (d).

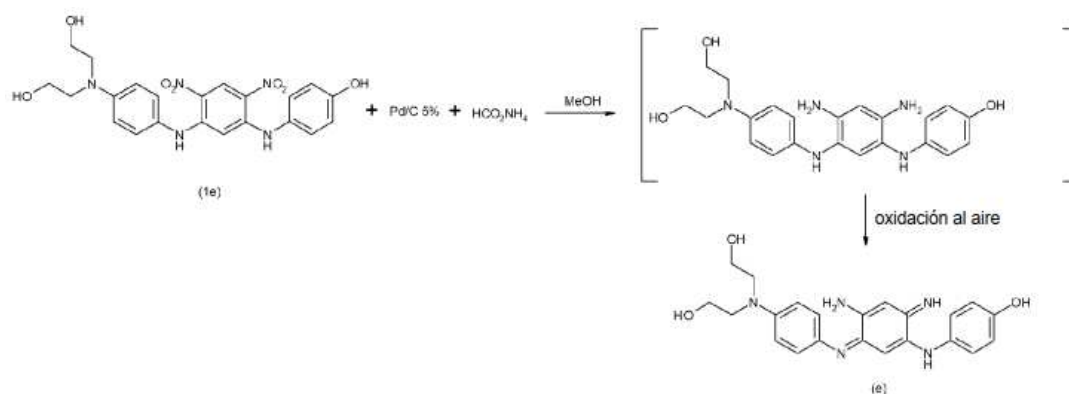
• Síntesis de 4-(4-amino-3-[4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilimino)-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino]fenol (e)***i) Síntesis de 4-([5-([4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil)amino]-2,4-dinitrofenil]amino)fenol (1e)***

12,69 mmol de compuesto (1b) (5,0 g, 1 equivalente), 12,69 mmol de 4-aminofenol (1,39 g, 1 equivalente), 13,97 mmol de diisopropiletilamina (2,43 ml, 1,1 equivalentes) y 20 ml de 1-metil-2-pirrolidinona se ponen en un matraz de tres bocas de 100 ml en una atmósfera inerte. El medio se calienta a 100 °C y la reacción se controla por TLC con

un eluyente constituido por una mezcla de diclorometano/metanol (95/5). Después de 3 horas a 100 °C, el calentamiento se detiene y después el medio de reacción se vierte sobre hielo. La materia insoluble de color rojo oscuro formada se retira por filtración en un sinterizado, se lava con 3x200 ml de agua, se filtra por succión y después se seca en un desecador (P_2O_5 , vacío, 40 °C) para dar el compuesto (1e) en forma de un sólido de color rojo oscuro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (1e).

ii) Síntesis de 4-(4-amino-3-{4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilimino}-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino)fenol (e)



11,71 mmol de compuesto (1b) (5,5 g, 1 equivalente) y 2,25 g de paladio al 5 % sobre carbón se ponen en un matraz de tres bocas de 250 ml en una atmósfera inerte que contiene 60 ml de metanol. El medio de reacción se calienta a 65 °C, después se añaden en porciones 117,15 mmol de formiato amónico (7,39 g, 10 equivalentes) al medio de reacción y la reacción se controla por TLC (diclorometano/metanol: 95/5). Después de 2 horas a 65 °C, el medio de reacción se filtra a través de un sinterizado relleno con Celite y después el filtrado se evapora. Después, el sólido de color negro obtenido se purifica por cromatografía sobre alúmina neutra usando un eluyente constituido por una mezcla de diclorometano y metanol. Se obtiene el compuesto (e) en forma de un sólido de color negro.

Los análisis por RMN y espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada (e).

Ejemplos de evaluación del teñido:

Se prepararon las composiciones cosméticas 1 a 6 a continuación:

	Composición 1	Composición 2	Composición 3	Composición 4	Composición 5
Compuesto (a)	500 mg				
Compuesto (b)		500 mg			
Compuesto (c)			500 mg		
Compuesto (d)				500 mg	
Compuesto (e)					500 mg
Agua	79,5 g	79,5 g	79,5 g	79,5 g	79,5 g
Etanol	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g	5 g	5 g	5 g

Se aplican 2,0 g de las composiciones 1 a 6 a un mechón de 1,0 g de cabello cano que contiene 90 % de canas. Después de un tiempo de reposo de 30 minutos a temperatura ambiente, el mechón se enjuaga, se lava con un champú convencional y después se seca.

Evaluación espectrocolorimétrica:

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

Acumulación de color:

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

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

En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos sobre mechones de cabello después de teñir y L_0^* , a_0^* y b_0^* representan los valores medidos sobre mechones de cabello antes de teñir. Cuanto mayor es el valor de ΔE^* , mayor es la acumulación de color.

Resultados:

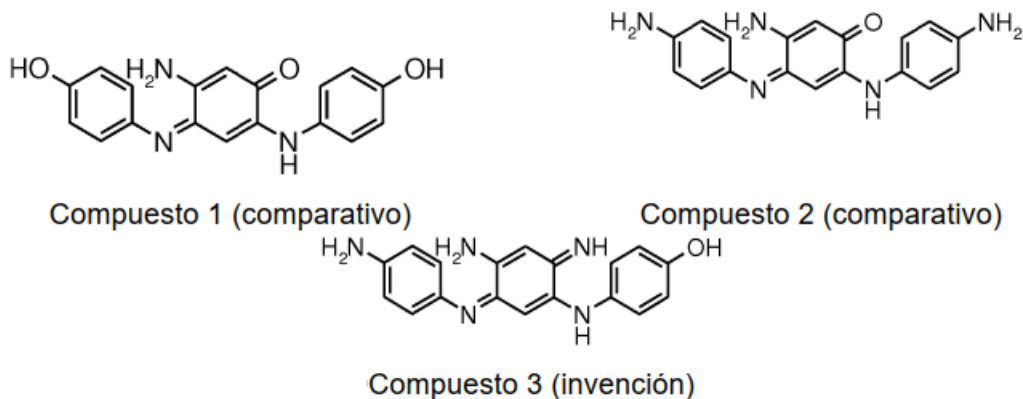
Los colores obtenidos sobre el mechón tratado de esta manera se recopilan en la tabla adjunta:

Composición 1	Composición 2	Composición 3	Composición 4	Composición 5
$L^* = 28,79$	$L^* = 24,22$	$L^* = 23,41$	$L^* = 23,52$	$L^* = 22,68$
$a^* = 3$	$a^* = -4,74$	$a^* = -1,22$	$a^* = -4,01$	$a^* = -1,1$
$b^* = 4,69$	$b^* = -0,97$	$b^* = -0,34$	$b^* = -0,89$	$b^* = -0,1$
$\Delta E^* = 35,13$	$\Delta E^* = 41,32$	$\Delta E^* = 41,63$	$\Delta E^* = 41,88$	$\Delta E^* = 42,24$
Castaño	Verde oscuro	Negro azulado	Verde oscuro	Negro azulado

A través de estos resultados se ve que las composiciones de acuerdo con la invención dan coloraciones de cabello cromáticas e intensas y una buena acumulación de color.

Ejemplos comparativos:

Las siguientes composiciones tinte A, B (comparativas) y C (invención) se prepararon a partir de los ingredientes mencionados en la tabla que se muestra a continuación. Los contenidos se expresan como porcentajes de material activo (en g) con respecto al peso total de la composición.



	Composición (comparativa)	A	Composición (comparativa)	B	Composición (invención)	C
Compuesto 1	0,5	-	-	-	-	-
Compuesto 2	-	0,5	-	-	-	-
Compuesto 3	-	-	0,5	-	-	-
Alcohol etílico puro	15	15	15	15	15	15
Alcohol bencílico	5	5	5	5	5	5
Agua	79,5	79,5	79,5	79,5	79,5	79,5

Proceso

Se aplican 2 g de cada una de las composiciones a mechones de 1 g de cabello caucásico natural que contienen 90 % de canas. Después de 30 minutos, los mechones se enjuagan, se lavan con champú y después se secan. Después, los datos colorimétricos de cada uno de los mechones se miden con un espectrofotómetro Minolta CM-3610d.

Resultados

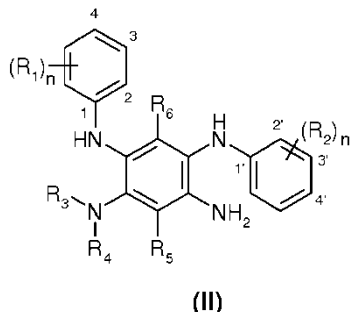
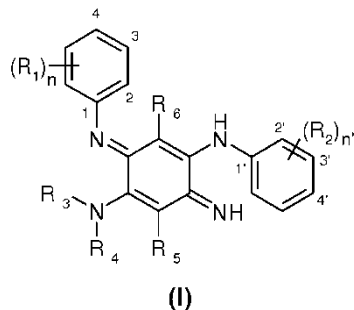
Los resultados se dan en la siguiente tabla.

	L*	a*	b*	AE	color
Composición A (comparativa)	50,24	2,94	16,52	9,66	Castaño muy muy claro
Composición B (comparativa)	47,34	1,58	12,22	13,15	Gris muy muy claro
Composición C (invención)	28,79	3,00	4,69	35,13	Castaño

A partir de la tabla anterior se ve que el color obtenido con las composiciones comparativas A y B es significativamente más claro que el obtenido con la composición C de acuerdo con la invención. También debe apreciarse que la acumulación de color es significativamente mayor para la composición de acuerdo con la invención que para la obtenida con las composiciones comparativas. Finalmente, no fue posible obtener un tono castaño con las composiciones comparativas A y B, mientras que la composición C de acuerdo con la invención permite obtener un color negro grisáceo muy intenso.

REIVINDICACIONES

1. Uso de uno o más compuestos de fórmulas (I) y/o (II) a continuación, sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos, formas tautoméricas, isómeros ópticos o isómeros geométricos de los mismos y/o solvatos de los mismos:



en los que en las fórmulas (I) y (II):

- **n** y **n'**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un número entero igual a 0, 1, 2, 3, 4 o 5; preferiblemente, **n** y **n'** representan 0 o 1;

- **R₁** y **R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

- un átomo de halógeno;
- un radical sulfónico -SO₃H o radical sulfonato -SO₃⁻;
- un radical carboxilo -CO₂H, un radical carboxilato -COO⁻;
- un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄ e hidroxialquilo C₁-C₄;

• un heterociclo no catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 6 miembros, sustituido con:

◦ un radical amonio -N⁺RR'R'', An⁻ representando R, R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, un grupo alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tal como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxietilo, y/o

◦ un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄ e hidroxialquilo C₁-C₄;

• un radical amonio -N⁺RR'R'', An⁻, con R, R' y R'' como se han definido previamente, y preferiblemente R, R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;

• amino;

• hidroxilo o tiol;

• un radical -W-R₇, en el que:

◦ W representa:

• un átomo de oxígeno o azufre,

• un grupo divalente -N(R₈)- o

• una cadena a base de hidrocarburo divalente, lineal o ramificada, saturada o insaturada, preferiblemente saturada, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, estando dicha cadena a base de hidrocarburo:

- opcionalmente sustituida con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R'' con R, R' y R'' como se han definido previamente, iv) heterociclos catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tal como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, v) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R'' con R, R' y R'' como se han definido previamente, y b) heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales

iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tal como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;

y/u

- 5 • opcionalmente interrumpida, opcionalmente comenzando y/u opcionalmente terminando con uno o más heteroátomos o grupos divalentes, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre:
- -O-, -S-, -N(R₁₀)-, -S(O)-, -S(O)₂- y -C(X)- representando X un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR₁₀ y representando R₁₀ un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), y

- combinaciones de los mismos;

- 10 preferiblemente opcionalmente interrumpida, opcionalmente comenzando y/u opcionalmente terminando con: -O-, -N(R₁₀)-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O- o -N(H)-C(NH)-NH-;

• R₇ y R₈, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

▪ un átomo de hidrógeno,

- 15 ▪ un grupo alquilo C₁-C₁₄, en particular C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, lineal o ramificado, estando dicho grupo alquilo:

- opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, tales como -O-, -S-, -N(R₈)-, -S(O)-, -S(O)₂- y -C(X)- con X como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos; y/u

- 20 • opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, iv) heterociclos catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tal como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, v) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, y b) heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tal como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;

• representando R₃ y R₄, que pueden ser iguales o diferentes:

- 30 - un átomo de hidrógeno,

- un radical alquilo (C₁-C₆) opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos entre i) hidroxilo, ii) alcoxi (C₁-C₄), iii) amino, iv) alquilamino (C₁-C₆) y v) dialquilamino (C₁-C₆);

- representando R₅ y R₆, que pueden ser iguales o diferentes, un átomo o grupo elegido entre:

- un átomo de hidrógeno,

- 35 - un átomo de halógeno,

- un radical alquilo C₁-C₆,

- un radical alquilo (C₁-C₆) sustituido con uno o más radicales elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) amino -NH₂, iii) alquilamino (C₁-C₆), y iv) dialquilamino (C₁-C₆),

- un radical alcoxi (C₁-C₆), y

- 40 - un radical alcoxi (C₁-C₆) sustituido con uno o más radicales elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) amino, iii) alquilamino (C₁-C₆), y iv) dialquilamino (C₁-C₆),

entendiéndose que:

- los compuestos de fórmulas (I) y (II) son disimétricos,

- la suma de n + n' es mayor de, o igual a, 1,

- 45 - cuando el compuesto de fórmula (I) o (II) es catiónico, opcionalmente comprende uno o más aniones An⁻ y opcionalmente uno o más cationes M⁺ para asegurar la neutralidad eléctrica de la molécula;

con:

- representando **An⁻** un anión, preferiblemente elegido entre iones bromuro, cloruro, metilsulfato y toluenosulfonato o una mezcla de estos iones;

• representando **M⁺** un catión, preferiblemente elegido entre sodio, potasio, magnesio, calcio y amonio;

5 opcionalmente en presencia de uno o más agentes químicos oxidantes, para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello.

2. Uso de compuestos de fórmulas **(I)** y/o **(II)** de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno.**

10 3. Uso de compuesto de fórmulas **(I)** y/o **(II)** de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que R₅ y R₆ representan un átomo de hidrógeno.**

4. Uso de compuesto de fórmulas **(I)** y/o **(II)** de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que n** representa un número entero igual a 0 o 1.

5. Uso de compuesto de fórmulas **(I)** y/o **(II)** de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que R₁ y R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

15 • un radical sulfónico -SO₃H o radical sulfonato -SO₃⁻;

• un radical -W'-R'₇, en el que:

• W' representa un átomo de oxígeno o azufre o un grupo divalente -N(R'₈)⁻;

20 • R'₇ y R'₈, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente saturado, que comprende de 1 a 8 átomos de carbono, estando dicha cadena a base de hidrocarburo:

25 ➤ opcionalmente sustituida con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido en la reivindicación 1, iv) heterociclos catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolios, (alquil)(C₁-C₄)piperazinios, (alquil)(C₁-C₄)pirrolidinos, (alquil)(C₁-C₄)piperidinos, morfolinos, v) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R", An⁻ con R, R' y R" como se han definido previamente, y b) heterociclo catiónico, de 5 a 10 miembros, aromático, opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre alquilo C₁-C₄; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un (alquil)(C₁-C₄)imidazolio; y/u

30 ➤ opcionalmente interrumpida con uno o más heteroátomos o grupos divalentes, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre:

- -O-, -N(R₁₀)⁻ y -C(O)⁻, con R₁₀ como se han definido en la reivindicación 1, y

- combinaciones de los mismos;

35 preferiblemente comenzando y/o terminando y/u opcionalmente interrumpida con: -O-, -N(R₁₀)⁻, -O-C(O)⁻, -C(O)-O⁻, -C(O)-N(H)⁻, -N(H)-C(O)⁻, -N(H)-C(O)-N(H)⁻, -O-C(O)-N(H)⁻, -N(H)-C(O)-O⁻ o -N(H)-C(NH)-NH⁻;

• R'₇ y R'₈, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

• un átomo de hidrógeno,

40 • un grupo alquilo C₁-C₁₄, en particular C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, lineal o ramificado, estando dicho grupo alquilo:

- opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, tales como -O-, -S-, -N(R₁₀)⁻, -S(O)⁻, -S(O)₂⁻ y -C(X)⁻ con X y R₁₀ como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos; y/u

45 • opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se han definido previamente, iv) heterociclos catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, v) heterociclos no catiónicos, aromáticos o no aromáticos,

- de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre los siguientes radicales: a) amonio $-N^+RR'R''$ con R, R' y R'' como se han definido previamente, y b) heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre alquilo C₁-C₄; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;
- 5 - n y n' representan un número entero igual a 0 o 1;
- R₃ y R₄, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C₁-C₆) o un radical alquilo (C₁-C₆) sustituido con uno o más radicales elegidos entre hidroxilo y/o alcoxi C₁-C₄; preferentemente R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno;
- 10 - R₅ y R₆ representan un átomo de hidrógeno;
- An⁻ es un contraión aniónico como se ha definido previamente, preferiblemente elegido entre iones bromuro, cloruro, metilsulfato y toluenosulfonato o una mezcla de estos iones; más preferentemente, An⁻ es un haluro y aún más preferentemente un cloruro.
- 15 6. Uso de un compuesto de fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que R₁ y R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo -WR₇ en el que:
- W representa un átomo de oxígeno o un grupo divalente -N(R₈)-;
 - R₇ y R₈ representan:
 - un átomo de hidrógeno,
 - un grupo alquilo C₁-C₈;
- 20 ➤ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre -O-, -S-, -N(R₁₀)- con R₁₀ como se ha definido en la reivindicación 1, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)- representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R₁₀ con R₁₀ como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos preferiblemente elegidas entre: -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH-; y/u
- 25 ➤ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino, iv) mono- y/o dialquilamino C₁-C₄, v) amonios $-N^+RR'R''$, con R, R' y R'' como se han definido en la reivindicación 1, vi) heteroarilos o heterociclos de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo o heterociclo catiónico de 5 o 6 miembros, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como imidazolios, piperazinios, pirrolidinios, morfolinios y piperidinios, y vii) heteroarilos o heterociclos no catiónicos, de 5 o 6 miembros, opcionalmente sustituidos con un radical elegido entre amonios $-N^+RR'R''$ con R, R' y R'' como se han definido previamente, y heteroarilos catiónicos de 5 a 10 miembros, tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio.
- 30 7. Uso de un compuesto de fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que R₁ y R₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo elegido entre:
- 35 • un radical -OR₇;
- un radical -SR₇;
- un radical -NR₇R₈;
- un radical alquilo C₁-C₁₄, en particular C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, lineal o ramificado, estando dicho radical alquilo:
- 40 ◦ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre -O-, -S-, -N(H)-, -N(R₁₀)- con R₁₀ como se ha definido en la reivindicación 1, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)- representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R₁₀ con R₁₀ como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos preferiblemente elegidas entre: -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH-; y/u
- 45 ◦ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino -NH₂, iv) mono- y/o dialquilamino C₁-C₆, v) amonios $-N^+RR'R''$ con R, R' y R'' como se han definido en la reivindicación 1, y vi) heterociclos catiónicos, de 5 a 10 miembros, aromáticos o no aromáticos, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, vii) heterociclos

no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre los siguientes radicales:

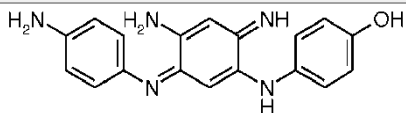
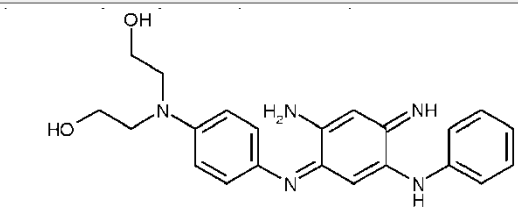
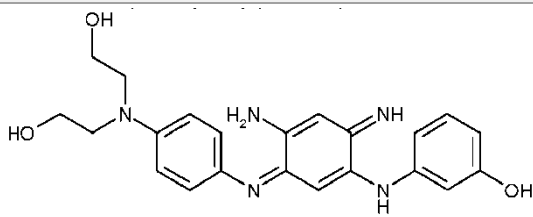
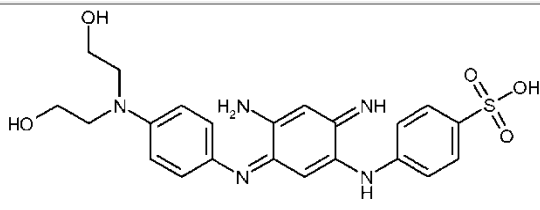
- amonios -N⁺RR'R'' con R, R' y R'' como se han definido previamente, y/o
- 5 • heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido, preferiblemente un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;
- un radical hidroxilo, amino, alquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.
- un radical alcoxi C₁-C₁₄, en particular C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, lineal o ramificado, estando dicho radical alcoxi:
- 10 ◦ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre -O-, -S-, -N(R₁₀)- con R₁₀ como se ha definido previamente, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)- representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R con R como se ha definido previamente, o combinaciones de los mismos preferiblemente elegidas entre: -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH-; y/u
- 15 ◦ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino -NH₂, iv) mono- y/o dialquilamino C₁-C₆, v) amonios -N⁺RR'R'' con R, R' y R'' como se han definido previamente, y vi) heterociclos catiónicos, de 5 a 10 miembros, aromáticos o no aromáticos, opcionalmente sustituidos, preferiblemente un heteroarilo catiónico de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio, vii) heterociclos
- 20 no catiónicos, aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido entre los siguientes radicales:
- amonios -N⁺RR'R'' con R, R' y R'' como se han definido previamente, y/o
- heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido, preferiblemente un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;
- 25 un radical hidroxilo, amino, alquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.
- 8. Uso de un compuesto de fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que n y n'** representan un número entero igual a 1, y **R₁** y **R₂**, como se han descrito en una
- 30 cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 y 6, están, respectivamente, en posición 4 y 4'.
- 9. Uso de un compuesto de fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que n** representa un número entero igual a 1, n' representa un número entero igual a 0, y **R₁**, como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 y 6, está en posición 4.
- 10. Uso de un compuesto de fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho heterociclo o heterociclos catiónicos se eligen entre imidazolios, piperazinos, pirrolidinos, morfolinos y piperidinos; opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser iguales o
- 35 diferentes, elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo (C₁-C₄).
- 11. Uso de un compuesto de fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho heterociclo o heterociclos no catiónicos son de 5 o 6
- 40 miembros y se eligen preferiblemente entre piperidinas, piperazinas, pirrolidinas, morfolinas, tiazoles, imidazoles y piridinas, más preferentemente se eligen entre piperidinas, piperazinas, pirrolidinas, morfolinas e imidazoles, estando posiblemente los heterociclos no catiónicos de 5 o 6 miembros sustituidos especialmente con:
- un radical amonio -N⁺RR'R'', An⁺ representando R, R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, un grupo alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tal como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxietilo, y/o
- 45 • un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales iguales o diferentes elegidos entre radicales (hidroxi)alquilo (C₁-C₄).
- 12. Uso de un compuesto de fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho heterociclo o heterociclos no catiónicos son pirrolidinas sustituidas especialmente con:
- un radical amonio -N⁺RR'R'', An⁺ con R, R' y R'' como se han definido previamente, preferiblemente un radical
- 50 trimetilamonio, y/o

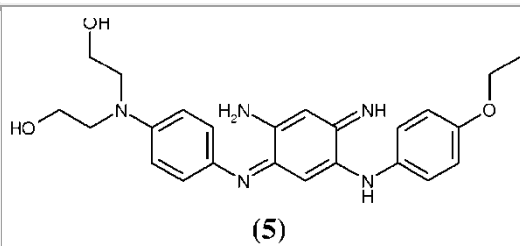
- un heterociclo catiónico, aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos (hidroxi)alquilo (C₁-C₄).

13. Uso de un compuesto de fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** R₁ y R₂, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo elegido entre:

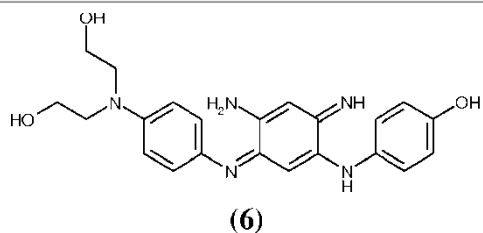
- 5
- hidroxilo,
 - amino,
 - (di)(hidroxi)alquilamino (C₁-C₆),
 - (hidroxi)alcoxi (C₁-C₆), en particular alcoxi C₁-C₆ tal como metoxi o etoxi,
 - (di)(alcoxi)alquilamino.

- 10
14. Uso de un compuesto de fórmulas (I) y/o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se elige entre los compuestos (1) a (16) y (1') a (16'), y también los isómeros geométricos u ópticos de los mismos, tautómeros de los mismos, sales de bases o ácidos minerales u orgánicos de los mismos, o solvatos de los mismos tales como hidratos:

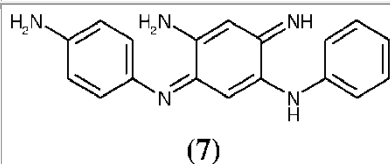
 (1)	
4-{4-amino-3-[4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino}fenol	 (2)
2-[[4-[2-amino-4-imino-5-fenilaminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenil]-(2-hidroxietil)amino]etanol	 (3)
3-(4-amino-3-{4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilimino}-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino)fenol	 (4)
ácido 4-(4-amino-3-{4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilimino}-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino)bencenosulfónico	



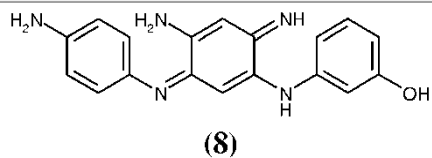
2-[[4-[2-amino-5-(4-etoxifenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenil](2-hidroxietyl)amino]etanol



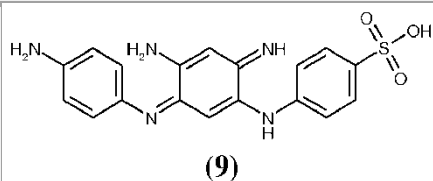
4-(4-amino-3-{4-[bis(2-hidroxietyl)amino]fenilimino}-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino)fenol



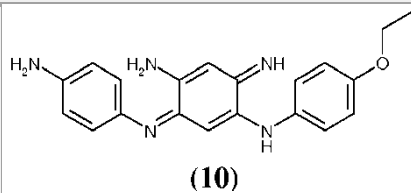
3-[4-aminofenilimino]-6-imino-N'-1-fenilciclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina



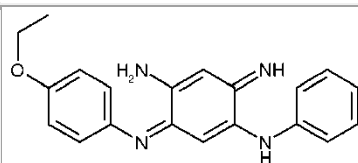
3-{4-amino-3-[4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino}fenol



ácido 4-{4-amino-3-[4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dienilamino}bencenosulfónico

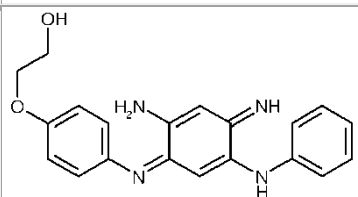


3-[4-aminofenilimino]-N'-1'-(4-etoxifenil)-6-iminociclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina



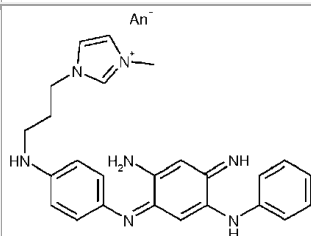
(11)

3-[4-etoxifenilimino]-6-imino-N'1-fenilciclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina



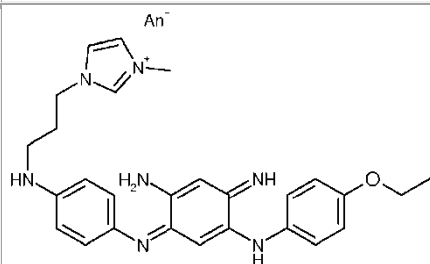
(12)

2-{4-[2-amino-4-imino-5-fenilaminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenoxi}etanol



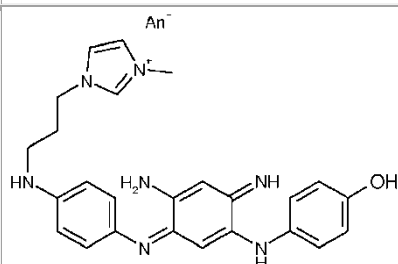
(13)

sal de 3-(3-{4-[2-amino-4-imino-5-fenilaminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenilamino}propil)-1-metil-3H-imidazol-1-io



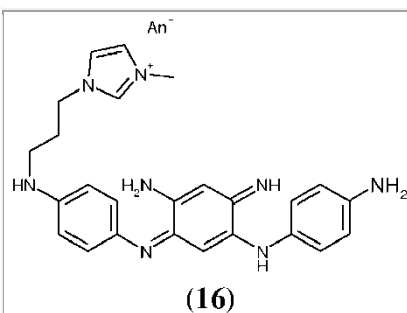
(14)

sal de 3-(3-{4-[2-amino-5-(4-etoxifenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenilamino}propil)-1-metil-3H-imidazol-1-io



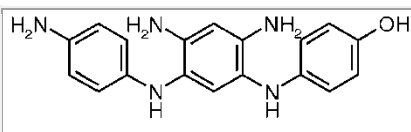
(15)

sal de 3-(3-{4-[2-amino-5-(4-hidroxifenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenilamino}propil)-1-metil-3H-imidazol-1-io

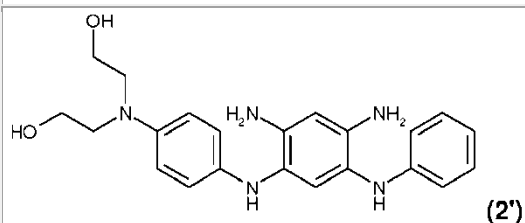


sal de 3-(3-{4-[2-amino-5-(4-aminofenilamino)-4-iminociclohexa-2,5-dienilidenoamino]fenilamino}propil)-1-metil-3H-imidazol-1-io

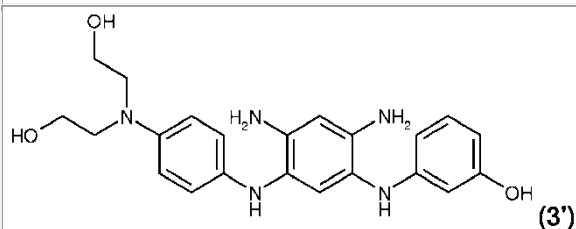
con An⁻ como se ha definido en la reivindicación 1,



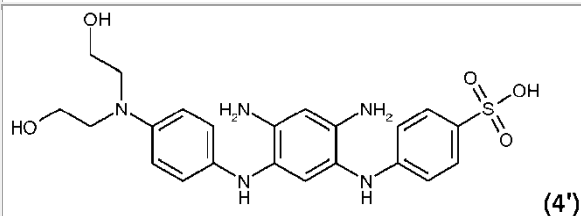
4-({2,4-diamino-5-[(4-aminofenil)amino]fenil}amino)fenol



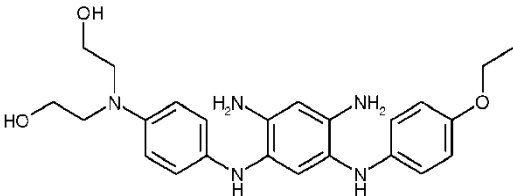
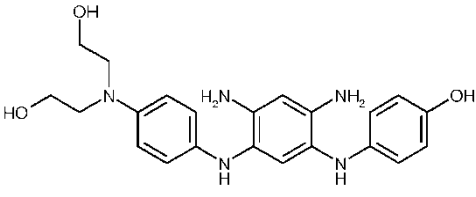
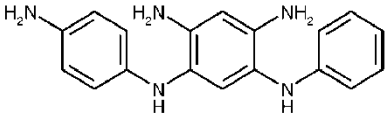
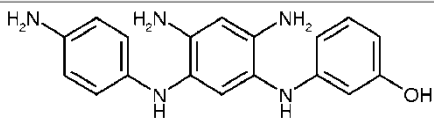
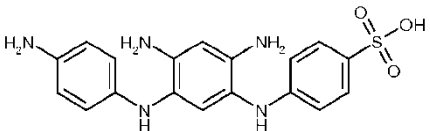
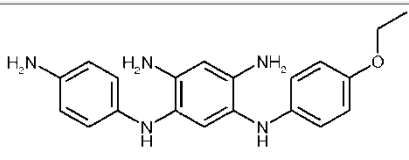
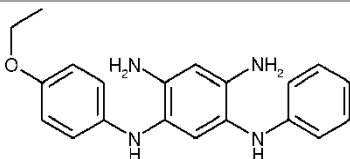
2,2'-[4-{{2,4-diamino-5-(fenilamino)fenil}amino}fenil]imino]dietanol

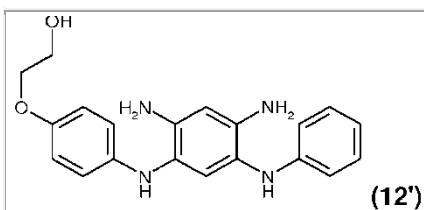


3-{{2,4-diamino-5-({4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}amino)fenil}amino)fenil}amino}fenol

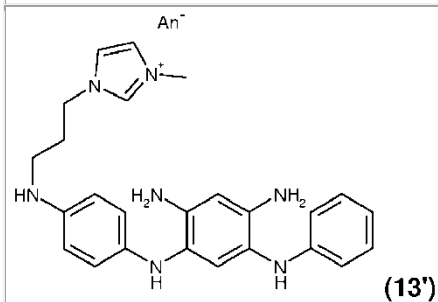


ácido 4-{{2,4-diamino-5-({4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}amino)fenil}amino)fenil}amino}bencenosulfónico

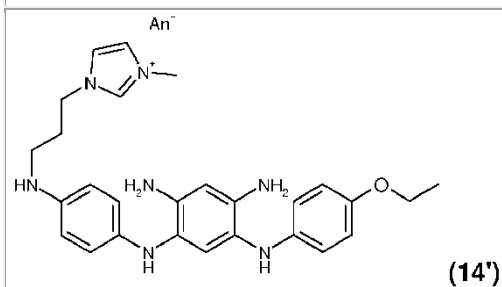
 (5')
2,2'-[4-({2,4-diamino-5-[(4-etoxifenil)amino]fenil}amino)fenil]imino}dietanol
 (6')
4-{{2,4-diamino-5-({4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}amino)fenil}amino}fenol
 (7')
4-{{2,4-diamino-5-({4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}amino)fenil}amino}fenol
 (8')
3-({2,4-diamino-5-[(4-aminofenil)amino]fenil}amino)fenol
 (9')
ácido 4-({2,4-diamino-5-[(4-aminofenil)amino]fenil}amino)bencenosulfónico
 (10')
N-(4-aminofenil)-N5-(4-etoxifenil)benceno-1,2,4,5-tetramina
 (11')
N-(4-etoxifenil)-N5-fenilbenceno-1,2,4,5-tetramina



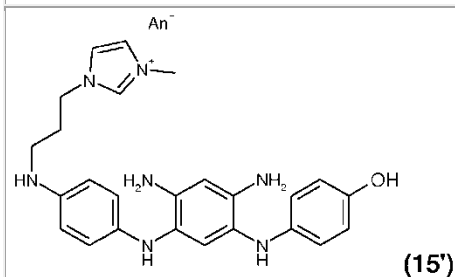
2-(4-[[2,4-diamino-5-(fenilamino)fenil]amino]fenoxi)etanol



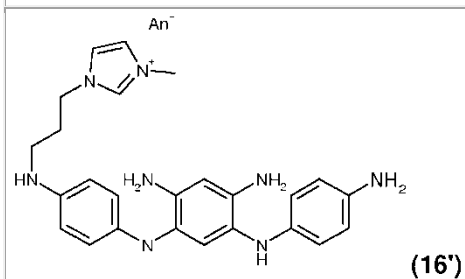
sal de 1-(3-[[4-[[2,4-diamino-5-(fenilamino)fenil]amino]fenil]amino]propil)-3-metil-1H-imidazol-3-io



sal de 1-(3-[[4-[[2,4-diamino-5-[(4-etoxifenil)amino]fenil]amino]fenil]amino]propil)-3-metil-1H-imidazol-3-io



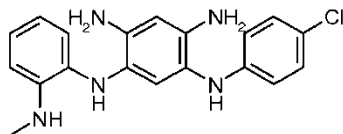
sal de 1-(3-[[4-[[2,4-diamino-5-[(4-hidroxifenil)amino]fenil]amino]fenil]amino]propil)-3-metil-1H-imidazol-3-io



sal de 1-(3-[[4-[[2,4-diamino-5-[(4-aminofenil)amino]fenil]amino]fenil]amino]propil)-3-metil-1H-imidazol-3-io

con An⁻ como se ha definido en la reivindicación 1.

15. Compuesto de fórmulas (I) y (II) como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, entendiéndose que el compuesto de fórmula (II) no puede representar el siguiente compuesto:



5 16. Composición cosmética que comprende uno o más compuestos de fórmulas (I) y (II) como se ha definido en la reivindicación anterior; eligiéndose preferiblemente los compuestos de fórmula (I) y de fórmula (II) entre los compuestos (1) a (16) y los compuestos (1') a (16'), como se ha descrito en la reivindicación 14.

17. Composición de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada por que** no comprende ningún agente químico oxidante.

10 18. Composición que comprende uno o más compuestos de fórmulas (I) y/o (II) como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, preferentemente uno o más compuestos de fórmula (II), **caracterizada por que** también comprende uno o más agentes químicos oxidantes elegidos, en particular, entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidadas (con sus posibles cofactores), entre las que puede hacerse mención de peroxidases, oxidoreductasas de 2 electrones tales como uricasas y oxigenasas de 4 electrones, por ejemplo, lacasas, y preferiblemente, el agente
15 químico oxidante es peróxido de hidrógeno.

19. Proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, en una o más etapas, que comprende las siguientes etapas:

• la aplicación a dichas fibras de queratina de una composición que comprende uno o más compuestos de fórmulas (I) y/o (II) como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14;

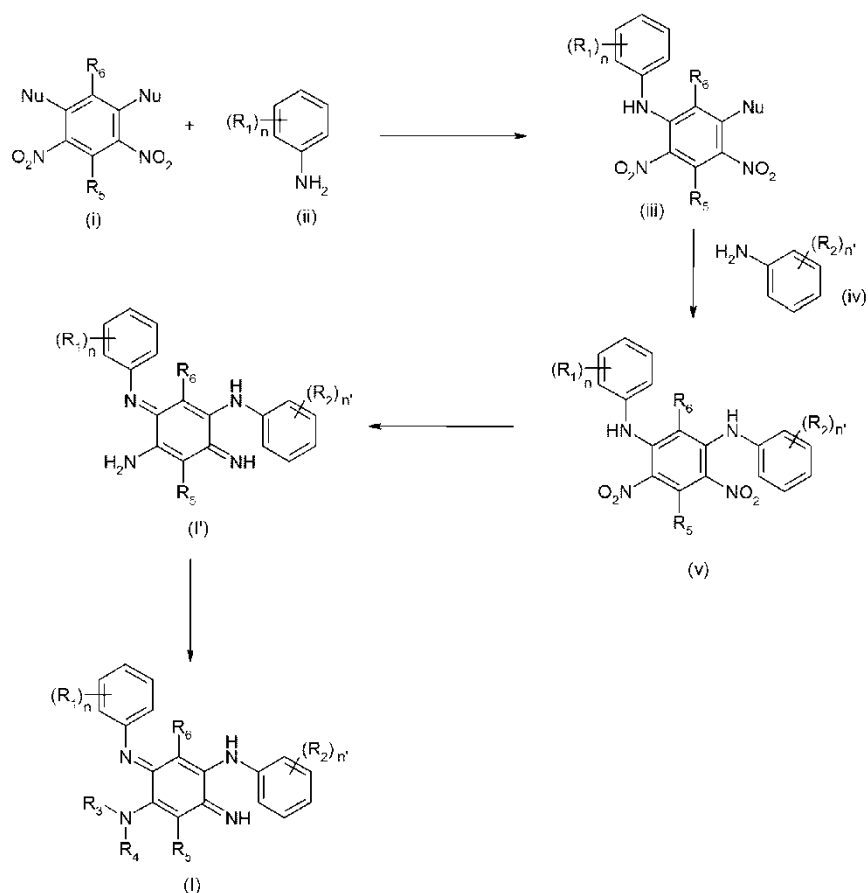
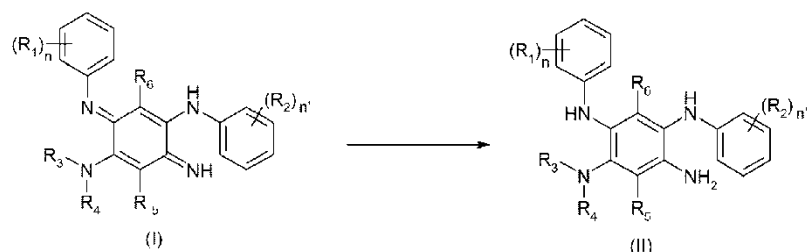
20 • o la aplicación secuencial a dichas fibras de queratina, en una primera etapa a), de una composición que comprende uno o más compuestos de fórmula (II) como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y después, en una segunda etapa b), de una composición oxidante, que comprende uno o más agentes químicos oxidantes como se ha descrito en la reivindicación 18;

25 entendiéndose que, entre la etapa a) y la etapa b), dichas fibras pueden enjuagarse y/o lavarse y después, opcionalmente, secarse.

20. Proceso de acuerdo con la reivindicación 19 para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, en una o más etapas, en el que una composición como se ha definido en una de las reivindicaciones 16, 17 o 18 se aplica a dichas fibras, y después las fibras opcionalmente se enjuagan, y/o se lavan, y dichas fibras se secan o se dejan secar.

30 21. Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en el que una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de fórmula (II) como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 se aplica a dichas fibras, y después las fibras opcionalmente se enjuagan, y/o se lavan, y dichas fibras se secan o se dejan secar.

35 22. Proceso para preparar compuestos de fórmulas (I) y (II) como se ha definido en la reivindicación 15, de acuerdo con el siguiente esquema:

acceso a los compuestos (I):acceso a los compuestos (II):

que consiste, para los compuestos (I):

- 5 a) en una primera etapa, en hacer reaccionar un equivalente molar de un compuesto de 1,5-dinitrobenzene (i) que comprende en las posiciones 2 y 4 un grupo nucleófilo Nu con un equivalente molar de compuesto de anilina (ii); representando Nu un grupo nucleófilo, tal como un átomo de halógeno, por ejemplo un átomo de cloro o un grupo metóxido, tosilato, mesilato o sulfonato; realizándose preferiblemente esta reacción i) en un disolvente prótico polar tal como en agua o una mezcla de agua/alcohol C_1-C_{10} tal como etanol o en un disolvente aprótico polar tal como en 1-metil-2-pirrolidinona, acetona, acetonitrilo, piridina o N,N-dimetilformamida, ii) y/o en presencia de uno o más agentes basificantes minerales u orgánicos, como se define a continuación, elegidos en particular entre diisopropiletilamina, trimetilamina, hidróxido sódico, hidróxido potásico, un carbonato mineral tal como carbonato potásico, o un acetato, iii) y/o a una temperatura de entre $0^\circ C$ y $75^\circ C$, preferiblemente a $75^\circ C$; y después
- 10 b) en una segunda etapa, en mantener el medio de reacción en agitación durante un periodo de tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se realiza a temperatura ambiente; y después
- 15 c) opcionalmente purificar el producto de reacción (iii) mediante una técnica convencional tal como recristalización, filtración o cromatografía;
- 20 d) en una tercera etapa, en hacer reaccionar el compuesto (iii) con un equivalente molar de compuesto de anilina (iv); realizándose preferiblemente esta reacción i) en un disolvente prótico polar tal como en agua o una mezcla de agua/alcohol C_1-C_{10} tal como etanol o en un disolvente aprótico polar tal como en 1-metil-2-pirrolidinona, acetona,

- acetonitrilo, piridina o N,N-dimetilformamida; ii) y/o en presencia de uno o más agentes basificantes minerales u orgánicos, como se define a continuación, elegidos en particular entre diisopropiletilamina, trimetilamina, hidróxido sódico, hidróxido potásico, un carbonato mineral tal como carbonato potásico, o un acetato, iii) y/o a una temperatura de entre la temperatura ambiente, es decir, 25 °C, y la temperatura de reflujo del disolvente, preferiblemente a temperatura ambiente; y después
- 5 e) en una cuarta etapa, en mantener el medio de reacción en agitación durante un periodo de tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas; y después
- f) opcionalmente purificar el producto de reacción **(v)** mediante una técnica convencional tal como recristalización, filtración o cromatografía;
- 10 g) de acuerdo con otra variante, el compuesto **(iii)** no se purifica, y se hace reaccionar con un equivalente molar de compuesto de anilina **(iv)** en las mismas condiciones que en las etapas d) y e), para dar el producto **(v)**, que opcionalmente se purifica mediante una técnica convencional tal como recristalización, filtración o cromatografía;
- 15 h) en una quinta etapa, en realizar una reacción de reducción sobre el compuesto **(v)**; realizándose preferiblemente la reducción del compuesto **(v)** en presencia de hidrazina, de formiato amónico, o en una atmósfera de hidrógeno, y en presencia de un catalizador de hidrogenación especialmente a base de un metal, por ejemplo paladio, níquel o rodio, realizándose la reducción preferentemente con paladio sobre carbón (Pd/C) en una atmósfera de hidrógeno; realizándose preferentemente esta reacción en un disolvente tal como ésteres, en particular tales como acetatos de alquilo (C₁-C₆), en particular acetato de etilo, alcoholes (C₁-C₆) (es decir, un compuesto de fórmula R-OH con R = alquilo (C₁-C₆)) tales como etanol o metanol, y mezclas de los mismos; siendo aún mejor que el disolvente sea etanol, metanol o una mezcla de los dos; para dar el compuesto **(I')**; y después
- 20 i) estando posiblemente el compuesto **(I')** N-sustituido con reactivos halogenados R₃-Hal y R₄-Hal, representando Hal un átomo de halógeno, preferiblemente Cl o I, preferiblemente con calentamiento al punto de reflujo del disolvente y en presencia de un agente alcalino, en particular en un disolvente aprótico polar tal como THF, para dar el compuesto **(I)** de acuerdo con la invención después de la filtración, la eliminación del precipitado y opcionalmente la purificación por cromatografía o recristalización;
- 25 j) consistiendo dicho proceso para los compuestos **(II)** en realizar una reacción de reducción sobre los compuestos **(I)**;
- entendiéndose que en las fórmulas **(i)**, **(ii)**, **(iii)**, **(iv)**, **(v)**, **(vi)**, **(vii)**, **(I)** y **(II)**, los radicales **R₁** a **R₁₀**, **n** y **n'** son como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 30 23. Dispositivo de múltiples compartimentos que comprende un primer compartimento que contiene uno o más compuestos de fórmulas **(I)** y/o **(II)** como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y un segundo compartimento que comprende uno o más agentes oxidantes químicos como se ha definido en la reivindicación 18.