

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 858 974**

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/EP2017/082989**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018 WO18109156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2017 E 17835629 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2020 EP 3554467**

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

30 Prioridad:

16.12.2016 FR 1662657

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2021

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 2 858 974 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 simétricos, procedimiento para su preparación, composición cosmética que comprende al menos uno de estos tintes y uso de los mismos

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

Es una práctica conocida teñir fibras queratínicas y, en particular, el cabello, con composiciones cosméticas que contienen uno o más tintes directos, de acuerdo con un proceso de "tinción directa".

El proceso convencionalmente utilizado en la tinción directa consiste en aplicar a las fibras queratínicas uno o más tintes directos, o moléculas colorantes, que tengan afinidad por dichas fibras, dejándolos reposar sobre las fibras y luego 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, los colorantes que resultan de los mismos son temporales o semi-permanentes, ya que la naturaleza de las interacciones que unen los tintes directos a la fibra queratínica y su desorción de la superficie y/o el núcleo de la fibra son responsables de su débil poder de tinción y su escasa solidez con respecto al lavado, las inclemencias del tiempo o la transpiración.

Estos tintes también pueden tener el inconveniente de carecer de estabilidad frente a la luz, debido a la escasa resistencia del cromóforo al ataque fotoquímico, que tiene una tendencia a conducir a la decoloración a lo largo del tiempo de la coloración de las fibras queratínicas y/o al cambio en el color.

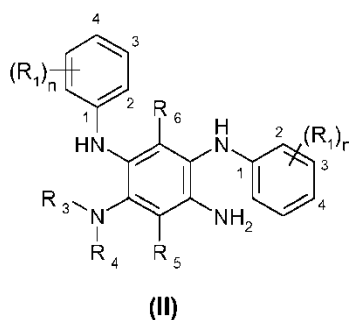
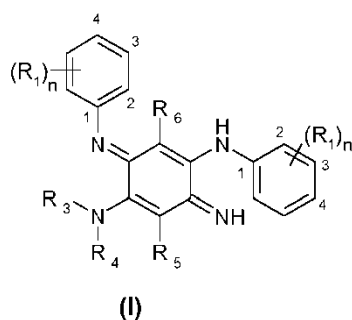
Además, aunque actualmente se puede acceder a una amplia gama de colores, generalmente resulta necesario combinar tres tintes de colores complementarios - principio tricromático - para obtener un tono castaño natural, castaño oscuro, marrón o negro (véanse, por ejemplo, los documentos WO 95/15144 y WO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

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

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

Un objetivo particular de la presente invención es también ser capaz de teñir eficientemente fibras queratínicas claras de color castaño, castaño oscuro, marrón o marrón con un brillo o incluso negro, con un solo tipo de tinte de fórmula (I) o (II) tal como se define más adelante.

Estos objetivos se consiguen con la presente invención, un objeto de la cual es especialmente un procedimiento de tinción de fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en una o más etapas, que comprende la aplicación a dichas fibras queratínicas de una composición que comprende una o más compuestos de fórmula (I) y/o (II) que figuran más adelante, sales o bases de ácidos orgánicos o minerales de los mismos, formas tautoméricas, isómeros ópticos o isómeros geométricos de los mismos y/o solvatos de los mismos:



en cuyas fórmulas (I) y (II):

- **n** representa un número entero igual a 0, 1, 2, 3, 4 o 5; preferiblemente **n** representa 0 o 1;
- **R₁** representa:
 - un átomo de halógeno;
 - un radical sulfónico -SO₃H o un radical sulfonato -SO₃;
 - un radical carboxilo -CO₂H. un radical carboxilato -COO⁻;
 - un heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes elegidos de 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", con R, R' y R", que pueden ser idénticos o diferentes, representando un grupo alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tales como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxietilo, y/o
 - un heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes elegidos de alquilo C₁-C₄ e hidroxialquilo C₁-C₄;
 - un radical amonio -N⁺RR'R", con R, R' y R" tal como se definió previamente, y preferiblemente R, R' y R", que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo, o
 - un radical -W-R₇, en el que:
 - W representa
 - un átomo de oxígeno o azufre,
 - un grupo divalente -N(R₈)- o
 - una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, preferiblemente saturada, divalente, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, estando dicha cadena hidrocarbonada:
 - opcionalmente sustituida con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonio -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente, iv) 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 de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R", con R, R' y R" tal como se han definido previamente y b) heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes. elegidos de 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; y/o
 - opcionalmente interrumpida, comenzando opcionalmente y/o terminando opcionalmente con uno o más heteroátomos o grupos divalentes, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de:
 - -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; de preferencia, eventualmente interrumpida, eventualmente comenzando y/o eventualmente 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-;

◦ R_7 y R_8 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan:

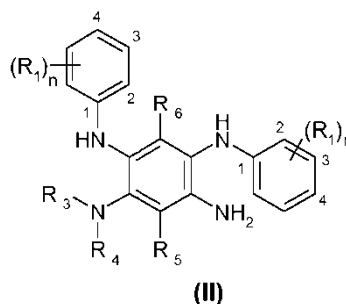
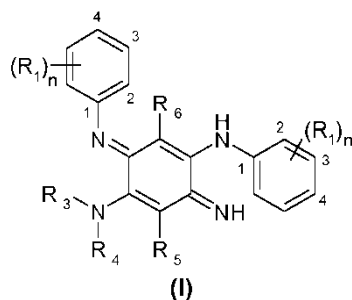
- 5
 - un átomo de hidrógeno,
 - un grupo alquilo C_1-C_{14} , lineal o ramificado, en particular C_1-C_8 y preferiblemente C_1-C_6 , estando dicho grupo alquilo:
 - 10 - opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, tales como $-O-$, $-S-$, $-N(R_{10})-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$ y $-C(X)-$, con X y R_{10} como se definieron previamente, o combinaciones de los mismos; y/o
 - 15 - opcionalmente sustituida con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C_1-C_6)amino, iii) amonio $-N^+RR'R''$, con R , R' y R'' como se definieron previamente, iv) 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 (C_1-C_4), tales como (alquil)(C_1-C_4)imidazolio, v) heterociclos no catiónicos de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: a) amonio $-N^+RR'R''$, con R , R' y R'' tal como se han definido previamente y b) heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes, elegidos de alquilo C_1-C_4 ; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C_1-C_4), tales como (alquil)(C_1-C_4)imidazolio;
 - 20
 - 25 • representando R_3 y R_4 un átomo de hidrógeno;
 - R_5 y R_6 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo o grupo elegido de:
 - 30 - un átomo de hidrógeno,
 - un átomo de halógeno,
 - un radical alquilo C_1-C_6 ,
 - 35 - un radical alquilo (C_1-C_6) sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) amino $-NH_2$, iii) alquil (C_1-C_6)amino y iv) dialquil (C_1-C_6)amino,
 - un radical alcoxi C_1-C_6 , y
 - 40 - un radical alcoxi (C_1-C_6) sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) amino-, iii) alquil (C_1-C_6)amino y iv) dialquil (C_1-C_6)amino;

entendiéndose que

- 45 - los compuestos de fórmula (I) y (II) son simétricos,
- cuando el compuesto de fórmula (I) o (II) es catiónico, comprende opcionalmente uno o más aniones An^- y opcionalmente uno o más cationes M^+ para asegurar la neutralidad eléctrica de la molécula; designando:
 - 50 ▪ An^- un anión, preferiblemente elegido de iones bromuro, cloruro, metilsulfato y toluenosulfonato o una mezcla de estos iones;
 - 55 ▪ representando M^+ un catión, preferiblemente elegido de 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), tal como se definió previamente, y/o de las formas leuco de los mismos (II) como se definieron previamente, opcionalmente en presencia de uno o más agentes oxidantes químicos, para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

La presente invención también se refiere a una composición cosmética para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende uno o más tintes directos de azometina de fórmula (I) y/o sus formas leuco (II) tal como se definieron previamente. Entendiéndose que el o los tintes de fórmula (I) son distintos de los compuestos i a viii tal como se define en la reivindicación 13.



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

Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención puede dar coloraciones que son resistentes a los diversos factores de ataque a los que pueden estar sometidas las fibras queratínicas, tales como las inclemencias del tiempo, la luz, los lavados y la transpiración.

Además, el procedimiento de acuerdo con la invención puede teñir satisfactoriamente fibras queratínicas, especialmente la producción de potentes colorantes cromáticos y escasamente selectivos colorantes, y/o colorantes con buena acumulación de color.

Es práctica conocida el uso de tintes directos de azometina para teñir fibras queratínicas, pero estos tintes no siempre son satisfactorios en términos de propiedades de tinción.

Los nuevos tintes directos de azometina de fórmula **(I)** o los precursores de tinción directa **(II)** tienen la característica de ser simétricos y tienen la ventaja de producir colores potentes y escasamente cromáticos. Además, es posible obtener colores naturales, especialmente de color marrón intenso, de color marrón oscuro, negro o incluso colores verdes, en fibras queratínicas blancas utilizando un solo colorante directo de azometina de fórmula **(I)** o un solo precursor de tinción directa **(II)**, sin tener que utilizar necesariamente una mezcla de varios tintes directos, o una mezcla de varios precursores de tinción directa, 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 a la luz o a los lavados, como resultado de lo cual se observa muy a menudo un cambio de color poco estético. Ahora bien, los tintes de la invención muestran buena estabilidad con respecto a agentes externos tales como la luz y los lavados una vez aplicados al cabello, y también buena estabilidad 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 oxidantes químicos, para teñir fibras queratínicas, especialmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

Los compuestos de tipo leuco de fórmula **(II)** utilizados en condiciones oxidantes tienen, por lo tanto, la ventaja de dar coloraciones que son resistentes a los diversos factores de ataque a los que pueden estar sometidas las fibras queratínicas, tales como las inclemencias del tiempo, los lavados, la luz o la transpiración.

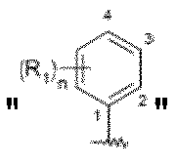
Además, el procedimiento de tinción que utiliza compuestos incoloros o débilmente coloreados de fórmula **(II)**, seguido de una etapa de revelar el color en presencia de un agente oxidante químico hace posible producir una tinción "limpia", es decir, una tinción que produce muy poco o ninguna mancha en ropa o la ropa blanca tales como toallas utilizadas durante dicho procedimiento.

La invención también se refiere a un dispositivo de un solo compartimiento o multi-compartimiento que comprende un primer compartimiento que contiene uno o más compuestos de fórmula **(I)** y/o **(II)** y, opcionalmente, un segundo compartimiento que comprende uno o más agentes oxidantes químicos.

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 fines de la invención, a menos que se indique lo contrario:

- El término "simétrico" significa que las 2 unidades



presentes en los compuestos de fórmula (I) o (II), son estrictamente idénticas (incluso R_1 , incluso n e incluso las posiciones incluso en el anillo).

- La expresión "anión o *contraión aniónico*" significa un anión o un grupo aniónico inorgánico u orgánico cosméticamente aceptable derivado de una sal de ácido orgánico o mineral asociado con la carga catiónica del tinte; más particularmente, el anión se elige de: i) haluros, tales como cloruro o bromuro; ii) sulfonatos de alquilo, incluyendo sulfonatos de alquilo C_1-C_6 : $Alk-S(O)_2O^-$, tal como sulfonato o mesilato de metilo y sulfonato de etilo; iii) arilsulfonatos: $Ar-S(O)_2O^-$, tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; iv) citrato; v) succinato; vi) tartrato; vii) lactato; viii) alquilsulfatos: $Alk-O-S(O)O^-$, tales como metilsulfato y etilsulfato; ix) aril sulfatos: $Ar-O-S(O)O^-$, tales como sulfato de benceno y sulfato de tolueno; x) alcoxi sulfatos: $Alk-O-S(O)_2O^-$, tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xi) ariloxisulfatos: $Ar-O-S(O)_2O^-$, xii) fosfatos $O=P(OH)_2-O^-$ $O=P(O^-)_2-OH$ $O=P(O^-)_3$, $HO-[P(O)(O^-)]_w-P(O)(O^-)_2$, siendo w un número entero; xiii) acetato; xiv) triflato; xv) boratos, tales como tetrafluoroborato, xvi) disulfato $S(O)_2O_2^-$; xvii) carbonato; y xviii) hidrógeno-carbonato; más particularmente, los aniones cosméticamente aceptables se eligen, en particular, de haluros, tales como cloruro, metosulfatos; alquilsulfonatos: $Alk-S(O)_2O^-$, tales como metilsulfonato o mesilato y etilsulfonato; arilsulfonatos: $Ar-S(O)_2O^-$, tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; citrato; succinato; tartrato; lactato alquil sulfatos: $Alk-O-S(O)O^-$, tales como metilsulfato; aril sulfatos, tales como bencenosulfato y toluenosulfato; fosfato; acetato; triflato boratos, tales como tetrafluoroborato; carbonato; e hidrógeno-carbonato.
- En cuanto al anión, derivado de la sal del 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 bien 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 $S(O)_2O_2^-$ u $O=P(O^-)_2-OH$; y cuando los compuestos de fórmulas (I) y (II) portan uno o más grupos sulfonato $SO_3^- M^+$, se entiende que los compuestos de fórmulas (I) y (II) pueden respetar la neutralidad eléctrica al no comprender ni M^+ ni An^- , estando el o los grupos sulfonato "electro-compensados" por la presencia de una cantidad correspondiente de carga catiónica a través del o de los heterociclos catiónicos y/o radical o radicales de amonio;

A modo de ejemplo:

- cuando los grupos R_1 de los compuestos de fórmula (I) o (II) portan una carga catiónica y cuando ninguno de los sustituyentes porta un radical SO_3^- o CO_2^- , entonces los compuestos de fórmula (I) o (II) comprenden dos aniones de carga simple An^- , tales como dos aniones cloruro o un anión doblemente cargado, tal como un sulfato, de modo que el compuesto correspondiente de fórmula (I) o (II) es globalmente neutro (neutralidad eléctrica);
- cuando los grupos R_1 de los compuestos de fórmula (I) o (II) portan una carga catiónica y cuando dos sustituyentes portan un radical SO_3^- o CO_2^- , entonces los compuestos de fórmula (I) o (II) no comprenden aniones An^- , de modo que el compuesto correspondiente de fórmula (I) o (II) 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 asociada con la carga aniónica del tinte; más particularmente, el contraión catiónico se elige de i) metales alcalinos, tales como Na^+ y K^+ , ii) metales alcalinotérreos, tales como Ca^{++} y Mg^{++} , y iii) amonios, tales como $R_aR_bR_cR_dN^+$, representando R_a , R_b , R_c y R_d , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo o alquilo (C_1-C_8).
- El término "*alquilo*" significa un radical basado en hidrocarburos saturado, lineal o ramificado, preferiblemente C_1-C_6 ;
- El término "*hidroxialquilo*" significa un grupo alquilo tal como se definió previamente, sustituido con uno o más grupos hidroxilo, preferiblemente un grupo alquilo (C_1-C_6) sustituido con un grupo hidroxilo, tal como hidroxietilo;
- El término "*(hidroxi)alquilo*" significa un grupo alquilo o hidroxialquilo tal como se definió previamente;

- El término "*alcoxi*" significa un grupo -O-alquilo, siendo alquilo como se definió previamente; en particular, alcoxi designa un grupo metoxi o etoxi;
- 5 • La expresión "*heterociclo catiónico*" significa un heterociclo monocíclico o bicíclico, preferiblemente monocíclico, de 5 a 10 miembros, preferiblemente de 5 a 8 miembros, del cual 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 también al menos un heteroátomo elegido de átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre;
- 10 Los heterociclos catiónicos aromáticos (también conocidos como heteroarilos catiónicos) se eligen preferiblemente de imidazolios, piridinios, pirimidinios, bencimidazolios, benzotiazolios, oxazolios, benzotriazolios, pirazolios, tiazolios, triazolios y benzoxazolios;
- 15 Los heterociclos catiónicos no aromáticos son, en particular, heterociclos catiónicos saturados y se eligen preferiblemente de piperazinios, pirrolidinios, morfolinios y piperidinios;
- 20 estando cada uno de dichos heterociclos catiónico de 5 a 10 miembros, aromáticos o no aromáticos opcionalmente sustituidos con uno o más radicales idénticos o diferentes elegidos de radicales (hidroxi)alquilo (C₁-C₄);
- 25 • La expresión "*heterociclo no catiónico*" significa un heterociclo aromático o no aromático, de 5 a 10 miembros, preferiblemente de 5 a 6 miembros, no cargado, que contiene al menos un heteroátomo elegido de átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, que contiene preferiblemente al menos un átomo de nitrógeno, y está opcionalmente sustituido con:
 - 30 - un heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros como se describió anteriormente, preferiblemente elegido de i) imidazolio, ii) piridinio, iii) piperazinio, iv) pirrolidinio, v) morfolinio, vi) pirimidinio, vii) tiazolio, viii) bencimidazolio, 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 idénticos o diferentes, elegidos de radicales (hidroxi)alquilo C₁-C₄; y/o
 - 35 - un radical tri(hidroxi)alquil C₁-C₄amonio, por ejemplo trimetilamonio, trietilamonio, dimetiletilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietilpropilamonio, 2-hidroxietyl dietilamonio, β-dihidroxietyl metilamonio, β-trihidroxyetilamonio, dimetilhidroxietylamonio, 2-hidroxietyl dimetilamonio o 2-hidroxietyl metiletilamonio.
- 40 • Los radicales "*arilo*" o "*heteroarilo*" o "*heterocíclicos*" pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente portado por un átomo de carbono, elegido de:
 - 45 - un radical alquilo C₁-C₆, opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: hidroxilo, alcoxi C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₄ iguales o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo o los dos radicales forman posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros y preferiblemente de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno;
 - 50 - un átomo de halógeno;
 - 55 - un grupo hidroxilo;
 - 60 - un radical alcoxi C₁-C₂;
 - un radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - un radical amino;
 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos 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 dichos radicales alquilo posiblemente con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado,

opcionalmente sustituido, que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno,

iii) un grupo amonio cuaternario $-N^+R'R''R'''$, An^- , para el cual R' , R'' y R''' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 y An^- es como se definió previamente;

iv) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros, opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C_1-C_4), preferentemente metilo;

un radical acilamino ($-NR-C(O)-R'$), en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C_1-C_2 ;

un radical carbamoilo ($((R)_2N-C(O)-)$), en el que los radicales R , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;

un radical alquilsulfonilamino ($R'-S(O)_2-N(R)-$), en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C_1-C_4 o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ($((R)_2N-S(O)_2-)$), en el que los radicales R , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que opcionalmente porta al menos un grupo hidroxilo;

un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);

un grupo ciano;

un grupo nitro o nitroso;

un grupo polihaloalquilo, preferentemente trifluorometilo;

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

hidroxilo;

alcoxi C_1-C_4 o (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 ;

alquilo C_1-C_4 ;

alquilcarbonilamino ($R-C(O)-N(R')-$), en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo C_1-C_2 o un radical amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C_1-C_4 , que pueden ser idénticos 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 saturado o insaturado, opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno;

alquilcarboniloxi ($R-C(O)-O-$), en el que el radical R es un radical alquilo C_1-C_4 o un grupo amino, opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C_1-C_4 idénticos 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 saturado o insaturado, opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno;

alcoxycarbonilo ($R-G-C(O)-$), en el que el radical R es un radical alcoxi C_1-C_4 , G es un átomo de oxígeno o un grupo amino, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C_1-C_4 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;

un grupo amonio cuaternario $-N^+R'R''R'''$, An^- , para el cual R' , R'' y R''' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo (hidroxi)alquilo C_1-C_4 y An^- es como se definió 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. Procedimiento de tinción

La presente invención también se refiere a un procedimiento para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en varias etapas, que comprende, en una primera etapa, la aplicación a dichas fibras queratínicas a) de una composición que comprende uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II), particularmente uno o más compuestos de fórmula (II), y luego, en una segunda etapa, b) de una composición oxidante, que comprende uno o más agentes oxidantes químicos, en particular elegidos de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, tales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidasa (con sus cofactores opcionales), entre los que se puede hacer mención a peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones, tales como uricasas y oxigenasas de 4 electrones tal como lacasas; preferiblemente, el agente oxidante químico es peróxido de hidrógeno; entendiéndose que, entre la etapa a) y la etapa b), dichas fibras pueden enjuagarse y/o lavarse y luego opcionalmente secarse.

Preferiblemente, dicha composición cosmética se aplica durante un tiempo de permanencia entre 1 y 60 minutos, preferiblemente entre 5 y 40 minutos e incluso más preferiblemente entre 10 y 30 minutos.

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

De acuerdo con una realización, la composición cosmética de acuerdo con la invención se aplica sobre fibras queratínicas, especialmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en presencia de uno o más agentes oxidantes químicos tales como los arriba descritos, durante un tiempo suficiente para obtener el aclaramiento deseado.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en una o más etapas, que comprende la aplicación a dichas fibras queratínicas de una composición que comprende el o los compuestos de fórmula (I) y/o (II), particularmente el o los compuestos de fórmula (II) y, opcionalmente, uno o más agentes oxidantes químicos tal como se definió previamente, entendiéndose que después de la aplicación de dicha composición que comprende el o los compuestos de fórmula (I) y/o (II), dichas fibras se pueden aclarar y/o lavar y luego opcionalmente secar.

De acuerdo con una realización particular, el procedimiento de tinción de acuerdo con la invención utiliza uno o más agentes oxidantes químicos, tal como se describió arriba, por separado de la composición cosmética que comprende uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II) en otra composición cosmética.. Las dos composiciones cosméticas pueden mezclarse justo antes de su uso o pueden utilizarse por separado.

De acuerdo con una variante, el procedimiento de tinción de acuerdo con la invención consiste en aplicar a las fibras queratínicas, especialmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, una composición cosmética lista para uso que resulta de la mezcladura de una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II) arriba mencionados y una composición cosmética oxidante que comprende uno o más agentes oxidantes químicos tal como se describió previamente. La composición cosmética lista para usar que se aplica de este modo a las fibras queratínicas puede presentarse en diversas formas, tal como en forma de líquidos, cremas o geles, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras queratínicas y, en particular, cabello humano.

De acuerdo con otra variante, el procedimiento de tinción de acuerdo con la invención consiste en aplicar a las fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, (i) la composición cosmética que comprende, en un medio de tinción adecuado, uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II) tal como se definieron previamente, libres de agente oxidante químico, y (ii) una composición cosmética que comprende uno o más agentes oxidantes químicos tal como se definieron previamente; aplicándose las composiciones (i) y (ii) a dichas fibras queratínicas de forma secuencial o simultánea durante un tiempo que es suficiente para obtener el aclaramiento deseado, y luego se aclaran las fibras, opcionalmente se lavan con champú, se aclaran de nuevo y las fibras resultantes se secan o se dejan secar.

La composición oxidante también puede contener diversos adyuvantes utilizados convencionalmente en composiciones cosméticas, en particular composiciones para teñir el cabello y como se definió previamente.

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

El pH de la composición oxidante que contiene el agente oxidante químico es tal que, después de mezclar con la composición cosmética, el pH de la composición resultante aplicada a las fibras queratínicas oscila preferiblemente entre 2 y 12 aproximadamente, incluso más preferentemente entre 3 y 10 e incluso más particularmente entre 4 y 9,5.

Puede ajustarse al valor deseado mediante agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en la tinción de fibras queratínicas.

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

Entre los agentes alcalinizantes, ejemplos que se pueden mencionar incluyen amoníaco acuoso, carbonatos alcalinos, alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y también derivados de los mismos, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y los compuestos de fórmula (III) que figura a continuación: $R_aR_bN-Z-NR_cR_d$; en 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 idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 .

Preferiblemente, los tintes directos de azometina de fórmula (I) y los precursores de tintes directos de fórmula (II) utilizados de acuerdo con el procedimiento de la invención son tales que, tomados juntos o por separado:

- **R₁** representa:

- un radical sulfónico $-SO_3H$ o un radical sulfonato $-SO_3$;

- un átomo de hidrógeno;

- 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**, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente saturado, que comprende de 1 a 8 átomos de carbono, siendo dicha cadena hidrocarbonada:

- opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C_1-C_6)amino, iii) amonios $-N^+RR'R''$ con **R**, **R'** y **R''** como se definieron previamente, iv) 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 (C_1-C_4), tales como (alquil)(C_1-C_4)imidazolios, (alquil)(C_1-C_4)piperazínios, (alquil)(C_1-C_4)pirrolidínios, (alquil)(C_1-C_4)piperidínios, morfolínios, v) heterociclos no catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido de los siguientes radicales: a) amonio $-N^+RR'R''$, An^- con **R**, **R'** y **R''** como se ha definido previamente, y b), aromático, heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de alquilo C_1-C_4 ; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un (alquil)(C_1-C_4)imidazolio; y/u

- opcionalmente interrumpida, con uno o más heteroátomos o grupos divalentes, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de:

- $-O-$, $-N(R_{10})-$ y $-C(O)-$, con **R₁₀** como se definió previamente, y

- combinaciones de los mismos;

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

- **R'₇** y **R'₈**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno,

- un grupo alquilo C_1-C_{14} , lineal o ramificado, en particular C_1-C_8 y preferiblemente C_1-C_6 , estando dicho grupo alquilo:

- opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, tales -O-, -S-, -N(R₁₀)-, -S(O)-, -S(O)₂- y -C(X)-, con X y R₁₀ como se definieron previamente, o combinaciones de los mismos; y/o
 - 5 ▪ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonio -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente, iv) 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 de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con un radical a) amonio -N⁺RR'R", con R, R' y R" tal como se han definido previamente y b) heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes. elegidos de 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;
 - 10 ▪ **n** representa un número entero igual a 0 o 1;
 - 20 ▪ **R₃** y **R₄** representan un átomo de hidrógeno;
 - 25 ▪ **R₅** y **R₆** representan un átomo de hidrógeno;
 - 30 ▪ **An⁻** es un contraión aniónico tal como se definió previamente, preferiblemente elegido de iones bromuro, cloruro, metilsulfato y toluenosulfonato o una mezcla de estos iones; más preferentemente, An⁻ es un haluro e incluso más preferentemente un cloruro.
- De acuerdo con una realización particular de la invención, el o los tintes directos de azometina de fórmula **(I)** y los precursores de tintes directos de fórmula **(II)** utilizados de acuerdo con el procedimiento de la invención son tales que **R₁** representa:
- un radical -OR₇;
 - un radical -SR₇;
 - 35 • un radical -NR₇R₈;
 - 40 • un radical alquilo C₁-C₁₄ lineal o ramificado, en particular radical alquilo C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, estando dicho radical alquilo:
 - opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de -O-, -S-, -N(H)-, -N(R₁₀)-, con R₁₀ como se definió previamente, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)-, representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R, con R como se definió previamente, o combinaciones de los mismos elegidas preferiblemente de: -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 idénticos o diferentes, seleccionados de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino-NH₂, iv) mono- y/o dialquil C₁-C₆ amino, v) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se definieron 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 no catiónicos de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con un radical elegido de los siguientes radicales:
 - 50 ▪ amonios -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente, y/o
 - 55 ▪ heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, opcionalmente sustituido, preferiblemente un heteroarilo catiónico opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), tales como (alquil)(C₁-C₄)imidazolio;
 - 60 ▪ un radical hidroxilo, amino, alquil C₁-C₄ amino, dialquil C₁-C₄ amino, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄,
 - 65 • un radical alcoxi C₁-C₁₄ lineal o ramificado, en particular C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₆, estando dicho radical alcoxi:

◦ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de -O-, -S-, -N(R₁₀)-, con R₁₀ como se definió previamente, -S(O)-, S(O)₂, y -C(X)-, representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R, con R como se definió previamente, o combinaciones de los mismos, elegidas preferiblemente de: -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

◦ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino-NH₂, iv) mono- y/o dialquil C₁-C₆ amino, v) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se definieron 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 no catiónicos de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con un radical elegido de los siguientes radicales:

▪ amonios -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente, y/u

▪ heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, 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, alquil C₁-C₄ amino, dialquil C₁-C₄ amino, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el o los tintes directos de azometina de fórmula (I) y los precursores de tintes directos de fórmula (II) utilizados de acuerdo con el procedimiento de la invención son tales que **R**₁ representa un grupo -W-R₇, en el que W representa un átomo de oxígeno o un grupo divalente -N(R₈)-, representando R₇ y R₈, idénticos o diferentes, representan

- un átomo de hidrógeno,
- un radical alquilo (C₁-C₈):

◦ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de -O-, -S-, -N(R₁₀)-, con R₁₀ como se definió previamente, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)-, representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R₁₀, con R₁₀ como se definió previamente, o combinaciones de los mismos, elegidas preferiblemente de: -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

◦ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de:

▪ radicales hidroxilo;

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

▪ amonios -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente,

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

De acuerdo con otra realización particularmente ventajosa, los tintes directos de azometina de fórmula (I) y los precursores de tintes directos de fórmula (II) utilizados de acuerdo con el procedimiento de la invención son tales que **n** representa un número entero igual a 1 y **R**₁ está en la posición 4.

Preferiblemente, los radicales amonio -N⁺RR'R" arriba descritos se eligen de trimetilamonio, trietilamonio, dimetiletolamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietilpropilamonio, 2-hidroxietyl dietilamonio, β-dihidroxietyl metilamonio, β-trihidroxietyl amonio, dimetilhidroxietyl amonio, 2-hidroxietyl dimetilamonio y 2-hidroxietyl metiletilamonio; preferentemente los radicales amonio -N⁺RR'R" se eligen de trimetilamonio y 2-hidroxietyl metiletilamonio.

De acuerdo con una realización particular de la invención, los heterociclos catiónicos son de 5 a 10 miembros y aromáticos; preferiblemente elegidos de imidazolios, piridinios, pirimidinios, bencimidazolios, benzotiazolios, oxazolios, benzotriazolios, pirazolios, tiazolios, triazolios y benzoxazolios; opcionalmente sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de radicales (hidroxi)alquilo (C₁-C₄).

De acuerdo con otra realización de la invención, los heterociclos catiónicos son de 5 a 10 miembros y no aromáticos; preferiblemente elegidos de piperazinios, pirrolidinios, morfolinios, tiazolios y piperidinios; estando posiblemente cada uno de dichos heterociclos catiónicos de 5 a 10 miembros no aromáticos sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de radicales (hidroxi)alquilo (C₁-C₄).

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 de radicales (hidroxi)alquilo (C₁-C₄), tales como un metilo.

De acuerdo con otra realización preferente de la invención, los heterociclos catiónicos se eligen de imidazolios, piperazinios, pirrolidinios, morfolinios y piperidinios; opcionalmente sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de radicales (hidroxi)alquilo (C₁-C₄).

De acuerdo con una realización particular de la invención, los heterociclos no catiónicos son de 5 o 6 miembros; preferiblemente elegidos de piperidinas, piperazinas, pirrolidinas, morfolinas, tiazoles, imidazoles y piridinas, más preferiblemente elegidos de 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 idénticos o diferentes, un grupo alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tales como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxietilo, y/o
- un heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes elegidos de radicales (hidroxi)alquilo C₁-C₄.

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

- un radical amonio -N⁺RR'R", representando R, R' y R", que pueden ser idénticos o diferentes, un grupo alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tales como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxietilo, y/o
- un heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes elegidos de (hidroxi)alquilo C₁-C₄.

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

- un radical amonio -N⁺RR'R", representando R, R' y R", que pueden ser idénticos o diferentes, un grupo alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tales como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxietilo, y/o
- un heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes elegidos de (hidroxi)alquilo C₁-C₄.

De acuerdo con una realización particular de la invención, los heterociclos no catiónicos contienen al menos un heteroátomo elegido de O y N, y están sustituidos con uno o más radicales tri(hidroxi)alquil C₁-C₄amónio iguales o diferentes elegidos de trimetilamonio, trietilamonio, dimetiletilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietilpropilamonio, 2-hidroxietildietilamonio, β-dihidroxietilmetiletilamonio, β-trihidroxietilmetilamonio, dimetilhidroxietilamonio, 2-hidroxietildimetilamonio y 2-hidroxietilmetiletilamonio; preferentemente, los heterociclos no catiónicos contienen al menos un heteroátomo elegido de O y N, y están sustituidos con uno o más radicales tri(hidroxi)alquil C₁-C₄amónio iguales o diferentes elegidos de trimetilamonio y 2-hidroxietilmetiletilamonio.

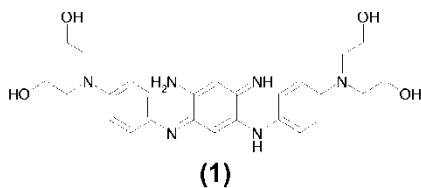
De acuerdo con una variante ventajosa de la invención, los heterociclos no catiónicos son pirrolidinas sustituidas especialmente con:

- uno o más radicales amonio idénticos o diferentes $-N^+RR'R''$, con R, R' y R'' como se definieron previamente, preferiblemente un radical trimetilamonio, y/o
- un heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos (hidroxi)alquilo (C₁-C₄).

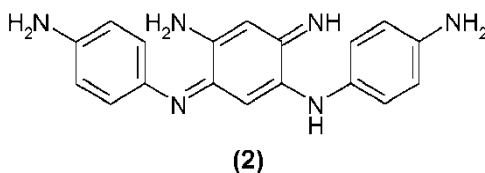
De acuerdo con una realización particularmente ventajosa de la invención, **R₁** representa un grupo elegido de:

- hidroxilo,
- amino,
- $-SO_3H$,
- (di)(hidroxi)alquil (C₁-C₆)amino,
- (Hidroxi)alcoxi (C₁-C₆), en particular alcoxi C₁-C₆, tal como metoxi o etoxi,
- (di)(alcoxi)alquilamino.

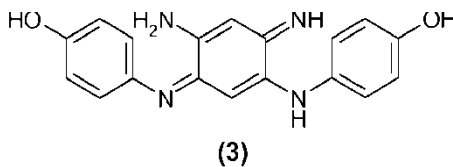
Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque los tintes directos de azometina de fórmula (I) y (II) se eligen de los siguientes compuestos y sus formas isoméricas geométricas u ópticas, sus tautómeros, las sales de ácidos o bases orgánicos o minerales o de los mismos o sus solvatos tales como hidratos:



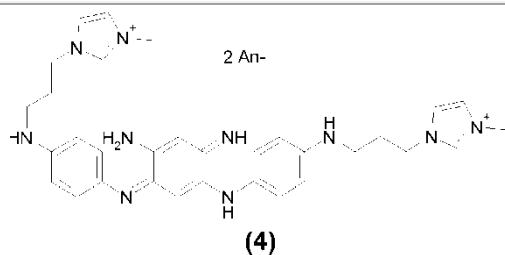
2-[[4-[2-amino-5-{4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}amino]iminociclohexa-2,5-dienilidenamino]fenil](2-hidroxietil)amino]etanol



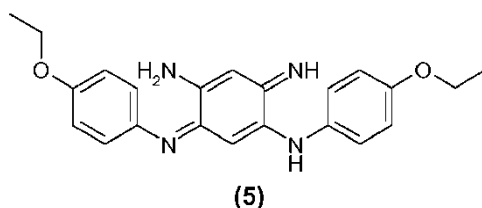
N-1-(4-aminofenil)-3-[(Z)-4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina



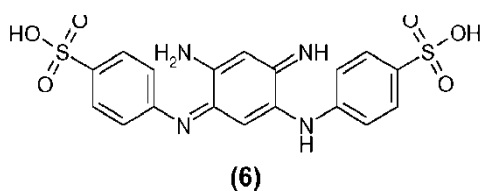
4-((2-amino-5-[(4-hidroxifenil)amino]-4-iminociclohexa-2,5-dien-1-ilideno)amino)fenol



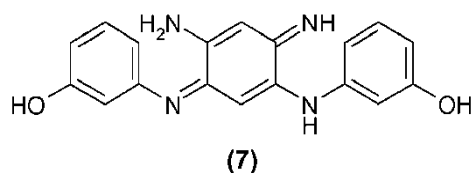
Sal de 1-(3-([4-([2-amino-4-imino-5-([4-([3-(3-metil-1 H-imidazol-3-io-1-il)propil]amino)fenil]amino)ciclohexa-2,5-dien-1-ilideno]amino)fenil]amino)propil)-3-metil-1 H-imidazol-3-io 2 An⁻



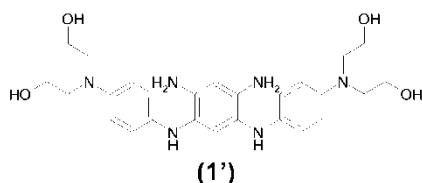
N-1-(4-etoxifenil)-3-[4-etoxifenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina



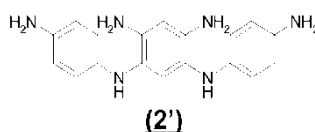
ácido 4-([2-amino-4-imino-5-([4-sulfofenil]amino)ciclohexa-2,5-dien-1-ilideno]amino)bencenesulfónico



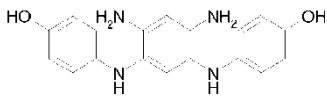
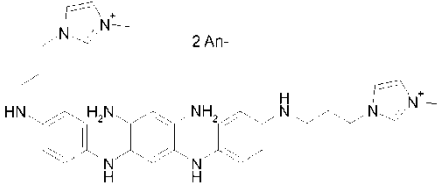
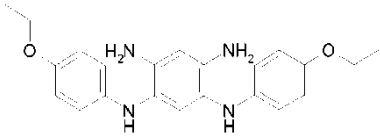
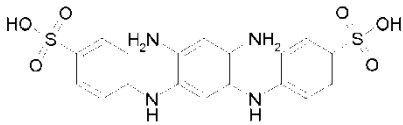
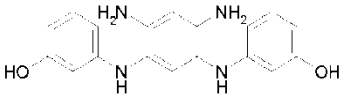
3-([2-amino-5-([3-hidroxifenil]amino)-4-iminociclohexa-2,5-dien-1-ilideno]amino)fenol con An⁻ como se definió previamente.



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



N,N'''-bis(4-aminofenil)benceno-1,2,4,5-tetramina

 (3') N,N'''-bis(4-hidroxifenil)benceno-1,2,4,5-tetramina
 (4') N,N'''-bis(4-([3-(3-metil-1H-imidazol-3-ilo-1-il)propil]amino)fenil)benceno-1,2,4,5-tetramina
 (5') N,N'''-bis(4-etoxifenil)benceno-1,2,4,5-tetramina
 (6') ácido 4-([2-amino-4-amino-5-[(4-sulfofenil)amino]fenil]amino)bencenosulfónico
 (7') N,N'''-bis(3-hidroxifenil)benceno-1,2,4,5-tetramina

con An⁻ como se definió previamente.

5 Preferiblemente, los tintes directos de fórmula **(I)** de acuerdo con el procedimiento de la invención son de estructura **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)**, **(6)** o **(7)** y también sus isómeros geométricos u ópticos, sus tautómeros, sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales o sus solvatos tales como hidratos.

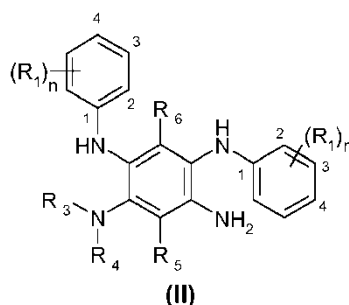
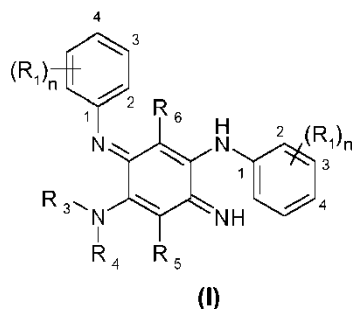
10 Preferiblemente, los tintes directos de fórmula **(II)** de acuerdo con el procedimiento de la invención son de estructura **(1')**, **(2')**, **(3')**, **(4')**, **(5')**, **(6')** o **(7')** y también sus isómeros geométricos u ópticos, sus tautómeros, sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales o sus solvatos tales como hidratos.

15 De acuerdo con el procedimiento de la invención, los compuestos de fórmula **(I)** y **(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 para- toluenosulfónico, ácido fórmico o ácido metanosulfónico.

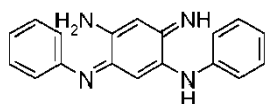
De acuerdo con el procedimiento de la invención, los compuestos de fórmula **(I)** y **(II)** también pueden estar en forma de solvatos, por ejemplo, un hidrato o un solvato de un alcohol lineal o ramificado, por ejemplo etanol o isopropanol.

20 **II. Tintes directos de azometina de fórmulas (I) y (II)**

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



entendiéndose que el o los compuestos de fórmula (I) son distintos del compuesto:



descrito previamente en Empson, J. et al., Justus Liebigs Annalen der Chemie (1912), 389, páginas 345-367, correspondiente al compuesto **i** tal como se define en la reivindicación 13. Los compuestos también son distintos de los compuestos **ii** a **viii** tal como se define en la reivindicación 13.

En dichas fórmulas **(I)** y **(II)**, **R₁**, **R₃**, **R₄**, **R₅**, **R₆**, **R₈**, **R₉**, **R₁₀** y **n** tienen los mismos significados y tienen las mismas preferencias que los indicados previamente en la fórmula **(I)** o **(II)** de los compuestos utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención, entendiéndose que:

- los compuestos de fórmula **(I)** y **(II)** son simétricos,
- cuando el compuesto de fórmulas **(I)** y **(II)** comprende uno o más **An⁺** para asegurar la neutralidad eléctrica de la molécula, y
- cuando el compuesto de fórmulas **(I)** and **(II)** es catiónico y comprende un grupo sulfonato, entonces **M⁺** y **An⁺** pueden estar ausentes para asegurar la neutralidad eléctrica de dicha molécula. En particular, las variantes preferidas de **n**, **R₁**, **R₃**, **R₄**, **R₅**, **R₆**, **R₈**, **R₉** y **R₁₀** de los heterociclos catiónicos, de los heterociclos no catiónicos y de los radicales amonio en la fórmula (I) y/o (II) de los compuestos correspondientes a los indicados en la fórmula (I) y/o (II) de los compuestos utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención.

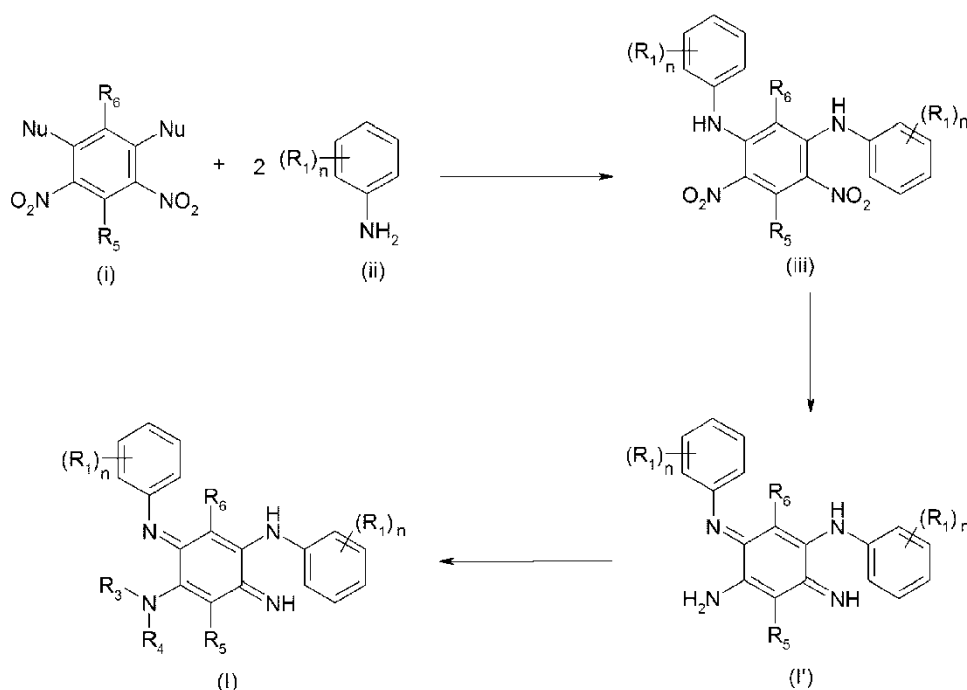
Preferiblemente, al menos uno de los sustituyentes **R₁**, **R₃**, **R₄**, **R₅** o **R₆** de los compuestos de fórmula (I) y/o (II), no representa un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmulas **(I)** y **(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 para-toluenosulfónico, ácido fórmico o ácido metanosulfónico.

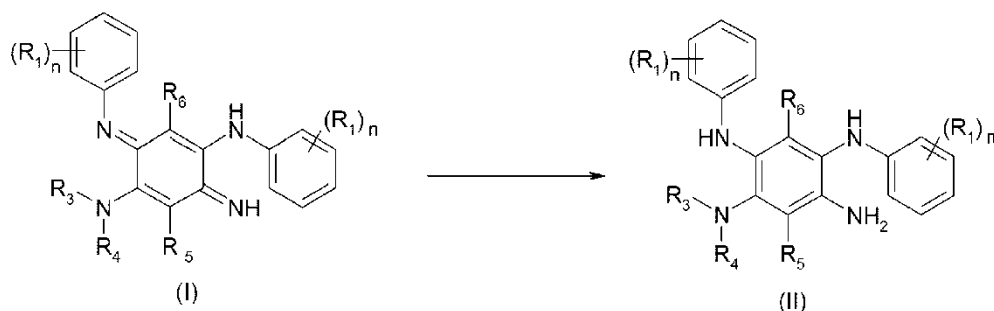
De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmulas **(I)** y **(II)** pueden estar opcionalmente en forma de solvatos, por ejemplo, un hidrato o un solvato de un alcohol lineal o ramificado, por ejemplo etanol o isopropanol.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para preparar compuestos de fórmula (I) y/o (II) tal como se definió previamente, de acuerdo con los siguientes esquemas:

acceso a los compuestos (I):



acceso a los compuestos (II):



5

que consiste para los compuestos (I):

10

15

20

25

30

a) en una primera etapa, hacer reaccionar un equivalente molar de un compuesto de 1,5-dinitrobenzenceno (i) que comprende en las posiciones 2 y 4 un grupo nucleófilo Nu con dos equivalentes molares 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 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 alcalinizantes minerales u orgánicos, tal como se definen más adelante, seleccionados, en particular, de diisopropiletilamina, trimetilamina, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, un carbonato mineral, tal como carbonato de potasio, o un acetato, iii) y/o a una temperatura entre 0°C y 75°C, preferiblemente a 75°C; y entonces

b) en una segunda etapa, mantener el medio de reacción en agitación durante un tiempo entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se realiza a temperatura ambiente; y luego

c) el producto de reacción (iii) se purifica opcionalmente mediante una técnica estándar, tal como recristalización, filtración o cromatografía;

d) de acuerdo con otra variante, el compuesto (iii) no se purifica;

e) en una tercera etapa, realizar una reacción de reducción sobre el compuesto (iii). Preferiblemente, la reducción del compuesto (iii) se puede realizar en presencia de hidrazina, de formiato de amonio o bajo una atmósfera de hidrógeno, y en presencia de un catalizador de hidrogenación basado especialmente en un metal, por ejemplo paladio, níquel o rodio, la reducción se realiza preferentemente con paladio sobre carbón

vegetal (Pd/C) bajo 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)), tal como etanol o metanol, y mezclas de los mismos; mejor aún, 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 que R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno.

Las condiciones bajo las cuales se puede realizar la reducción, tales como la temperatura, la cantidad de metal, la presión de hidrógeno, el tiempo de reacción y la concentración, pueden ser determinadas por una persona experta en la técnica. Ventajosamente, la reducción se realiza a una temperatura de entre 20 y 25°C en presencia de una cantidad catalítica del catalizador de hidrogenación, mejor aún a base de paladio, tal como Pd/C, y a una presión de hidrógeno mayor que o igual a 1 bar, especialmente entre 1 y 5 bares. Ventajosamente, la cantidad de catalizador es menor que 10% en moles con respecto a la cantidad molar del compuesto de fórmula (iii) a hidrogenar;

f) estando el compuesto (I') posiblemente N-sustituido con reactivos halogenados R₃-Hal y R₄-Hal, representando Hal un átomo de halógeno, preferiblemente Cl o I, preferiblemente con calentamiento en el 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, eliminación del precipitado y opcionalmente purificación por cromatografía o recristalización;

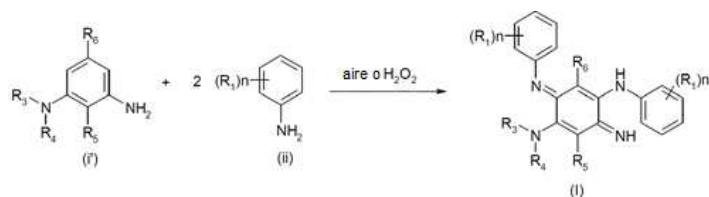
entendiéndose que en las fórmulas (i), (ii), (iii), (I) y (II), los radicales R₁ a R₁₀, y n son como se definen previamente.

Las condiciones bajo las cuales se puede realizar la reducción sobre (iii), tales como la temperatura, la cantidad de metal, la presión de hidrógeno, el tiempo de reacción y la concentración, pueden ser determinadas por una persona experta en la técnica.

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 basado en paladio, tal como Pd/C, y a una presión de hidrógeno mayor que o igual a 1 bar, especialmente entre 1 y 5 bares. Ventajosamente, la cantidad de catalizador es menor que 10% en moles con respecto a la cantidad molar del compuesto de fórmula (iii) a hidrogenar.

Los compuestos de fórmula (i) son compuestos comerciales que son bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenzén (nº CAS=3698-83-7) vendido por Sigma-Aldrich bajo la referencia 513237.

De acuerdo con una realización particular, los compuestos de fórmula (I), en la que n representa un número entero igual a 1, y R₁ está en la posición 4 y representa un grupo hidroxilo (caso en que R₁ = -WR₇ con W₇ un átomo de oxígeno y R₇ un átomo de hidrógeno) o un grupo -N(R₈)-R₇ (caso en el que R₁ = -W-R₇ con W₇ un grupo -N(R₈)-), se puede preparar de acuerdo con el siguiente procedimiento de preparación,



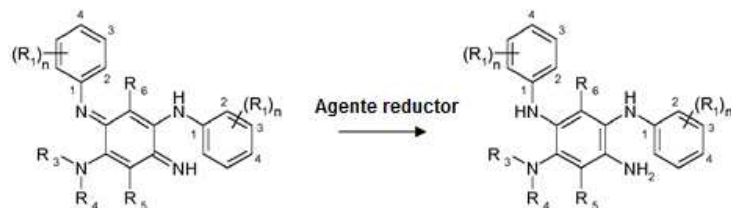
que consiste en:

a) en una primera fase, haciendo reaccionar, al aire libre, un equivalente molar de compuesto de 1,5-diaminobenceno (i') con dos equivalentes molares de compuesto de anilina (ii). El pH de la solución se ajusta a un pH alcalino (pH superior a 7) con ayuda de agentes alcalinizantes tal como se describió previamente y, opcionalmente, se añade un exceso de peróxido de hidrógeno a la solución. Preferiblemente, esta reacción se realiza i) en un disolvente prótico polar, tal como en agua o una mezcla de agua/alcohol C₁-C₆ tal como etanol o en un disolvente aprótico polar, tal como en 1-metil-2-pirrolidinona, acetona, acetonitrilo, piridina, N,N-dimetilformamida, ii) y/o en presencia de uno o más agentes alcalinizantes minerales u orgánicos, tal como se definen más adelante, seleccionados, en particular, de diisopropiletilamina, trietilamina, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, un carbonato mineral, tal como carbonato de potasio, o un acetato, iii) y/o a una temperatura entre 0°C y 75°C, preferiblemente a 25°C; y luego

b) en una segunda fase, mantener el medio de reacción en agitación durante un tiempo entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se realiza a temperatura ambiente; y luego

c) el compuesto de fórmula (I) se purifica mediante una técnica estándar, tal como recristalización, filtración o cromatografía.

Los compuestos de tipo leuco correspondientes 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 esquema de reacción siguiente:



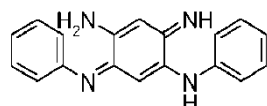
En las solicitudes de patente FR2056799, FR2047932, FR2165965 y FR2262023 se describen enfoques sintéticos similares a este esquema.

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

La caracterización se realiza mediante espectroscopia de RMN y/o espectrometría de masas.

III. Composición cosmética

La presente invención también se refiere a una composición cosmética, en particular para teñir fibras queratínicas, más particularmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende uno o más tintes directos de fórmula (I) y/o precursores de tintes directos (II) tal como se define previamente y con la excepción del siguiente compuesto:



correspondiente al compuesto i tal como se define en la reivindicación 13 y también con la excepción de compuestos ii a viii tal como se define en la reivindicación 13. Preferiblemente, al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_3 , R_4 , R_5 o R_6 de los compuestos de fórmula (I) y/o (II), incluidos en la composición cosmética de acuerdo con la invención, no representa un átomo de hidrógeno.

Preferiblemente, la composición cosmética comprende uno o más tintes directos de azometina de fórmula (I) y/o (II) elegidos de los compuestos (1) a (7) y los compuestos (1') a (7') tal como se definió previamente, las formas de isómeros geométricos u ópticos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de ácidos o bases orgánicos o minerales de los mismos o los solvatos de los mismos, tales como hidratos, y también mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización particular, la composición cosmética comprende uno o más tintes directos de azometina de fórmula (I) elegidos de los compuestos (1) a (7) tal como se definieron previamente, las formas de isómeros geométricos u ópticos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de ácidos o bases orgánicos o minerales de los mismos o los solvatos de los mismos, tales como hidratos, y también mezclas de los mismos.

De acuerdo con otra realización particular, la composición cosmética comprende uno o más tintes directos de azometina de fórmula (II) elegidos de los compuestos (1') a (7') tal como se definieron previamente, las formas de isómeros geométricos u ópticos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de ácidos o bases orgánicos o minerales de los mismos o los solvatos de los mismos, tales como hidratos, y también mezclas de los mismos.

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

De acuerdo con una variante de la invención, la composición cosmética es una composición cosmética lista para el uso, especialmente para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que resulta de la mezcla de una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de la fórmula (I) y/o (II) arriba mencionados y una composición cosmética que comprende uno o más agentes oxidantes químicos, tal como se describió previamente.

De acuerdo con otra variante de la invención, la composición cosmética no comprende agente oxidante químico alguno. Cuando la composición cosmética no comprende agente oxidante químico alguno, la tinción de las fibras queratínicas con los compuestos leuco de fórmula (II) se realiza con oxígeno atmosférico. La simple exposición al aire de las fibras queratínicas tratadas, especialmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, con la composición que comprende el o los compuestos de tipo leuco, hace posible generar las especies colorantes y, en consecuencia, teñir las fibras.

El o los tintes directos tal como se definió previamente puede estar presente en la composición cosmética de acuerdo con la invención en un contenido que varía de 0,001% a 10% en peso, preferiblemente en un contenido que varía de 0,005% a 6% en peso y preferentemente en un contenido que varía de 0,1% a 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 de los tintes de oxidación.

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

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

Entre las para-fenilendiaminas se puede hacer mención, por ejemplo, a para-fenilendiamina, para-toluendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dietil-para-fenilendiamina, N,N-dipropil-para-fenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metilnilina, N,N-bis(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, 4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-metilnilina, 4-N,N-bis(3-hidroxietil)amino-2-cloroanilina, 2-β-hidroxietil-para-fenilendiamina, 2-metoximetil-para-fenilendiamina, 2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(β-hidroxipropil)-para-fenilendiamina, 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N-etil-N-(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxipropil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, N-(p-metoxietil)-para-fenilendiamina, 4-aminofenilpirrolidina, 2-tienil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietilamino-5-aminotolueno y 3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina, y las correspondientes sales por adición con un ácido.

Entre las para-fenilendiaminas arriba mencionadas se prefieren particularmente para-fenilendiamina, para-toluendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina y 2-β-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, y las correspondientes sales por adición con un ácido.

Entre las bis(fenil)alquilendiaminas que se pueden mencionar, por ejemplo, se encuentran 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 correspondientes sales por adición.

Entre los para-aminofenoles que se mencionan se encuentran, 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-(R-hidroxietil-aminometilfenol y 4-amino-2-fluorofenol, y las correspondientes sales por adición con un ácido.

Entre los orto-aminofenoles que se pueden mencionar, por ejemplo, se encuentran 2-aminofenol, 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-6-metilfenol y 5-acetamido-2-aminofenol, y las correspondientes sales por adición.

Entre las bases heterocíclicas que se pueden mencionar, por ejemplo, se encuentran derivados de piridina, pirimidina y pirazol.

Entre los derivados de piridina se pueden mencionar 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 correspondientes sales por adición.

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 correspondientes sales por adición descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2 801 308. 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]piridina-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]piridina-3,7-diamina, 7-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, pirazolo[1,5-a]piridina-3,5-diamina, 5-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-5-il)(2-hidroxietyl)amino]etanol, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)(2-hidroxietyl)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-β-hidroxietoxi-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina y 2-(4-dimetilpiperazinio-1-il)-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina, y las correspondientes sales por adición.

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

a) un grupo (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, estando posiblemente sustituido dicho grupo alquilo 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 sustituidos con uno o más grupos alquilo (C₁-C₆), tales como un grupo dialquilo (C₁-C₄)piperazinio; o

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

Entre los derivados de pirimidina que se pueden mencionar se encuentran los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 2359399; JP 88-169571; JP 05-63124; EP 0770375 o 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 por adición de los mismos y las formas tautoméricas de los mismos, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados de pirazol que se pueden mencionar se encuentran los compuestos descritos en las patentes DE 3843892 y DE 4133957 y 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-(β-hidroxietyl)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-hidroxietyl)-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'-aminoetyl)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-hidroxietyl)amino-1-metilpirazol, y las correspondientes sales por adición. También se puede hacer uso de 4,5-diamino-1-(β-metoxietyl)pirazol.

Se utilizará preferiblemente un 4,5-diaminopirazol e incluso más preferiblemente 4,5-diamino-1-(β-hidroxietyl)pirazol y/o una sal correspondiente.

Los derivados de pirazol que también se pueden mencionar incluyen diamino-N,N- dihidropirazolopirazonas y, en particular, los descritos en la solicitud de patente FR-A-2 886 136, tales como los siguientes compuestos y las correspondientes sales por adición: 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-hidroxietyl)-1,2-dihidropirazol-3-ona, 2-amino-3-(2-hidroxietyl)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.

Se hará uso preferiblemente 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 utilizarán preferiblemente son 4,5-diamino-1-(β-hidroxietyl)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 de los utilizados convencionalmente en la tinción de fibras queratínicas.

Entre estos agentes de acoplamiento, se puede hacer mención, en particular, a las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los agentes de acoplamiento naftalénicos y agentes de acoplamiento heterocíclicos, y también a las sales por adición correspondientes.

Se puede hacer mención, por ejemplo, a 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, 1,3-hidroxietilamino-3,4-metilendioxbenceno, 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-metilendioxbenceno, 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]bencimidazol, 2-metil-5-aminofenol, 5-N-(β-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-aminofenol y 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, las correspondientes sales por adición con un ácido y las correspondientes mezclas.

En general, las sales por adición de bases de oxidación y acopladores que se pueden utilizar en el contexto de la invención se eligen, en particular, de las sales por adición con un ácido, tales como los hidroclozuros, hidrobromuros, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, benzenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

Cada una de las bases de oxidación representa ventajosamente de 0,001% a 10% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente de 0,005% a 5% en peso con respecto al peso total de la composición y de la composición lista para usar.

El o los acopladores, si está o están presentes, representa cada uno ventajosamente de 0,001 % a 10% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente de 0,005% a 5% en peso con respecto al peso total de la composición y de la composición lista para usar.

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

Ejemplos de tintes directos adecuados que se pueden mencionar incluyen tintes azo directos; tintes de (poli)metino, tales como cianinas, hemicianinas y estiluros; 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.

Los tintes directos son preferiblemente tintes directos catiónicos. Se puede hacer mención a los tintes catiónicos hidrazono de fórmulas (IIIa) y (III'a), los tintes catiónicos azoicos (IVa) y (IV'a) y los tintes catiónicos diazo (Va) siguientes:

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

en cuyas fórmulas (IIIa), (III'a), (IVa), (IV'a) y (Va):

- **Het⁺** representa un radical heteroarilo catiónico, preferiblemente portador de una carga catiónica endocíclica, tal como imidazolio, indolio o piridinio, opcionalmente sustituido preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), tales como metilo;
- **Ar⁺** representa un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que porta una carga catiónica exocíclica, preferiblemente amonio, particularmente trialquil(C₁-C₈)amonio, tal como trimetilamonio;
- **Ar** representa un grupo arilo, en particular fenilo, que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con uno o más grupos donantes de electrones, tales como i) alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, iii) (di)(alquil)(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido en el o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) arilalquil(C₁-C₈)amino, v) *N*-alquil (C₁-C₈)-*N*-arilalquil (C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido o, como una variante, **Ar** representa un grupo julolidina;
- **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 pirazolio, que están opcionalmente sustituidos, preferiblemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo, (di)(alquil)(C₁-C₈)amino, alcoxi (C₁-C₈) o fenilo;

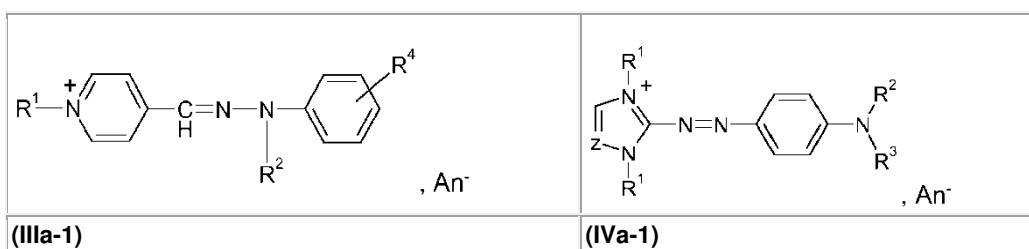
- **R^a** y **R^b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈), que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo hidroxilo;
- o, como una variante, el sustituyente **R^a** con un sustituyente de **Het⁺** y/o **R^b** con un sustituyente de **Ar** y/o **R^a** con **R^b** forman, junto con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo;

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.

Se puede hacer mención, en particular, a tintes catiónicos azo e hidrazono que portan una carga catiónica endocíclica de fórmulas **(IIIa)**, **(III'a)** y **(IVa)** como se definieron 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.

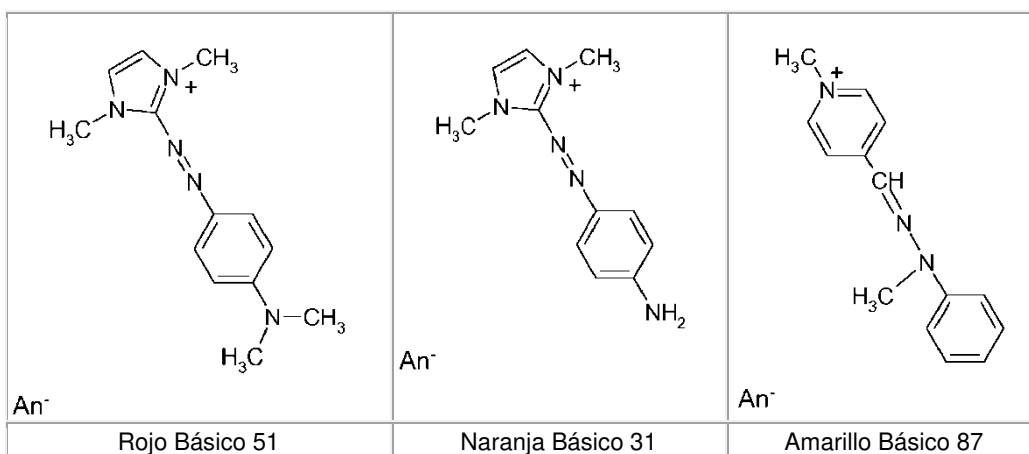
Preferiblemente, la parte catiónica se deriva de los siguientes derivados:



fórmulas **(IIIa-1)** y **(IVa-1)**, representando:

- **R¹** un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo;
- **R²** y **R³**, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), tal como metilo; y
- **R⁴** un átomo de hidrógeno o un grupo donante 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 en el o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo; en particular, **R⁴** representa un 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 de Rojo Básico 51, Amarillo Básico 87 y Naranja Básico 31 o derivados correspondientes:



Entre los tintes directos naturales que se pueden utilizar de acuerdo con la invención, se puede hacer mención a ácido hennotánico, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina y orceína. También se pueden utilizar extractos o decocciones que contengan estos tintes naturales y, en particular, cataplasmas o extractos a base de henna.

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

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

Como se ha indicado previamente, la invención también se refiere al uso de la composición cosmética tal como se definió previamente, opcionalmente en presencia de agentes oxidantes químicos, para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

IV. Dispositivo de tinción

La presente invención también se refiere a un dispositivo de un solo compartimiento o multi-compartimiento o "kit" que comprende un primer compartimiento que contiene uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II) y, opcionalmente, un segundo compartimiento que comprende uno o más agentes oxidantes químicos tal como se definieron arriba.

Para los fines de la invención, el término "multi-compartimiento" significa que el dispositivo comprende al menos dos compartimientos.

En particular, la invención se refiere a un dispositivo de tinción multi-compartimiento o "kit" de tinción que comprende un primer compartimiento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más tintes directos de fórmula (I) y/o (II) como se definió previamente, y un segundo compartimiento que comprende uno o más agentes oxidantes químicos como se definió previamente.

Más particularmente, la invención se refiere a un dispositivo de tinción multi-compartimiento o kit de tinción que comprende un primer compartimiento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más tintes de fórmula (I) como se definió previamente, libre de agentes oxidantes químicos, y un segundo compartimiento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más agentes oxidantes químicos.

De acuerdo con una realización particular, el dispositivo comprende al menos un compartimiento que comprende una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de la fórmula (I) arriba mencionada.

De acuerdo con otra realización particular, el dispositivo multi-compartimiento o kit de tinción comprende un primer compartimiento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de tipo leuco de la fórmula (II) arriba mencionada y un segundo compartimiento que contiene una composición cosmética que comprende uno o más agentes oxidantes químicos.

De acuerdo con otra realización particular, el dispositivo comprende al menos un compartimiento que comprende una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de tipo leuco de la fórmula (II) arriba mencionada. En este caso, la composición que comprende el o los compuestos de tipo leuco de fórmula (II) se aplica a las fibras queratínicas, que se colorean debido a su exposición al aire.

De acuerdo con una variante de la invención, el dispositivo comprende al menos un compartimiento que comprende una composición cosmética lista para usar que resulta de la mezcla de una composición cosmética que comprende uno o más compuestos de la fórmula (I) y/o (II) arriba mencionada y una composición cosmética que comprende uno o más agentes oxidantes químicos, como se describió previamente.

Los dispositivos arriba mencionados son adecuados para teñir fibras queratínicas.

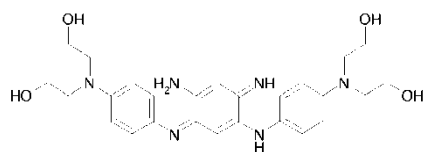
La invención también se refiere al uso de uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II), opcionalmente en presencia de uno o más agentes oxidantes químicos como se definieron previamente, para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar la invención y no limitan de modo alguno el alcance de la misma.

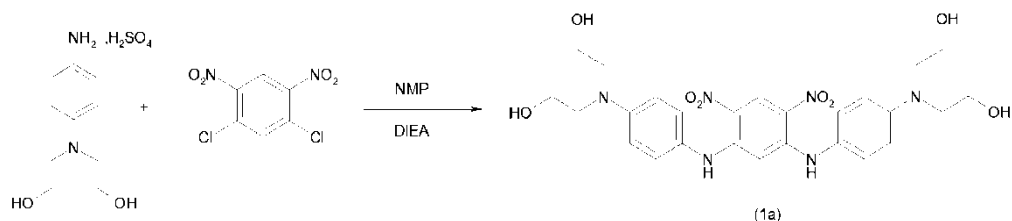
Los compuestos se caracterizaron completamente mediante métodos espectroscópicos o espectrométricos estándares conocidos por los expertos en la técnica.

Ejemplos de síntesis

• **Síntesis de 2-[[4-[2-amino-5-[4-[bis(2-hidroxiethyl)amino]fenilamino]-4-iminociclohexa-2,5-dien-(Z)-ilidenamino]fenil](2-hidroxiethyl)amino]etanol (a)**



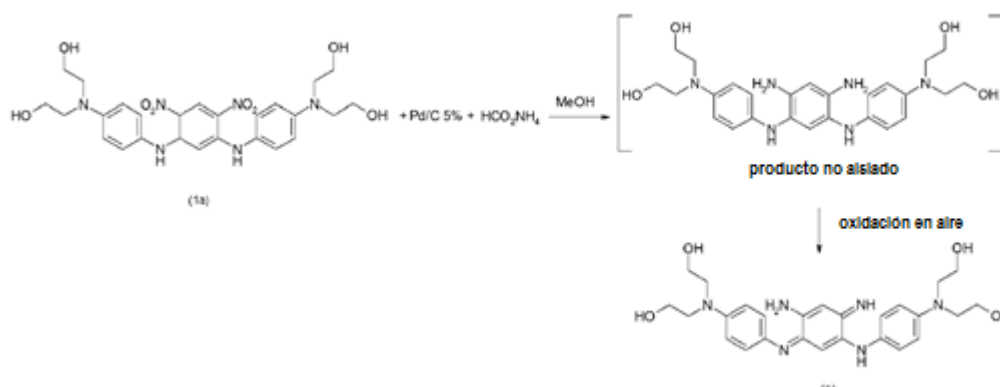
i) Síntesis de 2,2',2'',2'''-[(4,6-dinitrobenzo-1,3-diil)bis(iminobenceno-4,1-diilnitrilo)]tetraetanol (1a)



21,10 mmol de 1,5-dicloro-2,4-dinitrobenzo (5,0 g, 1 equivalente), 43,25 mmol de sulfato de 2,2'-[(4-aminofenil)imino]dietanol (13,51 g, 2,05 equivalentes), 126,6 mmol de diisopropiletilamina (22 mL, 6 equivalentes) y 25 ml de 1-metil-2-pirrolidinona se colocan en un matraz de tres bocas de 250 ml bajo una atmósfera inerte. El medio de reacción se calienta a 100°C y la reacción se controla mediante HPLC. Después de 3 horas a 100°C, se detiene el calentamiento y el medio de reacción se vierte luego sobre hielo. La materia parda insoluble formada se separa por filtración en un sinterizador, se lava con 3 x 250 ml de agua, se filtra con succión y luego se seca en un desecador ((P₂O₅, vacío, 40°C) para alcanzar el compuesto (1a) en forma de un sólido rojo oscuro.

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

ii) Síntesis of 2-[(4-[(2-amino-5-[(4-bis(2-hidroxiethyl)amino)fenil]amino)-4-iminociclohexa-2,5-dien-1-iliden]amino]fenil)(2-hidroxiethyl)amino]etanol (a)



Se introducen 3,59 mmol de compuesto (1a) (2,0 g, 1 equivalente) y 1,0 g de paladio al 5% sobre carbón vegetal en un matraz de tres bocas de 100 ml bajo una atmósfera inerte que contiene 25 ml de metanol. El medio de reacción se calienta a 65°C, luego se añaden en porciones 35,93 mmol de formiato de amonio (2,26 g, 10 equivalentes) al medio de reacción y la reacción se monitoriza mediante TLC (diclorometano/metanol: 95/5). Después de 2 horas a 65°C, el medio de reacción se filtra a través de un sinterizador empaquetado con Celite y luego se evapora el filtrado. A continuación, el sólido negro obtenido se purifica mediante cromatografía sobre alúmina neutra utilizando un eluyente constituido por una mezcla de diclorometano y metanol. El compuesto (a) se obtiene en forma de un sólido negro.

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

Ejemplos de evaluación de la tinción:

Se preparó la composición cosmética 1:

Composición 1	Contenido en masa
Compuesto (a)	500 mg
Agua	79,5 g
Etanol	15 g
Alcohol bencílico	5 g

- 5 Se aplican 2,0 g de la composición 1 a un mechón de 1,0 g de pelo gris que contiene un 90% de canas. Después de un tiempo de reposo de 30 minutos a temperatura ambiente, el mechón se enjuaga, se lava con un champú estándar y luego se seca.

Evaluación espectrocolorimétrica:

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

Acumulación de color:

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

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

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

25 **Resultados:**

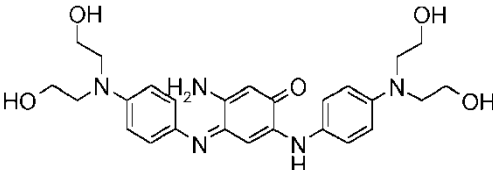
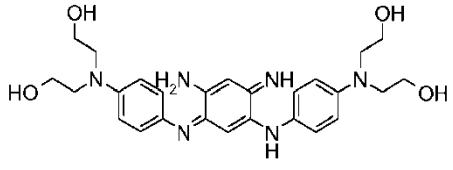
Se obtienen los siguientes resultados:

	Composición 1 $L^* = 25,03$ $a^* = 1,43$ $b^* = 1,43$ $\Delta E^* = 42,36$ Púrpura oscuro	
--	--	--

- 30 A través de estos resultados se ve que la composición 1 de acuerdo con la invención da una coloración cromática intensa del cabello y una buena acumulación de color.

Ejemplos comparativos:

- 35 Las siguientes composiciones de tinte A (comparativa) y B (invención) se prepararon a partir de los ingredientes mencionados en la tabla siguiente. Los contenidos se expresan como porcentajes de material activo en g con respecto al peso total de la composición 100.

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

Procedimiento

- 5 Se aplican 2 g de cada una de las composiciones a mechones de 1 g de pelo caucásico natural que contiene 90% de canas. Después de 30 minutos, los mechones se aclaran, se lavan con champú y luego se secan. Los datos colorimétricos de cada una de los mechones se miden luego con un espectrofotómetro Minolta CM-3610d.

Resultados

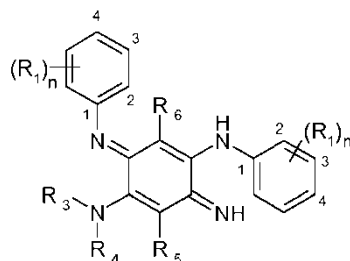
- 10 Los resultados se dan en la siguiente tabla.

Composiciones testadas	L*	ΔE
Composición A (comparativa)	49,90	12,71
Composición B (invención)	25,03	42,36

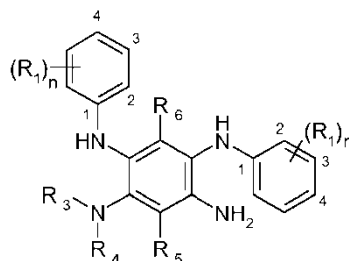
- 15 De la tabla anterior se observa que el color obtenido con la composición comparativa A (gris muy muy claro) es significativamente más claro que el obtenido con la composición B de acuerdo con la invención. Además, la acumulación de color es significativamente más débil para la composición comparativa que para la obtenida con la composición de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en una o más etapas, que comprende la aplicación a dichas fibras queratínicas de una composición que comprende una o más compuestos de fórmula (I) y/o (II) que figuran más adelante, sales o bases de ácidos orgánicos o minerales de los mismos, formas tautoméricas, isómeros ópticos o isómeros geométricos de los mismos y/o solvatos de los mismos:



(I)



(II)

en cuyas fórmulas (I) y (II):

- **n** representa un número entero igual a 0, 1, 2, 3, 4 o 5; preferiblemente n representa 0 o 1;

- **R₁** representa:

- un átomo de halógeno,

- un radical sulfónico -SO₃H o un radical sulfonato -SO₃, M⁺;

- un radical carboxilo -CO₂H, un radical carboxilato -COO⁻;

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

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

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

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

- un radical amonio -N⁺RR'R'', con R, R' y R'' tal como se definió previamente, y preferiblemente R, R' y R'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo, o

- un radical -W-R₇, en el que:

o W representa

• un átomo de oxígeno o azufre,

• un grupo divalente -N(R₈)- o

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

- opcionalmente sustituida con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonio -N⁺RR'R'', con R, R' y R'' como se definieron previamente, iv) 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 de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R'', con R, R' y R'' tal como se han definido previamente y b) heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, opcionalmente sustituido especialmente con

uno o más radicales idénticos o diferentes. elegidos de 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 y/o

- opcionalmente interrumpida, comenzando opcionalmente y/o terminando opcionalmente con uno o más heteroátomos o grupos divalentes, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de:

10 - -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;

15 de preferencia, eventualmente interrumpida, eventualmente comenzando y/o eventualmente 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 idénticos o diferentes, representan:

20 ▪ un átomo de hidrógeno,

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

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

30 - opcionalmente sustituida con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonio -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente, iv) 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 de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R", con R, R' y R" tal como se han definido previamente y b) heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes. elegidos de 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;

- representando R₃ y R₄ un átomo de hidrógeno;

- R₅ y R₆, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo o grupo elegido de:

45 - un átomo de hidrógeno,

- un átomo de halógeno,

50 - un radical alquilo C₁-C₆,

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

55 - un radical alcoxi C₁-C₆, y

- un radical alcoxi (C₁-C₆) sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) amino-, iii) alquil (C₁-C₆)amino y iv) dialquil (C₁-C₆)amino;

60 entendiéndose que

- los compuestos de fórmula (I) y (II) son simétricos,

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

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

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

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, que comprende, en una primera etapa, la aplicación a dichas fibras queratinicas a) de una composición que comprende uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II), particularmente uno o más compuestos de fórmula (II), y luego, en una segunda etapa b), de una composición oxidante, que comprende uno o más agentes oxidantes químicos, en particular elegidos de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, tales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidasa (con sus cofactores opcionales), entre los que se puede hacer mención a peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones, tales como uricasas y oxigenasas de 4 electrones tal como lacasas; preferiblemente, el agente oxidante químico es peróxido de hidrógeno; entendiéndose que, entre la etapa a) y la etapa b), dichas fibras pueden enjuagarse y/o lavarse y luego opcionalmente secarse.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición que comprende el o los compuestos de fórmula (I) y/o (II), particularmente el o los compuestos de fórmula (II) y, opcionalmente, comprende uno o más agentes oxidantes químicos tal como se definió en la reivindicación precedente, entendiéndose que después de la aplicación de dicha composición que comprende el o los compuestos de fórmula (I) y/o (II), dichas fibras se pueden aclarar y/o lavar y luego opcionalmente secar.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que **R₅** y **R₆** representan un átomo de hidrógeno.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que **R₁** representa

- un radical sulfónico -SO₃H o un radical sulfonato -SO₃, M⁺;

- un átomo de hidrógeno;

- 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, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente saturado, que comprende de 1 a 8 átomos de carbono, siendo dicha cadena hidrocarbonada:

➤ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonios -N⁺RR'R'' con R, R' y R'' como se definieron previamente, iv) 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)imidazolios, (alquil)(C₁-C₄)piperazinos, (alquil)(C₁-C₄)pirrolidinios, (alquil)(C₁-C₄)piperidinios, morfolinios, v) heterociclos no catiónicos aromáticos o no aromáticos, de 5 o 6 miembros, sustituidos con un radical elegido de los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R'', An⁻ con R, R' y R'' como se ha definido previamente, y b), aromático, heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de alquilo C₁-C₄; preferiblemente, el heterociclo catiónico es un (alquil)(C₁-C₄)imidazolio; y/u

➤ opcionalmente interrumpida, con uno o más heteroátomos o grupos divalentes, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de:

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

- combinaciones de los mismos;

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 idénticos o diferentes, representan:

▪ un átomo de hidrógeno,

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

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

- 5 • opcionalmente sustituida con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) (di)(alquil)(C₁-C₆)amino, iii) amonio -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente, iv) 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 de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con un radical elegido de los siguientes radicales: a) amonio -N⁺RR'R", con R, R' y R" tal como se han definido previamente y b) heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, opcionalmente sustituido especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes. elegidos de 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** representa un número entero igual a 0 o 1;

- **R₃** y **R₄** representan un átomo de hidrógeno;

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

- **An⁻** es un contraión aniónico tal como se definió previamente, preferiblemente elegido de iones bromuro, cloruro, metilsulfato y toluenosulfonato o una mezcla de estos iones; más preferentemente, An⁻ es un haluro e incluso más preferentemente un cloruro.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que **R₁** representa

- un radical -OR₇;

- un radical -SR₇;

- un radical -NR₇R₈;

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

◦ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de -O-, -S-, -N(H)-, -N(R₁₀)-, con R₁₀ como se definió previamente, -S(O)-, S(O)₂ y -C(X)-, representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R, con R como se definió previamente, o combinaciones de los mismos elegidas preferiblemente de: -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

◦ opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino-NH₂, iv) mono- y/o dialquil C₁-C₆ amino, v) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se definieron 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 no catiónicos de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con un radical elegido de los siguientes radicales:

▪ amonios -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente, y/u

▪ heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, 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, alquil C₁-C₄ amino, dialquil C₁-C₄ amino, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

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

◦ opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de -O-, -S-, -N(R₁₀)-, con R₁₀ como se definió previamente, -S(O)-, S(O)₂, y -C(X)-, representando X un átomo de oxígeno o azufre o N-R, con R como se definió previamente, o combinaciones de los mismos,

elegidas preferiblemente de: -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

o opcionalmente sustituido con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) amino-NH₂, iv) mono- y/o dialquil C₁-C₆ amino, v) amonios -N⁺RR'R" con R, R' y R" como se definieron 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 no catiónicos de 5 o 6 miembros, aromáticos o no aromáticos, sustituidos con un radical elegido de los siguientes radicales:

- amonios -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente, y/u

- heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, 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, alquil C₁-C₄ amino, dialquil C₁-C₄ amino, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que n representa un número entero igual a 1, y R₁, como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 y 6 s en la posición 4.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho o dichos heterociclos catiónicos se eligen de imidazolios, piperazinos, pirrolidinios, morfolinos y piperidinios; opcionalmente sustituidos con uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de radicales (hidroxi)alquilo (C₁-C₄).

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dichos heterociclos no catiónicos son de 5 o 6 miembros y se eligen preferiblemente de piperidinas, piperazinas, pirrolidinas, morfolinas, tiazoles, imidazoles y piridinas, más preferiblemente se eligen de 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", con R, R' y R", que pueden ser idénticos o diferentes, representando un grupo alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tales como metilo, etilo, propilo o 2-hidroxietilo, y/o

- un heterociclo catiónico de 5 a 10 miembros, aromático o no aromático, que está opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más radicales idénticos o diferentes elegidos de radicales (hidroxi)alquilo C₁-C₄

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho o dichos heterociclos no catiónicos son pirrolidinas sustituidas especialmente con:

- uno o más radicales amonio idénticos o diferentes -N⁺RR'R", con R, R' y R" como se definieron previamente, preferiblemente un radical trimetilamonio, y/o

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

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R₁ representa un grupo elegido de:

- hidroxilo,

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

- amino,

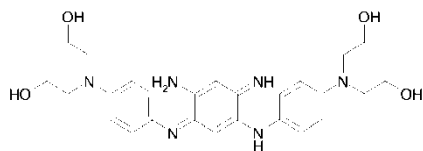
- (di)(hidroxi)alquil (C₁-C₆)amino,

- (hidroxi)alcoxi (C₁-C₆), en particular alcoxi C₁-C₆, tal como metoxi o etoxi,

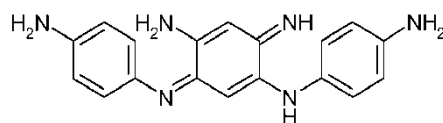
- (di)(alcoxi)alquilamino.

12. Procedimiento para teñir fibras queratínicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** los compuestos de fórmulas (I) o (II) se eligen de los compuestos (1) a (7) y (1') a (7'), y

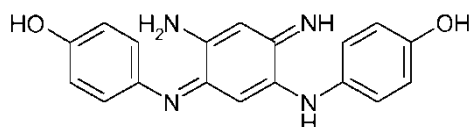
también sus isómeros geométricos u ópticos, tautómeros de los mismos, sales de ácidos o bases orgánicos o minerales de los mismos, o solvatos de los mismos tales como hidratos:



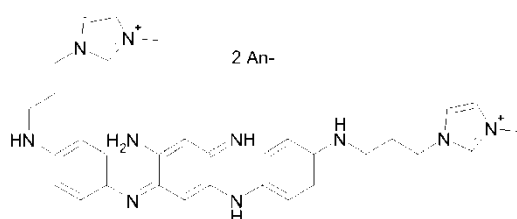
(1)
2-[[4-[2-amino-5-{4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenilamino]-4-iminociclohexa-2,5-dien-(Z)-ilidenamino]fenil](2-hidroxietil)amino]etanol



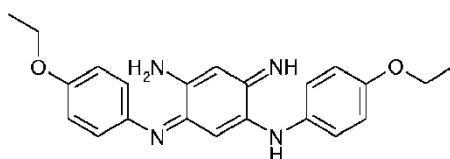
(2)
N-1-(4-aminofenil)-3-[(Z)-4-aminofenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina



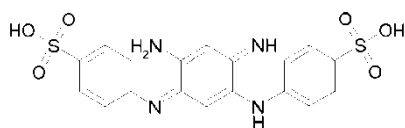
(3)
4-({2-amino-5-[(4-hidroxifenil)amino]-4-iminociclohexa-2,5-dien-1-ilideno}amino)fenol



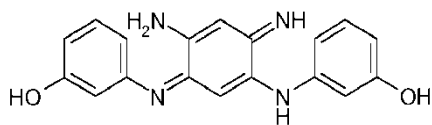
(4)
Sal de 1-(3-[[4-({2-amino-4-imino-5-[(4-[[3-(3-metil-1 H-imidazol-3-io-1-il)propil]amino]fenil)amino]ciclohexa-2,5-dien-1-ilideno}amino)fenil]amino]propil)-3-metil-1 H-imidazol-3-io 2 An⁻



(5)
N-1-(4-etoxifenil)-3-[4-etoxifenilimino]-6-iminociclohexa-1,4-dieno-1,4-diamina

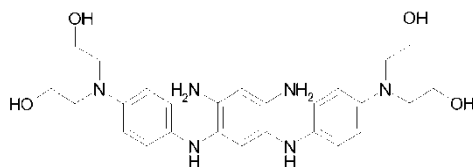


(6)
ácido 4-({2-amino-4-imino-5-[(4-sulfofenil)amino]ciclohexa-2,5-dien-1-ilideno}amino)bencenesulfónico



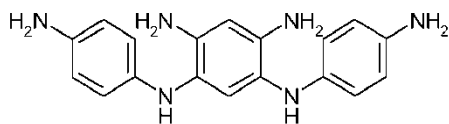
(7)

3-((2-amino-5-[(3-hidroxifenil)amino]-4-iminociclohexa-2,5-dien-1-ilideno)amino)fenol con An⁻ como se define en la reivindicación 1,



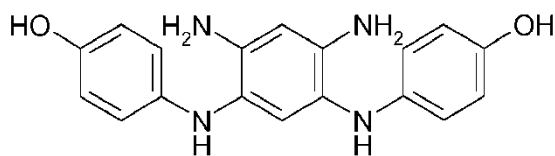
(1')

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



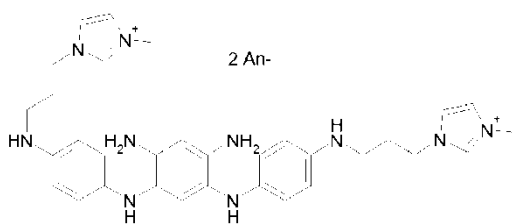
(2'')

N,N'''-bis(4-aminofenil)benceno-1,2,4,5-tetramina



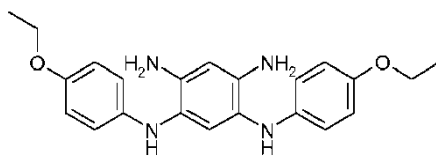
(3'')

N,N'''-bis(4-hidroxifenil)benceno-1,2,4,5-tetramina



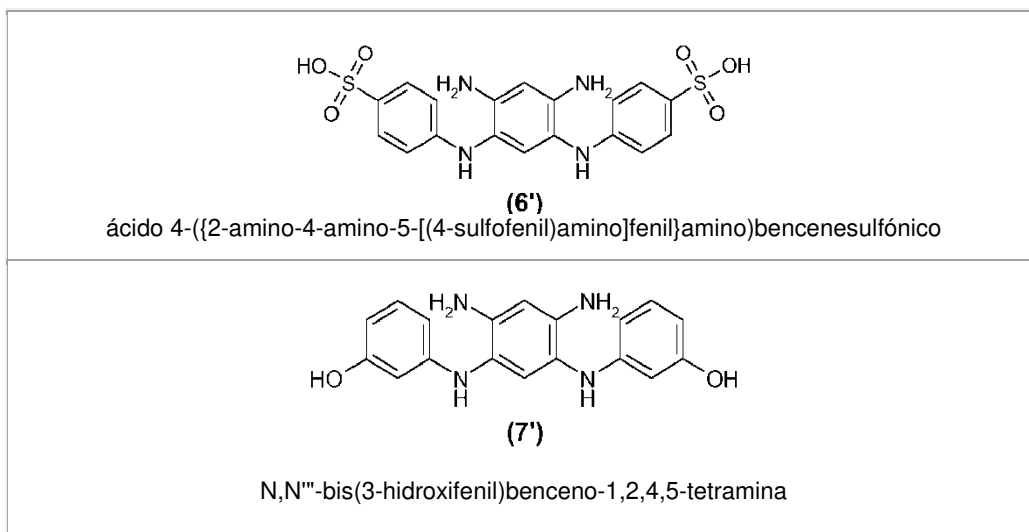
(4'')

Sal de N,N'''-bis(4-[[3-(3-metil-1H-imidazol-3-io-1-il)propil]amino]fenil)benceno-1,2,4,5-tetramina
2 An⁻



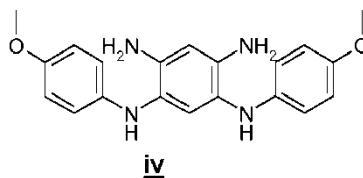
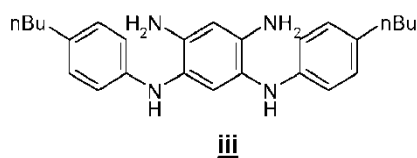
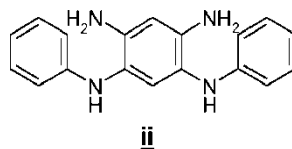
(5'')

N,N'''-bis(4-etoxifenil)benceno-1,2,4,5-tetramina

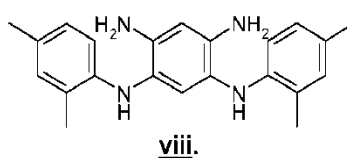
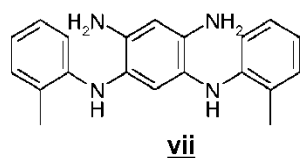
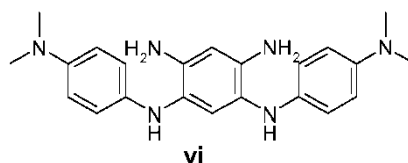
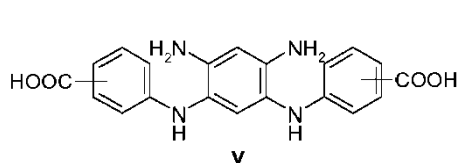


con An⁻ como se define en la reivindicación 1.

- 5 13. Compuestos de fórmulas (I) y (II) según se definen en las reivindicaciones 1, 3 a 12, sales de ácidos o bases orgánicos o minerales de los mismos, formas tautoméricas, isómeros ópticos o isómeros geométricos de los mismos y/o solvatos de los mismos, con excepción de los compuestos i a viii siguientes:



10



15

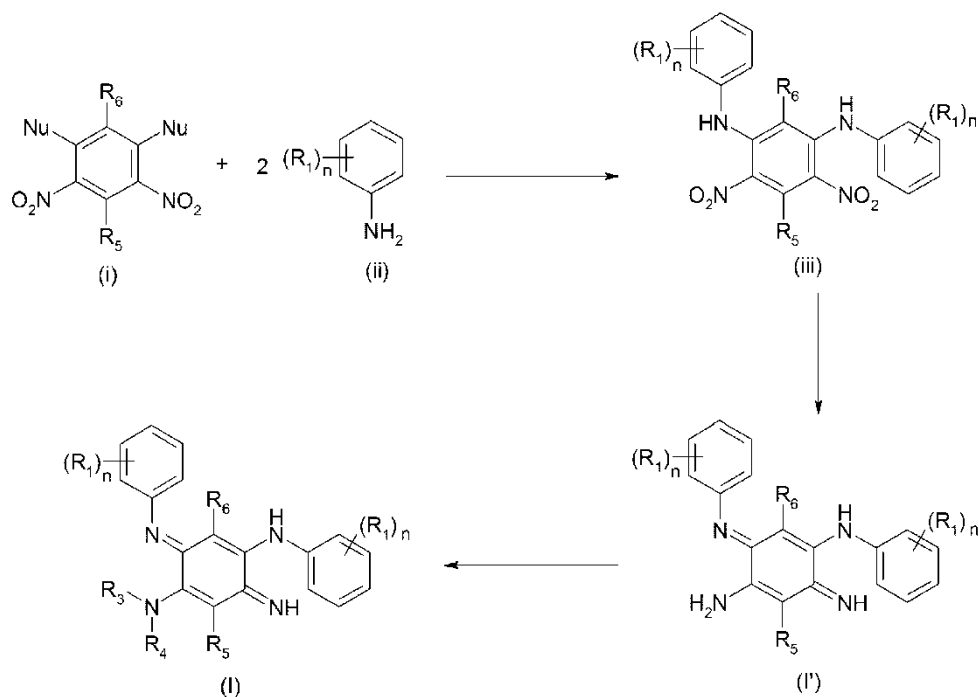
14. Composición cosmética que comprende uno o más compuestos de fórmula (I) y / o (II) con la excepción de los compuestos i a viii definidos en la reivindicación precedente; preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) y de fórmula (II) se eligen de compuestos (1) a (7) y compuestos (1') a (7'), como se describe en la reivindicación 12.

20 15. Composición de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizada por que** no contiene agente oxidante químico alguno.

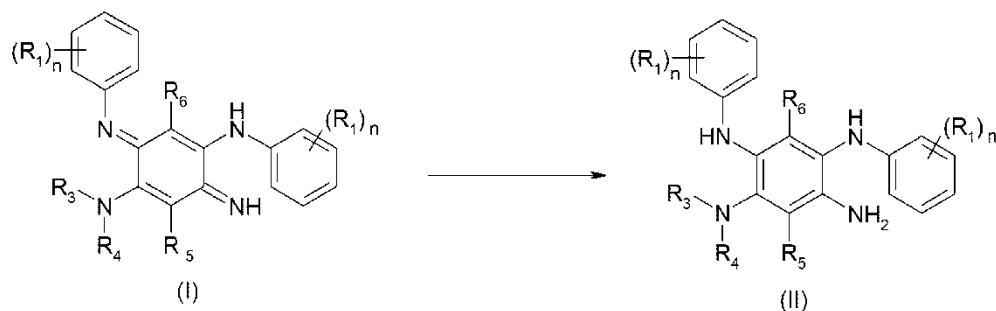
25 16. Composición de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II), preferentemente uno o más compuestos de fórmula (II), **caracterizado por que** comprende también uno o más agentes oxidantes químicos, elegidos en particular de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, tales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidasa (con sus posibles cofactores), entre los que se puede hacer mención a peroxidasa, oxidorreductasas de 2 electrones tales como uricasas, y

oxigenasas de 4 electrones, por ejemplo lacasas, y preferiblemente el agente oxidante químico es peróxido de hidrógeno.

17. Procedimiento para preparar compuestos de fórmulas (I) y (II) con la excepción de los compuestos i a viii como se define en la reivindicación 13, de acuerdo con el siguiente esquema:
 5 acceso a los compuestos (I):



- 10 acceso a los compuestos (II):



que consiste para los compuestos (I):

- 15 a) en una primera etapa, hacer reaccionar un equivalente molar de un compuesto de 1,5-dinitrobenzeno (i) que comprende en las posiciones 2 y 4 un grupo nucleófilo Nu con dos equivalentes molares 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 alcalinizantes minerales u orgánicos, tal como se definen más adelante, seleccionados, en particular, de diisopropiletilamina, trimetilamina, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, un carbonato mineral, tal como carbonato de potasio, o un acetato, iii) y/o a una temperatura entre $0^\circ C$ y $75^\circ C$, preferiblemente a $75^\circ C$; y entonces
- 20 b) en una segunda etapa, mantener el medio de reacción en agitación durante un tiempo entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se realiza a temperatura ambiente; y luego
- 25 c) el producto de reacción (iii) se purifica opcionalmente mediante una técnica estándar, tal como recristalización, filtración o cromatografía;
- 30 d) de acuerdo con otra variante, el compuesto (iii) no se purifica;
- e) en una tercera etapa, realizar una reacción de reducción sobre el compuesto (iii); preferiblemente, la reducción del compuesto (iii) se realiza en presencia de hidrazina, de formiato de amonio o bajo una atmósfera

de hidrógeno, y en presencia de un catalizador de hidrogenación basado especialmente en un metal, por ejemplo paladio, níquel o rodio, la reducción se realiza preferentemente con paladio sobre carbón vegetal (Pd/C) bajo una atmósfera de hidrógeno: preferentemente, esta reacción se realiza en un disolvente tal como ésteres, en particular 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; mejor aún, el disolvente es etanol, metanol o una mezcla de los dos; para dar el compuesto (I'); y luego

f) estando el compuesto (I') posiblemente N-sustituido con reactivos halogenados R₃-Hal y R₄-Hal, representando Hal un átomo de halógeno, preferiblemente Cl o I, preferiblemente con calentamiento en el 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, eliminación del precipitado y opcionalmente purificación por cromatografía o recristalización;

g) consistiendo dicho procedimiento para los compuestos (II) en realizar una reacción de reducción sobre los compuestos (I);

entendiéndose que en las fórmulas (i), (ii), (iii), (I) y (II), los radicales R₁ a R₁₀ y n son como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

18. Uso de uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II) según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 a 12, opcionalmente en presencia de uno o más agentes oxidantes químicos como se definen en las reivindicaciones 2 y 16, para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

19. Dispositivo de un solo compartimiento o multi-compartimiento que comprende un primer compartimiento que contiene uno o más compuestos de fórmula (I) y/o (II) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 a 12 y, opcionalmente, un segundo compartimiento que comprende una o más agentes oxidantes químicos según se define en las reivindicaciones 2 y 16.