

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 766**

51 Int. Cl.:
C09B 44/12 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08803853 .4**
96 Fecha de presentación: **08.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2201070**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **COMPUESTOS DE AZOQUINOLINIO QUE COMPRENDEN UNA UNIDAD DISULFURO/TIOL, COMPOSICIONES QUE LOS CONTIENEN, PROCESOS PARA TEÑIR FIBRAS DE QUERATINA Y DISPOSITIVO.**

30 Prioridad:
11.09.2007 FR 0757480
19.09.2007 US 960190 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.02.2012

73 Titular/es:
L'OREAL
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR

72 Inventor/es:
DAUBRESSE, Nicolas y
GREAVES, Andrew

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 373 766 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

Compuestos de azoquinolinio que comprenden una unidad disulfuro/tiol, composiciones que los contienen, procesos para teñir fibras de queratina y dispositivo

5

La presente invención se refiere a compuestos de azoquinolinio de tior/disulfuro para teñir fibras de queratina.

Se sabe en la práctica cómo teñir fibras de queratina y, en particular, fibras de queratina humanas tales como cabello, con composiciones de tinte que contienen tintes directos. Estos compuestos son moléculas coloreadas o colorantes que tienen una afinidad por las fibras. Se sabe en la práctica, por ejemplo, cómo usar tintes directos del tipo nitrobenzeno, tintes de antraquinona, tintes de nitropiridina o tintes de tipo azo, xanteno, acridina, azina o triarilmetano.

10

Estos tintes normalmente se aplican a las fibras, opcionalmente en presencia de un agente oxidante, si se desea obtener un efecto de iluminación simultáneo de las fibras. Una vez que ha transcurrido el tiempo de permanencia, las fibras se aclaran y se lavan y secan opcionalmente.

15

Los tintes que se obtienen como resultado del uso de tintes directos son colorantes temporales o semi-permanentes, puesto que la naturaleza de las interacciones que unen los tintes directos a la fibra de queratina y su desorción de la superficie y/o del núcleo de la fibra son responsables de su débil potencia de tinción y su resistencia relativamente mala respecto a lavado y transpiración.

20

Para aumentar la solidez de los tintes directos, se sabe que es práctico usar colorantes de disulfuro. Por ejemplo, el documento WO 2006/136617 describe una mezcla de varios tintes de disulfuro con tonalidades castaño/marrón sobre las fibras de queratina y el documento EP 1 647 580 describe tintes de cromóforo de azaimidazolio para teñir fibras de queratina, pero dichos tintes de disulfuro no describen ningún cromóforo de azoquinolinio. Sin embargo, algunos tintes de disulfuro tienen niveles de rendimiento que son insuficientes, en particular en términos de selectividad, captación, estabilidad o resistencia a los ataques exteriores, tales como el mal tiempo, operaciones de lavado con champú, luz o sudor, que ocasionan un cambio de color con el tiempo. El cambio de color es un problema particularmente engorroso cuando ocurre después del lavado con champú y/o exposición a la luz.

25

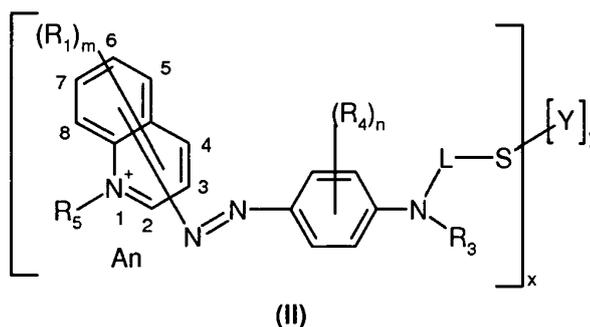
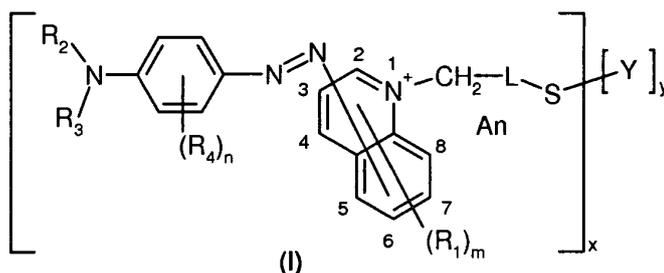
30

El objetivo de la presente invención, por lo tanto, es proporcionar tintes de disulfuro o tior que no tengan los inconvenientes de los tintes directos existentes. En particular, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar tintes que hagan posible obtener tonalidades naturales que sean resistentes a los ataques externos y que no cambien de color con el tiempo.

35

Este objetivo se consigue con la presente invención, siendo un asunto de la cual un proceso para teñir materiales de queratina, en particular materiales de queratina humanos tales como el cabello, que comprende aplicar a los materiales de queratina, una composición de tinte que comprende, en un medio cosmético adecuado, al menos un tinte de disulfuro o tior azoquinolinio de fórmula (I) o (II) a continuación:

40



y también las sales de adición de los mismos con un ácido orgánico o mineral, y los solvatos, hidratos, tautómeros e isómeros ópticos y geométricos de los mismos; en dichas fórmula (I) o (II):

5 **L** representa una cadena basada en hidrocarburo divalente C_1-C_{20} , particularmente C_1-C_{10} , opcionalmente sustituida, opcionalmente interrumpida con uno o más grupos divalentes, o combinaciones de los mismos, entendiéndose que dos grupos divalentes o combinaciones de los mismos están separados por una cadena basada en hidrocarburo divalente C_1-C_6 , en particular alquileo, estando elegidos dichos grupos divalentes entre:

- 10 i) $-N(R)-$; $-N^+(R)(R^O)-$, An^- ; $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, representado R un grupo elegido entre alquilo C_1-C_4 , (poli)hidroxialquilo C_2-C_6 , alcoxi-alquilo (C_1-C_6), arilo tal como fenilo, arilalquilo (C_1-C_6) tal como bencilo, alquil (C_1-C_4)carbonilamino alquilo (C_1-C_6), aminoalquilo (C_1-C_4), cuya amina está sustituida con uno o más radicales alquilo (C_1-C_4), que pueden ser iguales o diferentes, alquil (C_1-C_6) carbonilo y alquil (C_1-C_4) carbonilamino; y R^O representa un átomo de hidrógeno o R;
- 15 ii) un heterociclo catiónico o heteroarilo catiónico Het^+ , An^- , siendo An^- como se ha definido anteriormente y representando Het^+ un heterociclo catiónico, saturado o insaturado, que comprende de 5 a 10 miembros, o un heteroarilo catiónico que comprende de 5 a 10 miembros, tal como imidazolio, piperazinio, bencimidazolio o pirazolio;
- 20 iii) un heterociclo no catiónico que comprende de 5 a 10 miembros, tal como piperazinilo y iv) un (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como 1,3,5-triazina opcionalmente sustituida;

no comprendiendo L ningún grupo diazo, hidrazino, aminooxi, nitro, nitroso o peróxido;

25 **> R₁ y R₄**, independientemente entre sí, representan:

- un grupo alquilo C_1-C_4 ;
- un grupo hidroxilo;
- un grupo alcoxi C_1-C_4 ;

30

- un grupo (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 ;
- un grupo alcóxicarbonilo ($R_aO-C(O)-$) en el que R_a representa un radical alquilo C_1-C_4 ;
- un grupo alquilcarbonilo ($R_a-C(O)-O-$) en el que R_a representa un radical alquilo C_1-C_4 ;
- un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C_1-C_4 , que pueden ser iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que los dos radicales alquilo formen opcionalmente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros sustituido o no sustituido, que lleva opcionalmente otro heteroátomo igual o diferente a nitrógeno, por ejemplo oxígeno;

35

- un grupo alquilcarbonilamino ($R_aC(O)-NR'_a-$) en el que R_a representa un radical alquilo C_1-C_4 y R'_a representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 ;

40

- un grupo (di)(alquil)aminocarbonilo ($(R_a)_2N-C(O)$) en la que los radicales R_a , independientemente entre sí, y que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 ;
- un grupo ureido ($(R_a)_2N-CO-NR_b-$) en el que los radicales R_a y R_b , independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 ;

45

- un grupo guanidinio ($(R_a)_2N-C(=NH_2^+)-NR_b-$) en el que los radicales R_a y R_b , independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 ;
- un átomo de halógeno, preferentemente cloro, flúor o bromo;
- o dos radicales R_4 adyacentes cualesquiera pueden formar, con los átomos de carbono a los que están unidos, un anillo de 6 miembros aromático, condensado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre hidroxilo, alquilo C_1-C_4 , hidroxicarbonilo

50 $(HO(O)C-)$, alcóxicarbonilo ($R_aO(O)C-$) en el que R_a representa un grupo alquilo C_1-C_4 , (alquil)sulfonilamino ($R_aS(O)_2NR_b$) en el que R_a representa un alquilo C_1-C_4 y R_b representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ; alcoxi C_1-C_4 ; amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C_1-C_4 , que pueden ser iguales o diferentes, y que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo o metilcarbonilamino, siendo posible que los dos grupos alquilo formen opcionalmente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros que lleva opcionalmente otro heteroátomo igual o diferente a nitrógeno, por ejemplo oxígeno;

55

60 **> R₂ y R₃**, independientemente entre sí, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido, tal como metilo;
- un grupo arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo;
- un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, tal como piridilo;

65

- un grupo arilalquilo (C_1-C_6) opcionalmente sustituido, tal como bencilo;

- un grupo heteroarilalquilo (C₁-C₆) opcionalmente sustituido, tal como piridinilmetilo;
- un grupo cicloalquilalquilo (C₁-C₆), tal como ciclohexilmetilo;
- un grupo heterocicloalquilalquilo (C₁-C₆), tal como piperidinilmetilo;
- o cualquier R₃, con el átomo de nitrógeno que lo lleva y R₄, con el átomo de nitrógeno que lo lleva, pueden formar juntos, opcionalmente, un heterociclo de 5, 6 o 7 miembros; este heterociclo y el anillo aromático unido al grupo azo se condensan después; el heterociclo puede estar saturado o insaturado y opcionalmente interrumpido con un heteroátomo, tal como pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina o morfolina;
- o dos grupos R₂ contiguos cualesquiera, cuando n es 2, forman junto con el átomo de carbono que los lleva, un grupo benzo;
- o cualquier R₂ y R₃ de fórmula (I) forman, junto con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo de 5, 6 o 7 miembros, tales como pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina o morfolina;

> R₅ está unido directamente a un átomo de nitrógeno cuaternizado mediante un átomo de carbono y representa:

- un grupo alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido, tal como metilo;
- un grupo arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo;
- un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, tal como piridilo;
- un grupo arilalquilo (C₁-C₆) opcionalmente sustituido, tal como bencilo;
- un grupo heteroarilalquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido, tal como piridinilmetilo;
- un grupo cicloalquilalquilo(C₁-C₆), tal como ciclohexilmetilo;
- un grupo heterocicloalquilalquilo (C₁-C₆), tal como piperidinilmetilo;

> Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: N⁺R^αR^βP^γR^δ o un grupo fosfonio: P⁺R^αR^βP^γR^δ, representando R^α, R^β, P^γ y R^δ, que pueden ser iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); o v) un grupo protector de la función tiol;

- > An representa un contraión aniónico;
- > m representa un número entero entre 0 y 6 inclusive;
- > n representa un número entero entre 0 y 4 inclusive;
- > x representa 1 o 2;
- > y representa 0 o 1;

Entendiéndose que:

- si x es 1, entonces y es 1 y si x es 2 entonces y es cero;
- asegurándose la electroneutralidad de los compuestos de formulas (I) y (II) mediante uno o más contraiones aniónicos cosméticamente aceptables An, que pueden ser iguales o no.

Otro asunto de la invención es una composición de tinte para teñir fibras de queratina, tales como cabello, que comprende, en un medio cosmético, al menos un tinte de disulfuro o tiol azoquinolinio de fórmula (I) o (II) como se ha definido anteriormente y, opcionalmente, un agente reductor.

Un asunto de la invención es también un dispositivo multicompartimento para teñir fibras de queratina, tales como cabello, que comprende, en un compartimento, la composición de acuerdo con la invención como se ha definido anteriormente, en un segundo compartimento, un agente reductor y, opcionalmente, en un tercer compartimento un agente oxidante.

Otro asunto de la invención se refiere a los compuestos de disulfuro o tiol azoquinolinio de fórmula (I) o (II) como se ha definido anteriormente.

El proceso de tinción de acuerdo con la invención hace posible teñir fibras de queratina sin dañarlas, de una manera que es persistente con respecto a las operaciones de lavado con champú, ataques comunes tales como luz del sol o transpiración y tratamientos capilares.

Este proceso hace posible también teñir fibras de queratina de una manera fuerte, no selectiva, homogénea y cromática. Usando una mezcla con otros tintes de diferentes colores, este proceso también hace posible teñir fibras de queratina en tonalidades naturales, tales como marrones y negros, sin que se observe ningún cambio de color notable con el tiempo.

Además, los nuevos tintes de acuerdo con la invención tienen una mejor estabilidad química. Estos tintes son más solubles y estables que los tintes de la técnica anterior en formulaciones cosméticas convencionales, que contienen en particular agua basificada y disolventes orgánicos. Pueden mencionarse, por ejemplo, los alcoholes inferiores C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol, polioles y éteres de poliol, tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, monometil

éter de propilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol y monometil éter de dietilenglicol, y también alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol y mezclas de los mismos.

Para el fin de la presente invención, y a menos que se indique otra cosa:

- 5
- un "radical alquilo" es un radical basado en hidrocarburo C₁-C₁₆, preferentemente C₁-C₆, lineal o ramificado;
 - un "radical alquilo" o la parte "alquilo" de un radical se dice que está "sustituido" cuando comprende al menos un sustituyente elegido entre los grupos:
- 10
- hidroxilo,
 - alcoxi C₁-C₄,
 - (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄,
 - amino, amino sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₄, que pueden ser iguales o diferentes, que llevan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo que puede ser o no diferente de nitrógeno;
- 15
- un "arilo" o "radical heteroarilo", la parte "arilo" o "heteroarilo" de un radical o la parte "arileno" o "heteroarileno" se dice que está "sustituido" cuando comprende al menos un sustituyente llevado por un átomo de carbono, elegido entre:
- 20
- un radical alquilo C₁-C₁₆, preferentemente C₁-C₈, opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos entre los radicales hidroxilo, alcoxi C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi C₁-C₄, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₄, que pueden ser iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, o es posible que los dos radicales formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 7 miembros, preferentemente de 5 o 6 miembros que opcionalmente comprende otro heteroátomo igual a o diferente de nitrógeno;
 - un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor o bromo;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi C₁-C₂;
 - un alquil C₁-C₄ tio;
 - un radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - un radical amino; un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₄, que pueden ser iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, o un radical amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituidos;
 - un radical acilamino (-NR-C(O)R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; un radical carbamoilo (R₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'S(O)₂-NR-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄, que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo (R₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo;
- 25
- cuando un radical arilalquilo (C₁-C₆); heteroarilalquilo (C₁-C₆); cicloalquilalquilo (C₁-C₆) o heterocicloalquilalquilo (C₁-C₆) se dice que está sustituido, es la parte arilo, heteroarilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo la que está sustituida;
 - la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático se dice que está sustituida cuando comprende, al menos, un sustituyente llevado por un átomo de carbono, elegido entre los grupos:
- 30
- hidroxilo;
 - alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - alquil C₁-C₄ tio;
 - alquilcarbonilamino (RC(O)-NR'-) en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo C₁-C₂ o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo C₁-C₄, que pueden ser iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros, que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo que puede ser o no diferente de nitrógeno;
- 35
- cuando un anillo no lleva el número máximo de sustituyentes, entonces la posición o posiciones no sustituidas llevan un átomo de hidrógeno;
 - un radical "arilo" representa un grupo basado en carbono, monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que contiene de 6 a 22 átomos de carbono y al menos un anillo del cual es aromático;
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

- preferentemente, el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- un "radical heteroarilo" representa un grupo monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, opcionalmente catiónico que comprende de 5 a 22 miembros y de 1 a 6 heteroátomos elegidos entre átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, y al menos un anillo del cual es aromático; preferentemente, un radical heteroarilo se elige entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazoiltriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
 - un "radical cíclico" o "radical cicloalquilo" es un radical cicloalquilo no aromático, monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que contiene de 5 a 22 átomos de carbono, que puede comprender una o más insaturaciones; en particular el radical cíclico es un ciclohexilo;
 - un "radical heterocíclico o heterociclo" es un radical no aromático, monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que contiene de 5 a 22 miembros, que comprende de 1 a 6 heteroátomos elegidos entre átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre;
 - un "radical alquilenilo" es una cadena basada en hidrocarburo divalente, lineal o ramificada C₁-C₂₀, opcionalmente sustituida con los mismos sustituyentes que aquellos de un grupo alquilo opcionalmente sustituido o con un grupo carboxilo; en particular la cadena de alquilenilo no está sustituida, tal como metileno, etileno o propileno;
 - un "radical alquilenilo" es una cadena basada en hidrocarburo divalente, lineal o ramificada C₂-C₂₀, que comprende de una a tres insaturaciones, que puede estar conjugada o no, opcionalmente sustituida con los mismos grupos que los del radical alquilenilo;
 - un radical "arileno" o "heteroarileno" es un grupo arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente, que es divalente, es decir, dos partes del radical arilo o heteroarilo forman un brazo de enlace en la molécula;
 - una "sal de ácido orgánico o mineral" se elige más particularmente entre una sal derivada i) de ácido clorhídrico HCl, ii) de ácido bromhídrico HBr, iii) de ácido sulfúrico H₂SO₄, iv) de ácidos alquilsulfónicos: Alq-S(O)₂OH, tal como ácido metilsulfónico y etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH, tales como ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tartárico; ix) de ácido láctico; x) de ácidos alcoxisulfónicos: Alq-O-S(O)OH, tales como ácido metoxisulfónico y ácido etoxisulfónico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos, tales como ácido toluenooxisulfónico y ácido fenoxisulfónico; xii) de ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) de ácido acético CH₃C(O)OH; xiv) de ácido tríflico CF₃SO₃H y xv) de ácido tetrafluorobórico HBF₄;
 - un "contraión aniónico" es un anión o grupo aniónico asociado con la carga catiónica del tinte; más particularmente, el contraión aniónico se elige entre i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, entre los cuales están los alquil C₁-C₆ sulfonatos: Alq-S(O)₂O⁻ tales como metilsulfonato o mesilato y etilsulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻ tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos: Alq-O-S(O)O⁻ tales como metil sulfato y etil sulfato; x) aril sulfatos: Ar-O-S(O)O⁻ tales como benceno sulfato y tolueno sulfato; xi) alcoxi sulfatos: Alq-O-S(O)₂O⁻ tales como metoxi sulfato y etoxi sulfato; xii) ariloxi sulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻, xiii) fosfatos; xiv) acetato; xv) triflato; xvi) boratos tales como tetrafluoroborato; y xvii) oxalatos;
 - los "solvatos" representan los hidratos y también la asociación con alcoholes C₂-C₄ lineales o ramificados, tales como etanol, isopropanol o n-propanol.

45 Los compuestos de la invención de fórmulas (I) y (II), cuando x e y son 1, contienen una función SY que puede estar en la forma covalente -S-Y o la forma iónica -S-Y⁺, dependiendo de la naturaleza de Y y del pH del medio.

50 Como se ha indicado anteriormente, un primer objeto de la invención comprende compuestos correspondientes a las fórmulas (I) y (II) mencionadas anteriormente.

55 Una realización específica se refiere a los tintes de tior de fórmulas (I) y (II) con x e y que son 1, y representando Y un átomo de hidrógeno o un metal alcalino. Ventajosamente, Y representa un átomo de hidrógeno.

60 De acuerdo con otra realización específica de la invención, en las fórmulas (I) y (II) mencionadas anteriormente, Y es un grupo protector conocido por los expertos en la materia, por ejemplo aquellos descritos en los libros "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pág. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª edición, 2005, cap. 5.

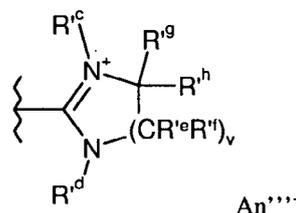
65 En particular, cuando Y representa un grupo protector de la función tior, Y se elige entre los siguientes radicales:

- alquil (C₁-C₄) carbonilo;
- alquil (C₁-C₄) tiocarbonilo;
- alcoxi (C₁-C₄) carbonilo;
- alcoxi (C₁-C₄) tiocarbonilo;
- alquil (C₁-C₄) tiocarbonilo;
- (di)alquil (C₁-C₄) aminocarbonilo;

- (di)(alquil) (C₁-C₄) aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxi (C₁-C₄) carbonilo;
- 5 ■ (di) (alquil) (C₁-C₄) aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)(C₁-C₄) arilaminocarbonilo;
- carboxilo;
- SO₃⁻M⁺, representando M⁺ un metal alcalino tal como sodio o potasio, o cualquiera de An o An^r de fórmula (I) y (II) y M⁺ están ausentes;
- 10 ■ arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo, dibenzosuberilo o 1,3,5-cicloheptatrienilo;
- heteroarilo opcionalmente sustituido; incluyendo, en particular, los radicales heteroarilo catiónicos o no catiónicos que comprenden de 1 a 4 heteroátomos a continuación:

- 15 i) radicales monocíclicos de 5, 6 o 7 miembros, tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolio, isotiazolilo, isotiazolio, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolio, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolio, pirililo, tiopiridilo, piridinio, pirimidinilo, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinilo, piridazinio, triazinilo, triazinio, tetrazinilo, tetrazinio, azepina, azepinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo o imidazolilo; ii) radicales bicíclicos de 8 a 11 miembros, tales como indolilo, indolinio, benzoimidazolilo, benzoimidazolilo, benzoxazolilo, benzoxazolilo, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolio, piridoimidazolilo, piridoimidazolilo o tienocicloheptadienilo, estando estos grupos monocíclicos o bicíclicos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₄), por ejemplo metilo o polihaloalquilo (C₁-C₄), por ejemplo trifluorometilo;

- 25 ■ heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, opcionalmente catiónico, representado el grupo heterocicloalquilo, en particular, un grupo monocíclico de 5, 6 o 7 miembros, saturado o parcialmente saturado, que comprende de 1 a 4 heteroátomos elegidos entre oxígeno, azufre y nitrógeno, tal como di/tetrahidrofuranilo, di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropiranilo, di/tetra/hexahidrotiopiranilo, dihidropiridilo, piperazinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidinilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroazepinilo, di/tetrahidropirimidinilo, estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, tales como alquilo (C₁-C₄), oxo o tioxo; o el heterociclo representa el siguiente grupo:



- 35 en la que R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), o también dos grupos R^g con R^h, y/o R^e con R^f forman un grupo oxo o tioxo, o también R^g con R^e forman juntos un cicloalquilo; y v representa un número entero entre 1 y 3 inclusive; preferentemente, R^c a R^h representan un átomo de hidrógeno; y An^{'''} representa un contraión;

- 40 ■ -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f; An^{'''} representando R^c, R^d, R^e y R^f, que pueden ser iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); preferentemente, R^c a R^f representan un átomo de hidrógeno; y An^{'''} representa un contraión;

- 45 ■ -C(NR^cR^d)=NR^e; con R^c, R^d y R^e como se han definido anteriormente;
- (di)arilalquilo(C₁-C₄) opcionalmente sustituido, tal como 9-antracencilmetilo, fenilmetilo o difenilmetilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos, en particular elegidos entre alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), por ejemplo metoxi, hidroxilo, alquilcarbonilo y (di) (alquil) (C₁-C₄) amino, por ejemplo dimetilamino;

- 45 ■ (di)heteroaril-alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido; el grupo heteroarilo es en particular catiónico o no catiónico y monocíclico que comprende 5 o 6 miembros, y de 1 a 4 heteroátomos elegidos entre nitrógeno, oxígeno y azufre, tal como los grupos pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, N-óxido de piridilo, tal como N-óxido de 4-piridilo o N-óxido de 2-piridilo, pirilio, piridinio o triazinilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos, tales como alquilo, particularmente metilo; ventajosamente el (di)heteroarilalquilo (C₁-C₄) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;

- 50 ■ CR¹R²R³ representando R¹, R² y R³, que pueden ser iguales o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo elegido entre:

- alquilo (C₁-C₄);
- alcoxi (C₁-C₄);
- arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos, tales como alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) o hidroxilo;
- 55 - heteroarilo opcionalmente sustituido, tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo o piridilo, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo (C₁-C₄);

- $P(Z^1)R^1R^2R^3$ representando R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, un hidroxilo, alcoxi (C₁-C₄) o grupo alquilo, representando R^3 un grupo hidroxilo o alcoxi (C₁-C₄) y representando Z^1 un átomo de oxígeno o de azufre;

- 5
- un grupo cíclico con impedimentos estéricos;
 - alcóxialquilo opcionalmente sustituido, tal como metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) e isobutoximetilo.

De acuerdo con una variante preferida de la invención, Y representa:

- 10
- un átomo de hidrógeno;
 - un radical alquil C₁-C₄ carbonilo, preferentemente acetilo;
 - un radical imidazolio, opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄;
 - un radical $-C(NR^cR^d)=NR^e$ en el que R^c , R^d y R^e son como se han definido anteriormente, preferentemente el grupo $-C(=NH)NH_2$;
- 15
- un radical alcoxi C₁-C₄ carbonilo, preferentemente el grupo $-CO_2Et$;
 - un radical alquilpiridinio, preferentemente el grupo metilpiridinio, en particular 2-metilpiridinio.

Los radicales R_1 y R_4 , independientemente entre sí, más particularmente representan:

- 20
- un grupo alquilo C₁-C₄;
 - un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor o bromo;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi C₁-C₂;
 - un radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
- 25
- un radical amino;
 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₂-C₄, que pueden ser iguales o diferentes, que llevan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo o dialquil C₁-C₄ amino, siendo posible que los dos radicales alquilo formen opcionalmente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que lleva otro heteroátomo elegido entre el átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre;
- 30
- un radical alquilcarbonilamino (RC(O)-NR'-) en el que el radical R representa un radical alquilo C₁-C₄ y el radical R' representa un hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
 - un radical carbamoilo (R₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo;
- 35
- un radical alquilsulfonilamino (R'S(O)₂-NR'-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄;
 - un radical aminosulfonilo (R₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo;
- 40
- un radical ureido (R₂N-C(O)-NR'-) en el que los radicales R y R', que pueden ser iguales o diferentes, e independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;

Más particularmente, los radicales R_1 y R_4 , independientemente entre sí, representan:

- 45
- un radical alquilo C₁-C₂;
 - un radical amino;
 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃, que pueden ser iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que los dos radicales alquilo formen opcionalmente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que opcionalmente lleva otro heteroátomo igual a o diferente de nitrógeno;
- 50
- un radical alquilcarbonilamino (RC(O)-NR') en el que el radical R representa un radical alquilo C₁-C₂ y el radical R' representa un hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
 - un radical carbamoilo (R₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo;
- 55
- un radical sulfonilamino;
 - un radical hidroxilo;
 - un radical alcoxi C₁-C₂;
 - un átomo de cloro.

60

Aún más particularmente, los radicales R_1 y R_4 , independientemente entre sí, representan:

- 65
- un radical alquilo C₁-C₂;
 - un radical alcoxi C₁-C₂;
 - un radical hidroxilo;
 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃, que pueden ser iguales o diferentes, que

- opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo;
- un radical alquilcarbonilamino (RC(O)-NR') en el que el radical R representa un radical alquilo C₁-C₂ y el radical R' representa un hidrógeno;

5 De acuerdo con una variante preferida de la invención, los radicales R₁ y R₄, independientemente entre sí, representan:

- un radical metilo o etilo;
- un radical amino, dimetilamino o bis(2-hidroxietil)-amino;
- 10 - un radical hidroxilo;
- un radical acetilamino.

Respecto a la posición del radical R₁, cuando m es 1 y el grupo azo está en la posición 4, el grupo R₁ preferentemente está en la posición 2. Cuando m es mayor de o igual a 2, entonces el grupo azo está preferentemente en la posición 4 y los grupos R₁ están en la posición 2, 5, 6 y 7. Cuando m es 1 y el grupo azo está en la posición 2, entonces el grupo R₁, preferentemente, está en la posición 4. Cuando m es mayor de o igual a 2, entonces el grupo azo está en la posición 2 y los grupos R₁ preferentemente están en la posición 3, 4, 5, 6 y 8.

Respecto a la posición de R₄, cuando m es 1, el grupo R₄ preferentemente está en la posición orto con respecto al grupo azo, excepto cuando el grupo R₄ forma un anillo con el grupo R₃, en cuyo caso el radical R₄ está en la posición meta con respecto al grupo azo.

Cuando m es 2, entonces los radicales R₄ están ambos preferentemente en la posición orto con respecto al grupo azo, o uno de los dos grupos está en la posición orto con respecto al grupo azo y el otro está en la posición meta con respecto al grupo azo. Este radical R₄ en la posición meta puede estar preferentemente en la posición orto o en la posición para con respecto al otro grupo R₄.

En particular, m es cero o también m es 1 y R₁ representa un grupo alquilo (C₁-C₄).

30 En particular, n es cero o también m es 2 y R₁ representa un grupo metilo o metoxi.

De acuerdo con una segunda variante preferida de la invención, dos radicales R₄ llevados por átomos de carbono adyacentes pueden formar, junto con el átomo de carbono al que están unidos, un anillo condensado opcionalmente aromático, tal como benzo opcionalmente sustituido, preferentemente con un radical metilo; un radical hidroxilo; un radical metoxi; un radical amino; un radical metilamino, un radical dimetilamino; un radical pirrolidina o un radical sulfonilamino.

Los radicales R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan particularmente:

- 40 - un átomo de hidrógeno;
- un grupo alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido;
- R₂ y R₃ de fórmula (I) forman, junto con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo de 5, 6 o 7 miembros tal como pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina o morfolina.

45 Más particularmente, los radicales R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos entre los radicales:
 - 50 i) hidroxilo;
 - ii) amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₂, que pueden ser iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo:
 - hidroxilo;
 - un radical alcoxi C₁-C₂;
 - 55 • un radical amino;
 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃, que pueden ser iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo.

De acuerdo con una variante preferida de la invención, los radicales R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan:

- un átomo de hidrógeno; o un radical metilo, etilo, 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo.

De acuerdo con una segunda variante preferida de la invención, para los compuestos de fórmula (I) los radicales R₂ y R₃ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo saturado que comprende de 5 a 7 miembros, tal como anillos de pirrolidina, piperidina, piperazina o morfolina.

Preferentemente, R₂ y R₃ forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo de pirrolidina.

5 Respecto al radical R₅, representa en particular un radical alquilo C₁-C₆; un radical monohidroxi alquilo C₂-C₆; un radical polihidroxi alquilo C₂-C₆; un radical alcoxi (C₁-C₆)-alquilo (C₁-C₆); un radical arilalquilo opcionalmente sustituido, tal como bencilo; un radical amidoalquilo C₂-C₆; un radical aminoalquilo C₂-C₆ cuya amina está sustituida con dos radicales alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituidos, que pueden ser iguales o diferentes. Adicionalmente, el radical R₁ es tal que el átomo unido directamente al átomo de nitrógeno es un átomo de carbono.

10 Preferentemente, R₅ representa un radical alquilo C₁-C₄, un radical monohidroxi alquilo C₂-C₄; un radical polihidroxi alquilo C₂-C₆, un radical alcoxi (C₁-C₄)-alquilo(C₁-C₄); un radical bencilo, un radical aminoalquilo C₁-C₄; o un radical aminoalquilo C₁-C₄ cuya amina está sustituida con dos radicales alquilo C₁-C₄ iguales.

15 Preferentemente, R₅ representa un radical metilo o etilo o un radical 2-hidroxietilo.

De acuerdo con una realización específica de la invención, el brazo de engarce L es una cadena que une el cromóforo con el disulfuro o el tiol.

20 Otro aspecto específico de la invención se refiere a tintes de fórmula (I) o (I') que tienen un brazo de engarce no catiónico L. De acuerdo con esta variante, el brazo de engarce divalente no catiónico L representa:

- un radical alquilo C₁-C₂₀, preferentemente C₁-C₁₀, opcionalmente sustituido, interrumpido con un (hetero)ciclo saturado o insaturado, aromático o no aromático, que comprende de 3 a 7 miembros, que está opcionalmente sustituido y opcionalmente condensado; estando dicho radical opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente oxígeno o nitrógeno, tal como -C(O)- o combinaciones de los mismos.

L más particularmente representa:

30 - un grupo alquileo -C_nH_{2n}- en el que n es un número entero de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10, e incluso más preferentemente de 1 a 6;

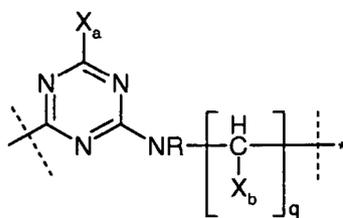
- un radical -C_pH_{2p}-C(O)-NR-C_s-H_{2s}- en el que p y s, que pueden ser iguales o diferentes, representan un número entero entre 1 y 6 inclusive, y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, preferentemente p=1 a 4, s=1 a 4 y R=H;

35 - un radical -(hetero)arileno-J-alquileo(C₁-C₆), representado J un grupo divalente elegido entre -O-, -S-, -N(R)-, -C(O)-N(R)- y -N(R)-C(O)-, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), preferentemente el alquileo es C₁-C₄.

40 Los radicales (hetero)arileno están opcionalmente sustituidos. La parte alquileo está opcionalmente interrumpida con uno o más heteroátomos elegidos entre oxígeno y nitrógeno, preferentemente un átomo de nitrógeno.

Los radicales (hetero)arileno son, por ejemplo, fenileno o naftileno, fenantrileno, triazinileno, pirimidinileno, piridinileno, piridazinileno o quinoxalinileno.

45 De acuerdo con esta variante, L representa un grupo -triazinilenalquileo (C₁-C₁₀), cuyo radical trazinileno está opcionalmente sustituido. Más preferentemente, L representa un grupo:



en el que:

50 X_a representa un átomo de halógeno o un radical elegido entre un hidroxilo, amino y un radical (di)alquil(C₁-C₄)amino, cuyos grupos alquilo están opcionalmente sustituidos con uno o más radicales hidroxilo;

X_b representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido con un uno o más radicales hidroxilo;

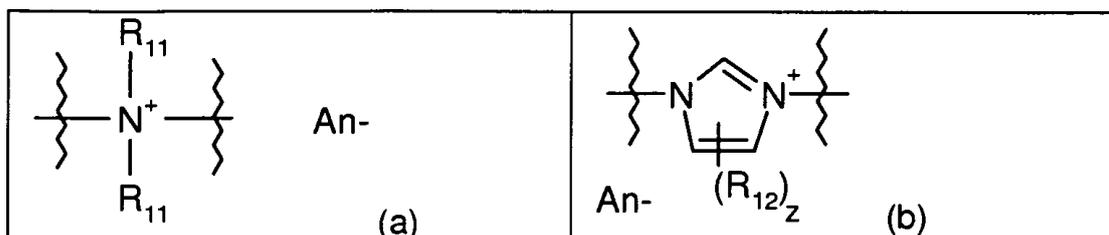
55 R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄), particularmente un átomo de hidrógeno;

q es igual a 1 o 2.

Otro aspecto particular de la invención se refiere a tintes de fórmula de (I) o (I') que pueden tener un brazo de engarce catiónico L. De acuerdo con esta variante, el brazo de engarce divalente catiónico L representa:

- 5 • un radical alquilo C_2-C_{20} que lleva al menos una carga catiónica, opcionalmente sustituido y/u opcionalmente interrumpido con uno o más (hetero)ciclos saturados o insaturados, aromáticos o no aromáticos, que pueden ser iguales o diferentes, que comprende de 3 a 7 miembros y/u opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos que comprenden al menos un heteroátomo o combinaciones de los mismos, por ejemplo oxígeno, nitrógeno o un grupo $-C(O)-$, un grupo $-S(O)_2-$ o combinaciones de los mismos; el brazo de engarce L no comprende ningún enlace azo, nitro, nitroso o peroxo; se entiende que el brazo de engarce L lleva al menos una carga catiónica. De acuerdo con esta variante, el brazo de engarce catiónico L representa ventajosamente un radical alquilo C_2-C_{20} :

1-interrumpido con al menos un grupo correspondiente a las fórmulas (a) y (b) a continuación:



en las que:

- 20 • R_{11} , independientemente entre sí, representan:
- un radical alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado;
 - un radical (poli)hidroxialquilo C_2-C_6 ;
 - un radical alcoxi(C_1-C_6)alquilo(C_2-C_6);
 - un radical arilo tal como fenilo, que está opcionalmente sustituido;
 - un radical arilalquilo tal como bencilo, que está opcionalmente sustituido;
 - un radical aminocarbonilalquilo C_2-C_6 ;
 - un radical aminoalquilo C_2-C_6 cuya amina está opcionalmente sustituida con uno o dos radicales alquilo C_1-C_4 que pueden ser iguales o diferentes;
- 25
- dos radicales R_{11} pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo de 5, 6 o 7 miembros opcionalmente sustituido, saturado o insaturado;
 - R_{12} , que pueden ser iguales o diferentes representan:
- 30
- un átomo de halógeno elegido entre bromo, cloro o flúor;
 - un radical alquilo C_1-C_6 ;
 - un radical (poli)hidroxialquilo C_2-C_6 ;
 - un radical alcoxi C_1-C_6 ;
 - un radical (di)alquilamino C_1-C_4 ;
 - un radical hidroxicarbonilo;
 - un radical alquil C_1-C_6 carbonilo;
 - un radical bencilo opcionalmente sustituido;
 - un radical fenilo opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos entre radicales metilo, hidroxilo, amino y metoxi;
- 35
- An- representa un contraión aniónico o una mezcla de contraiones aniónicos;
 - z es un número entero entre 1 y 3; si $z < 3$, entonces los átomos de carbono no sustituidos llevan un átomo de hidrógeno;
- 40
- 45

2- opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos o grupos que comprenden al menos un heteroátomo o combinaciones de los mismos, elegidos entre oxígeno, nitrógeno y el grupo $-C(O)-$;

3- y opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos entre los radicales hidroxilo, alcoxi C_1-C_2 , (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 , amino sustituido con uno o más grupos alquilo C_1-C_2 lineales o ramificados que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo.

55 De acuerdo con una realización específica de la fórmula (a), R_{11} , por separado, se eligen preferentemente entre un radical alquilo C_1-C_6 , un radical (poli)hidroxialquilo C_2-C_4 , un radical alcoxi(C_1-C_6)alquilo(C_2-C_4) y un radical

dimetilaminoalquilo(C₂-C₆). Aun más particularmente, los radicales R₁₁ representan, por separado, un radical metilo, etilo o 2-hidroxietilo.

5 De acuerdo con una realización específica de la fórmula (b), R₁₂ representa un átomo de halógeno elegido entre cloro y flúor, un radical alquilo C₁-C₆, un radical monohidroxialquilo C₁-C₄, un radical alcoxi C₁-C₄, un radical hidroxicarbonilo, un radical alquil(C₁-C₆)tio o un radical amino disustituido con un radical alquilo (C₁-C₄).

De acuerdo con una realización aún más específica de la fórmula (b), R₁₂ representa un átomo de cloro, un metilo, un etilo un 2-hidroxietilo, un metoxi, un hidroxicarbonilo o un dimetilamino.

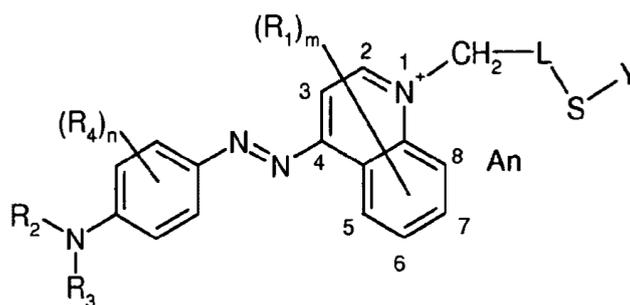
10 De acuerdo con otra realización aún más específica de la fórmula (b), z es igual a 0.

15 Cuando el brazo de engarce L es catiónico, L representa, ventajosamente, un radical alquilo C₂-C₁₀ interrumpido con al menos un grupo de fórmula (a) o (b) en el que los radicales R₁₁ y/o R₁₂, independientemente entre sí, representan un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y An⁻ es un contraión aniónico o una mezcla. Aún más preferentemente, L es un radical alquilo C₂-C₁₀ interrumpido con un grupo de fórmula (a) en el que los dos radicales R₁₁ son iguales y representan un radical alquilo C₁-C₄, tal como metilo.

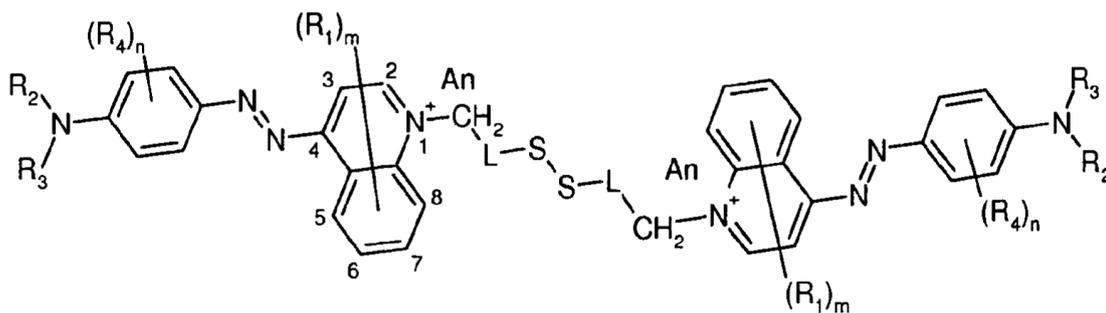
20 Respecto al brazo de engarce L, pueden mencionarse también las triazinas descritas en el documento WO 03/029359, los alquilenos mencionados en el documento US 5 708 151 y los -alquilenarilenalquilenos- mencionados en el documento US 5 708 151.

Una realización particular se refiere a tintes de disulfuro de fórmula (I) o (II) en los que x = 2 e y = 0.

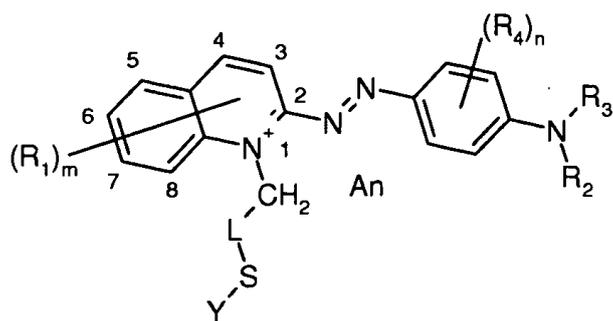
25 De acuerdo con una realización preferida de la invención, los compuestos corresponden más particularmente a las siguientes fórmulas:



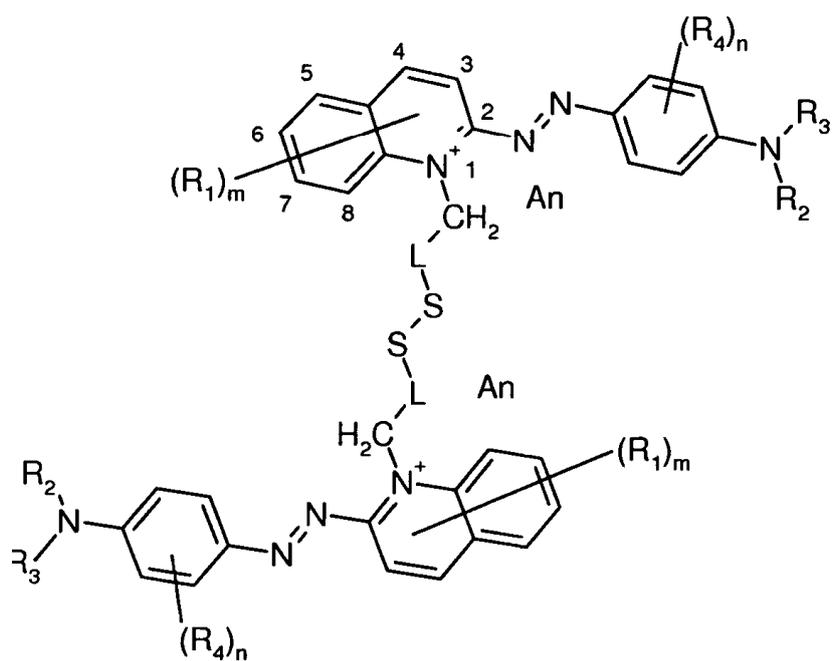
(Ia)



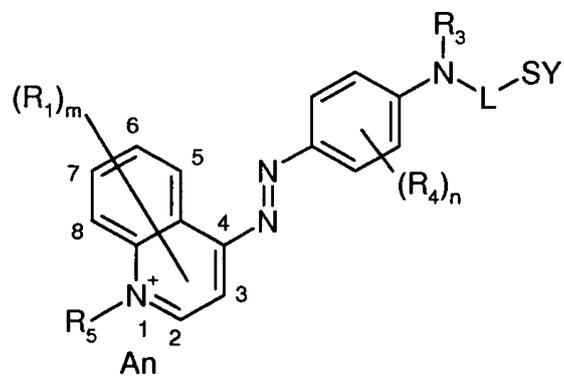
(Ib)



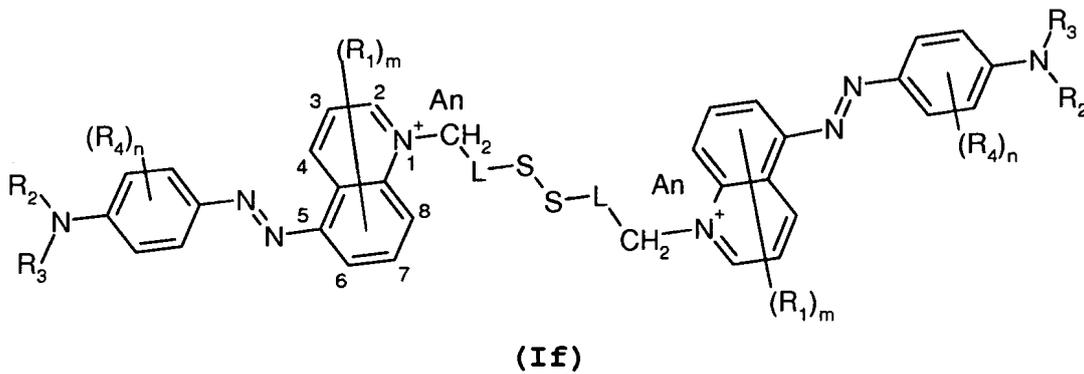
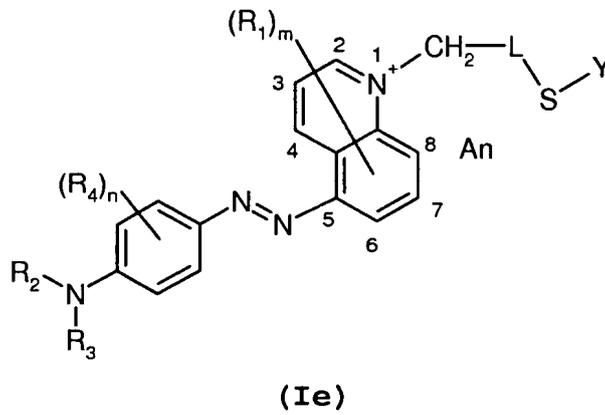
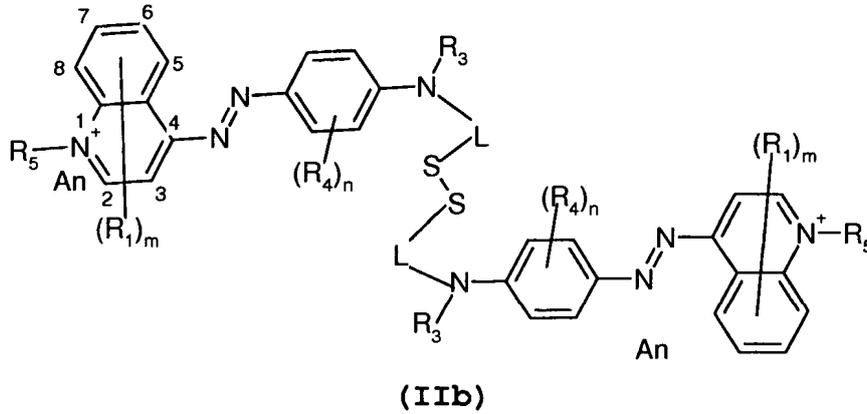
(Ic)



(Id)

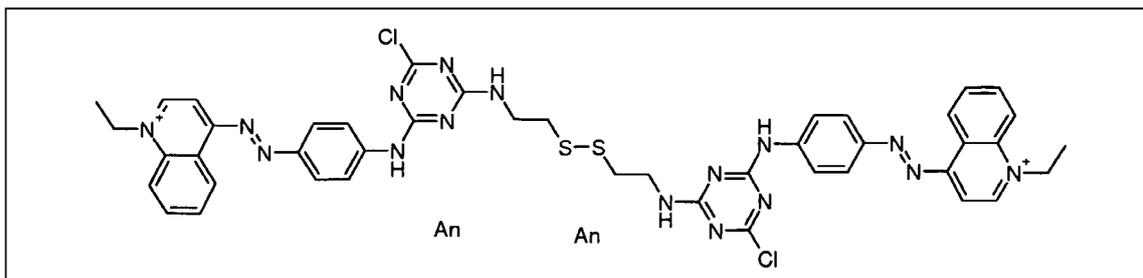


(IIa)

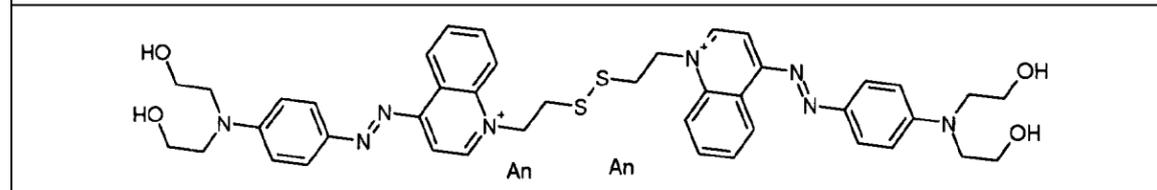


en dichas fórmula, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, L, An, m y n se han definido anteriormente.

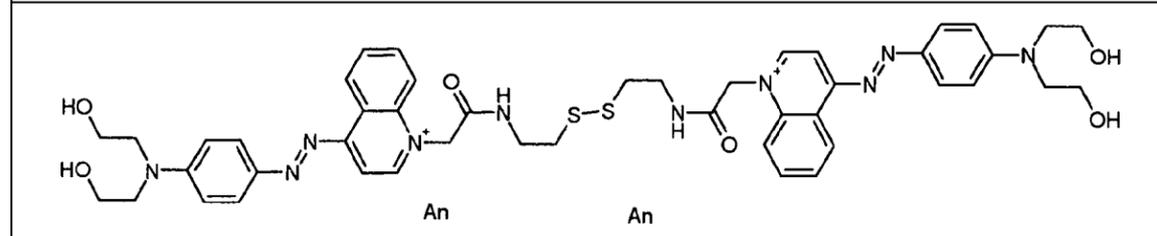
- 5 A modo de ejemplo de un tinte de fórmula (I) o (II) o (Ia) a (If), (IIa) y (IIb), puede hacerse mención de los siguientes tintes:



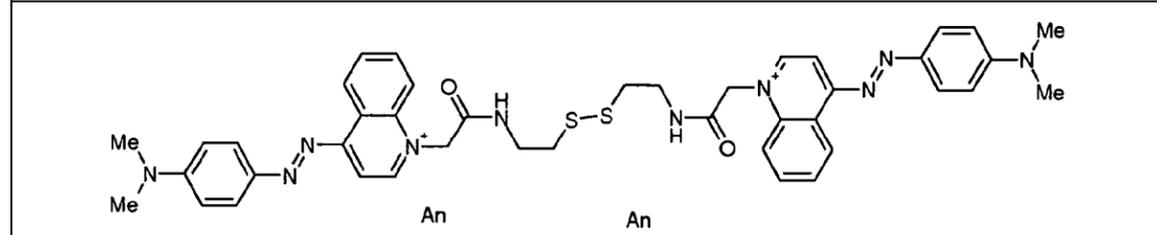
1



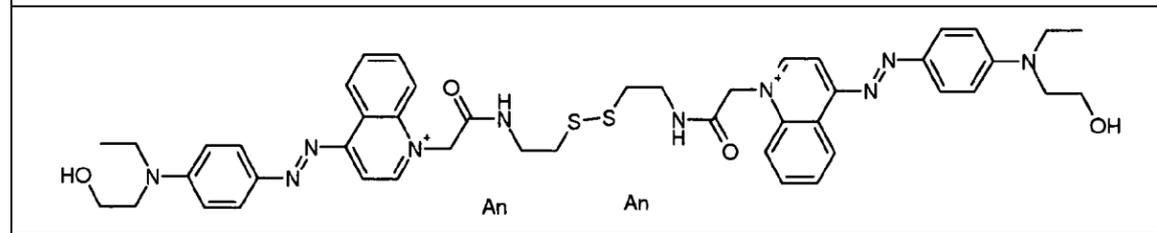
2



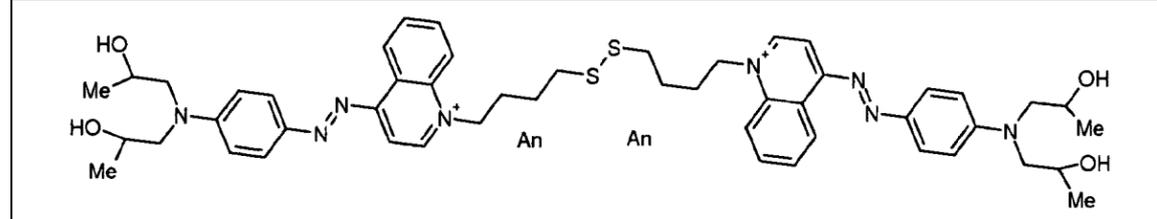
3



4

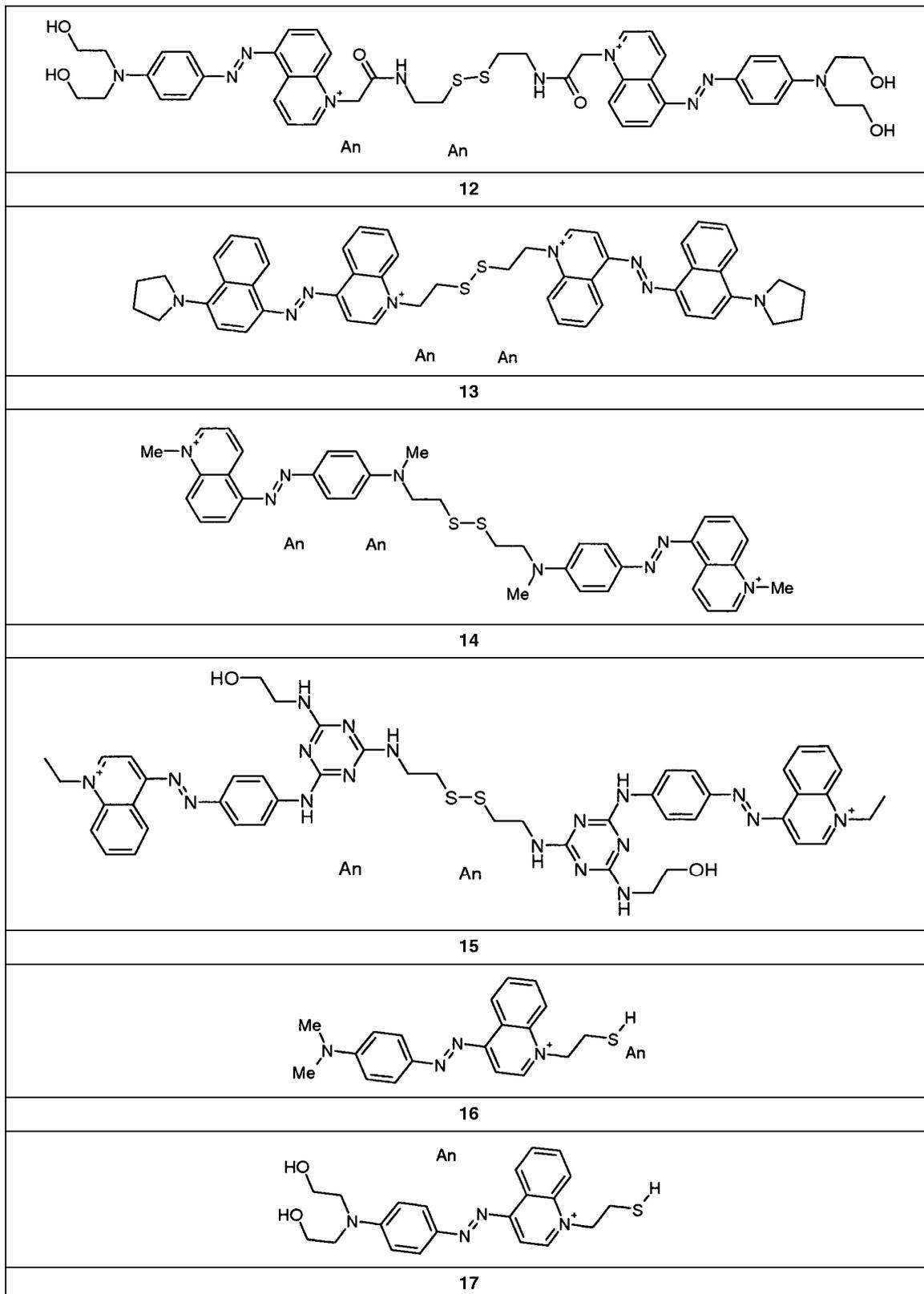


5

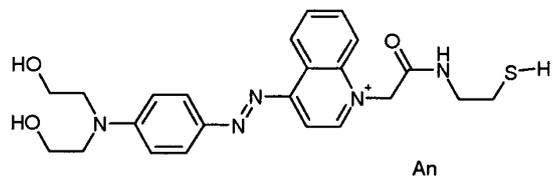


6

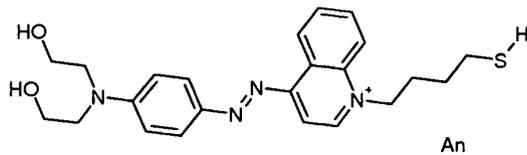
(continuación)



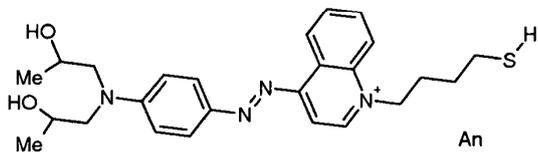
(continuación)



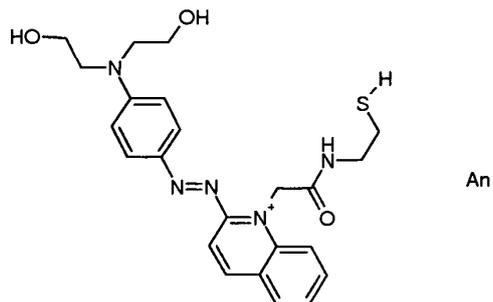
18



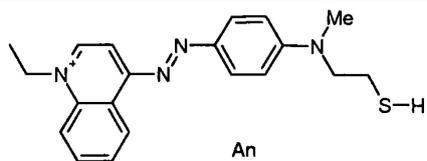
19



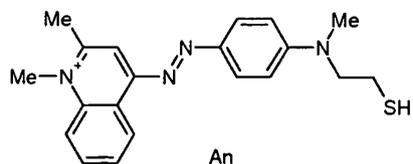
20



21

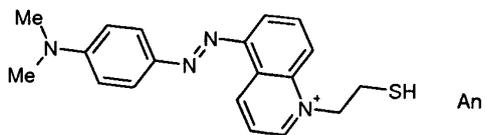


22

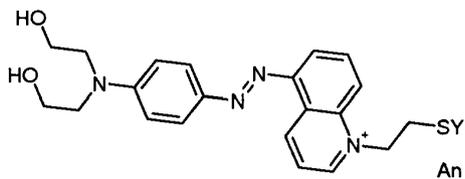


23

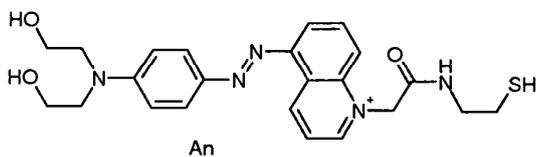
(continuación)



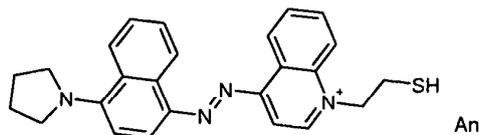
24



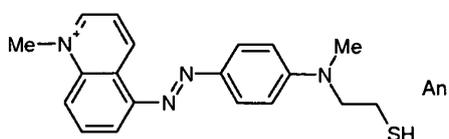
25



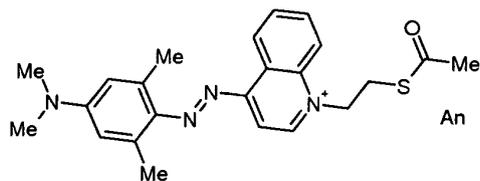
26



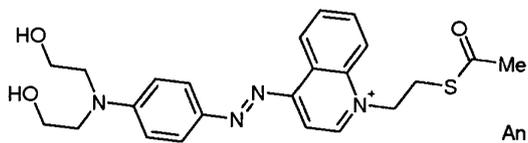
27



28

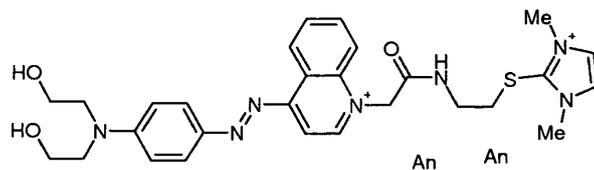


29

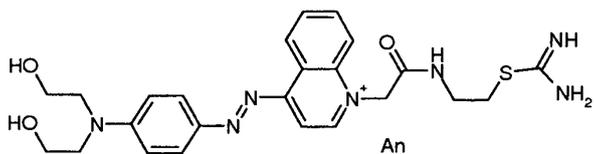


30

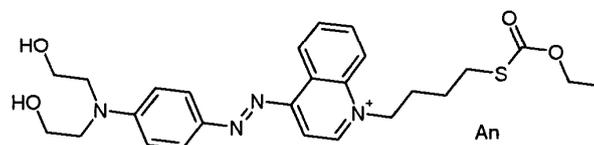
(continuación)



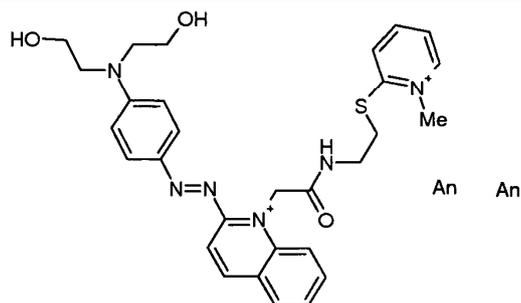
31



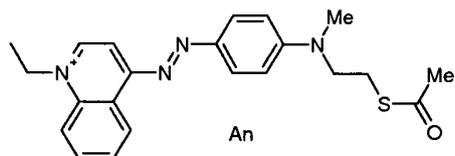
32



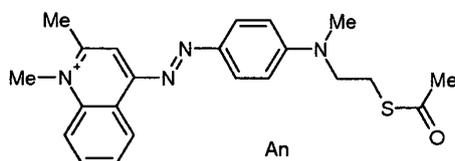
33



34

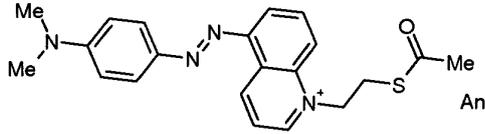
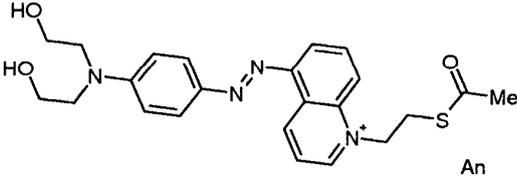
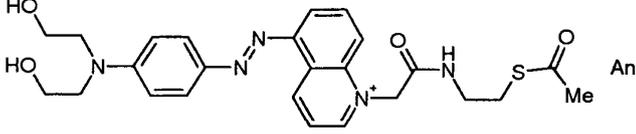
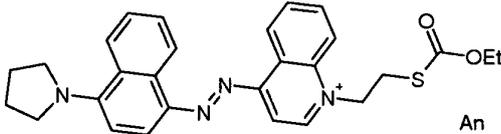
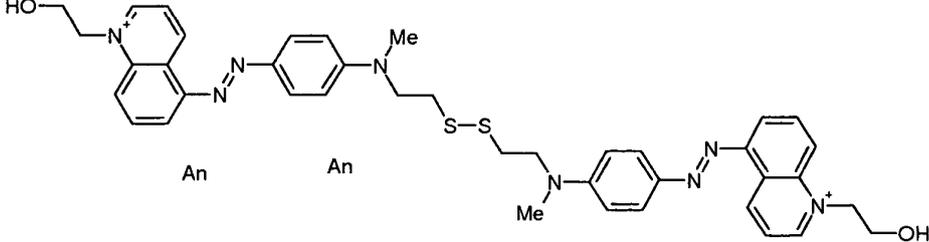
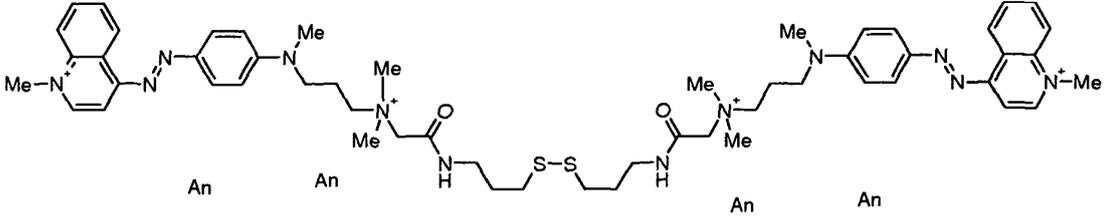


35

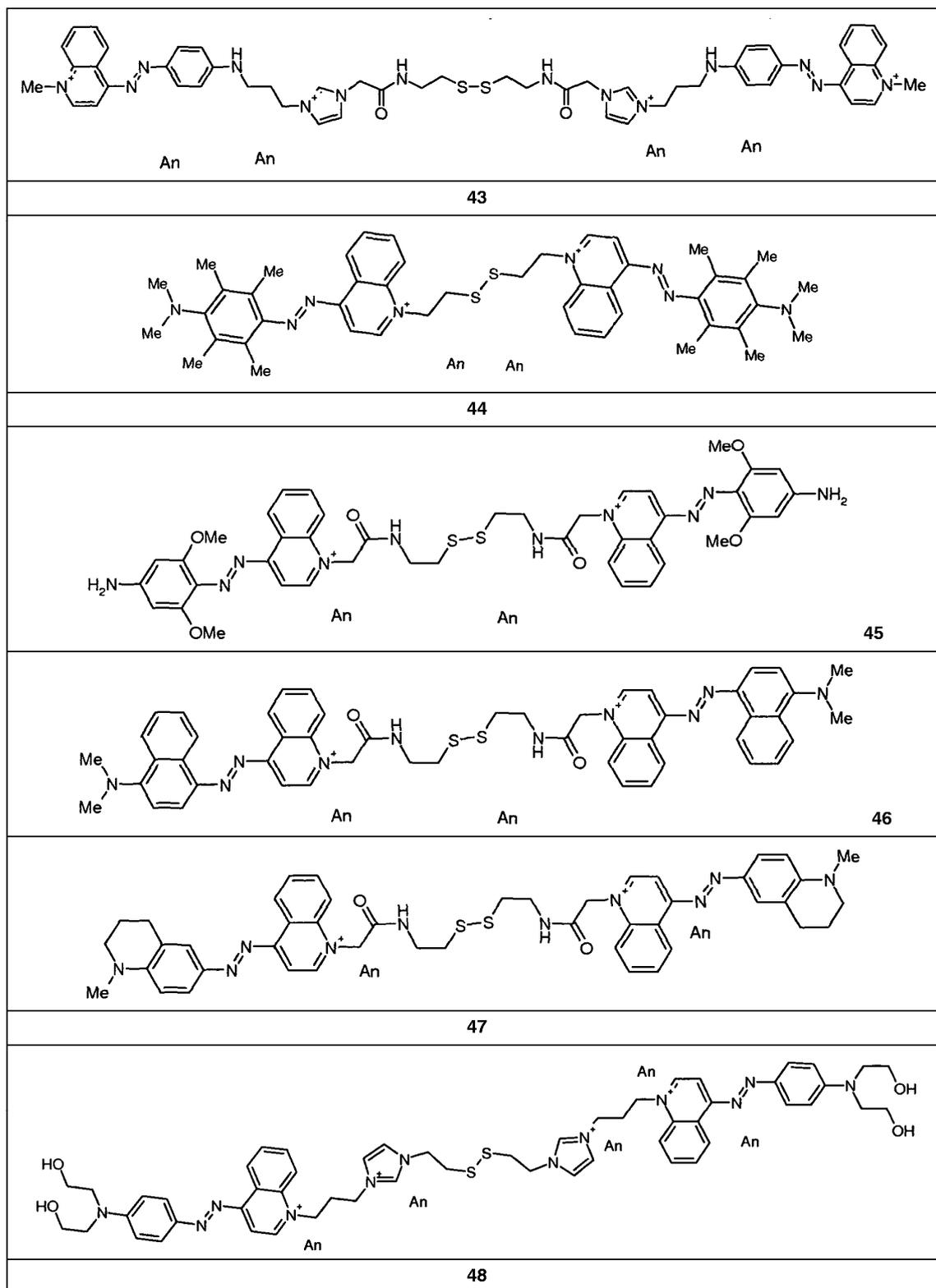


36

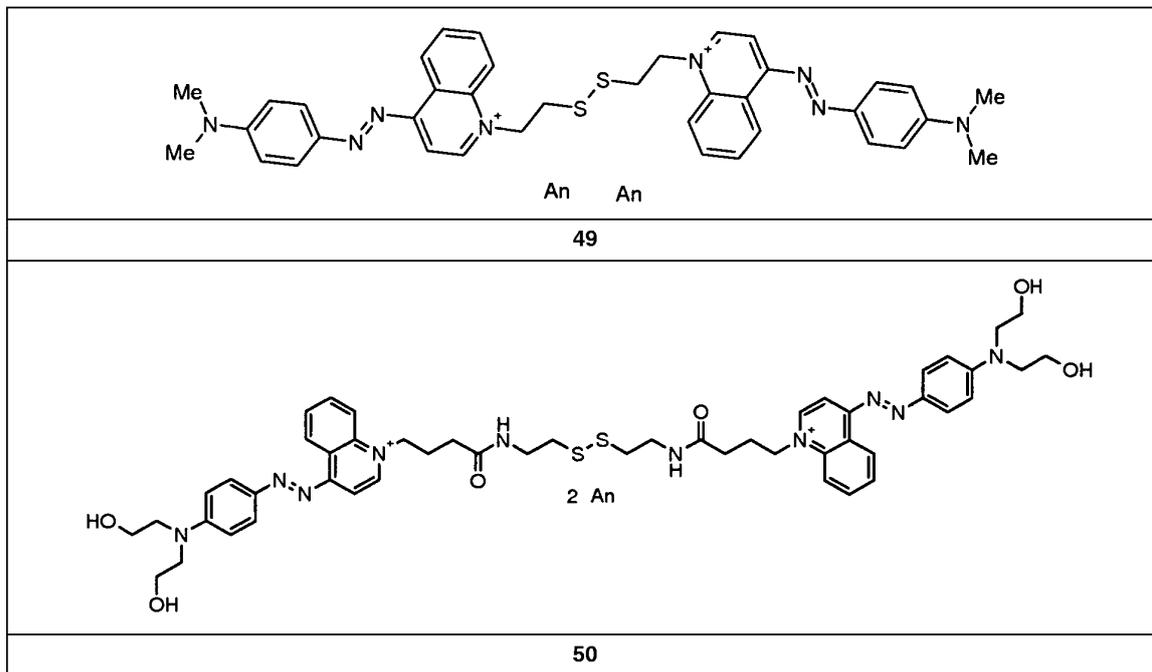
(continuación)


<p style="text-align: center;">37</p>

<p style="text-align: center;">38</p>

<p style="text-align: center;">39</p>

<p style="text-align: center;">40</p>

<p style="text-align: center;">41</p>

<p style="text-align: center;">42</p>

(continuación)

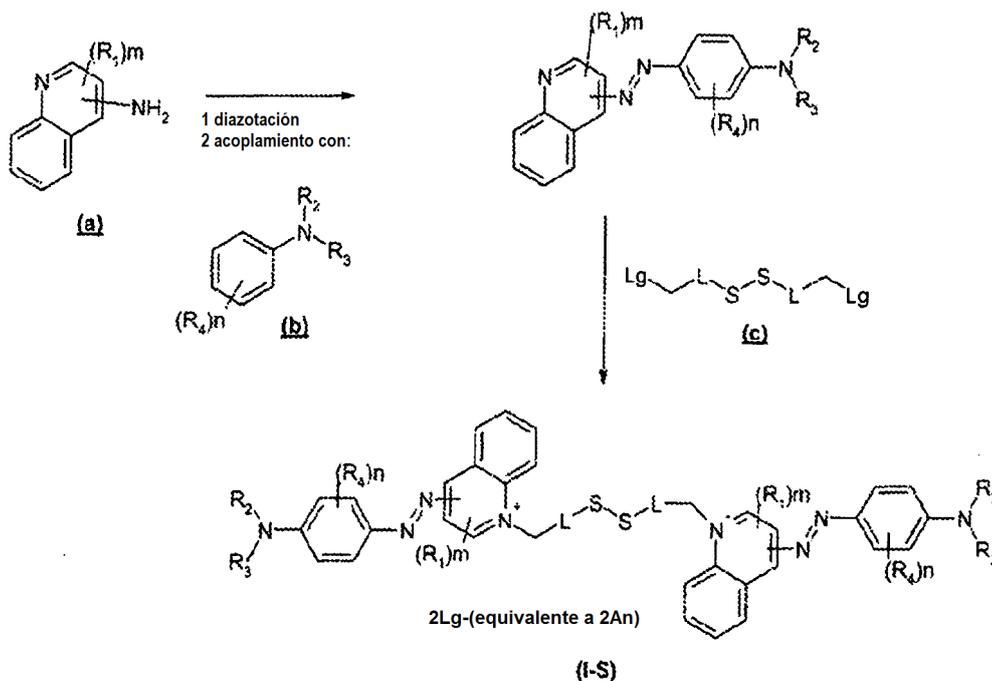


(continuación)



representando An, que pueden ser iguales o diferentes, un contraión.

- 5 Estos compuestos pueden obtenerse usando los procesos de preparación similares descritos en los libros *Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures"*, J. March, 4ª Ed, John Wiley & Sons, 1992, T. W. Greene *"Protective Groups in Organic Synthesis"* o *"Color Chemistry"*, H Zollinger, 3ª Ed, Wiley VCH.
- 10 De acuerdo con una primera realización, el proceso para sintetizar los compuestos de fórmula (I) usados en la invención puede comprender implementar las siguientes etapas:



con R₁, R₂, R₃, R₄, L, An, m y n como se han definido anteriormente.

- 15 De acuerdo con este proceso, se realiza una primera etapa de diazotación de una aminoquinolina (a) de una manera

conocida por los expertos en la materia. Pueden obtenerse a partir de las referencias citadas en Color Chemistry, H zollinger, 3ª Edn, Wiley VCH, páginas 166-169.

5 De esta manera, dicha amina se pone en presencia de ácido fosfórico y de terc-butilnitrito. Esta reacción normalmente tiene lugar a una temperatura entre -20 °C y 30 °C, preferentemente entre -10 °C y 20 °C, a un pH de entre 0 y 12.

10 Convencionalmente, la reacción se realiza en presencia de un disolvente apropiado, entre los cuales cabe mencionar agua, alcoholes en particular alcoholes alifáticos que contienen hasta 4 átomos de carbono, ácidos orgánicos, por ejemplo ácido carboxílico o sulfónico que contiene hasta 10 átomos de carbono, y/o ácidos minerales de tipo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

15 Una vez que la reacción se ha realizado, se realiza el acoplamiento del producto obtenido con un compuesto de tipo anilina (**b**).

Esta reacción normalmente se realiza en presencia de un disolvente, que puede ser el de la etapa anterior.

20 La temperatura convencionalmente es entre -15 °C y 30 °C, preferentemente entre -10 °C y 20 °C, a un pH preferentemente entre 0 y 8.

El producto puede aislarse por las técnicas conocidas por los expertos en la materia (precipitación, evaporación, etc.).

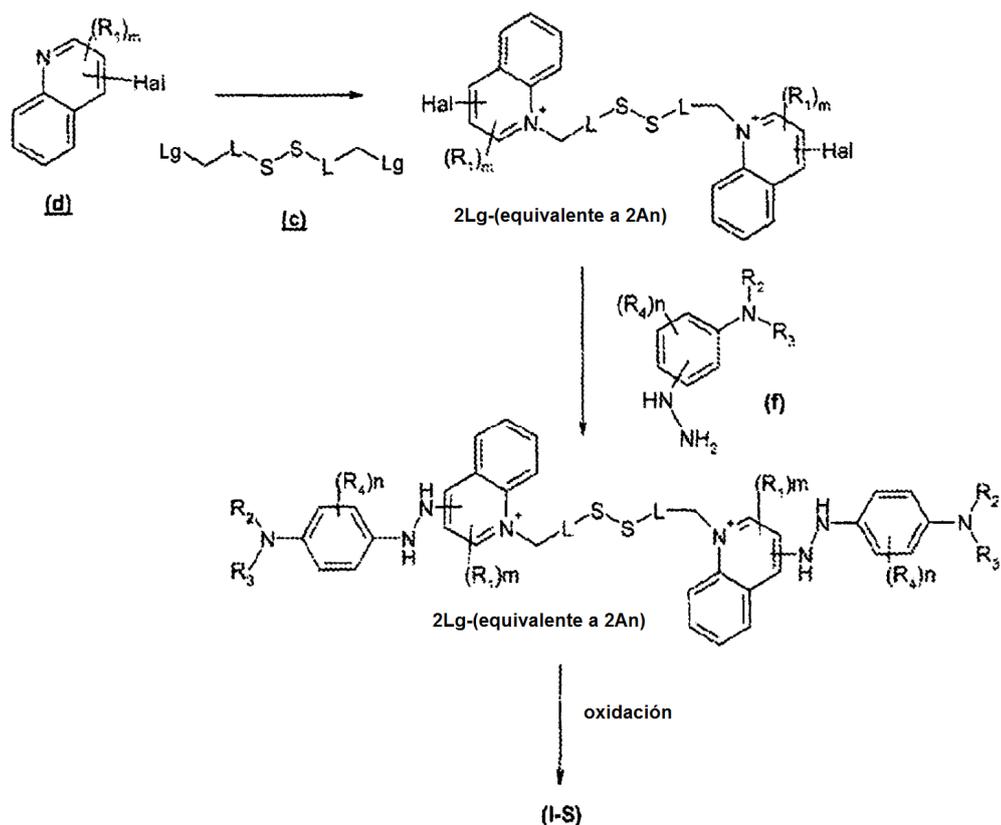
25 En una etapa final, el producto resultante se dimeriza después de la manera conocida por los expertos en la materia. De esta manera, dicho producto resultante se pone en presencia de un agente de alquilación doble que tiene una unidad disulfuro (**c**) en presencia de un disolvente aprótico, apolar o polar, tal como acetonitrilo, dimetilformamida, tolueno, 1,3-dimetil-2-oxohexahidropirimidina (DMPU) o N-metilpirrolidona. La temperatura normalmente es entre 10 °C y 180 °C, preferentemente entre 20 °C y 140 °C.

30 El agente de alquilación doble que tiene una unidad disulfuro (**c**) puede prepararse de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía y que conocen los expertos en la materia:

35 - Synthesis of the disulphide diol: véase, por ejemplo, J. Org. Chem. 1985, 50(26), 5716-5719; J. Am. Chem. Soc. 1970, 92(24), 7224-7225; Tetrahedron 2004, 60(51), 11911-11922; J. Org. Chem. 1990, 55(9), 2580-2586; J. Org. Chem. 1985, 50(26), 5716-5719; J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1981, 15, 741-742; Tet. Lett. 2005, 46(36), 6097-6099; J. Org. Chem. 1990, 55(9), 2580-2586; J. Org. Chem. 1985, 50(26), 5716-5719.

40 - Synthesis of the double alkylating agent having a disulphide unit (c): véase, a modo de ejemplo, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2004, 14(21), 5347-5350; W004039771; Chem. Berichte, 1983, 116(1), 323-347, Tetrahedron 1985, 41(15), 3063-3069; J. Am. Chem. Soc. 1987, 109(25), 7648-7653; J. Org. Chem. 1995, 60(8), 2638-2639; Sulfur Lett. 2000, 24(3), 137-145.

45 De acuerdo con una segunda realización, el proceso para sintetizar los compuestos usados en la invención puede comprender realizar las siguientes etapas:



con R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , L , An , m y n como se han definido anteriormente. Lg representa un grupo saliente, tal como cloruro, bromuro, tosilato o mesilato.

5

De acuerdo con este proceso, se realiza una primera etapa de alquilación de un compuesto de quinolina (d) de una manera conocida por los expertos en la materia. Las condiciones para realizar dicha etapa se han resumido previamente.

Una vez que la reacción se ha realizado, se realiza una sustitución nucleófila del producto obtenido, con un compuesto de tipo arilhidrazina (f). Esta reacción normalmente se realiza en presencia de un disolvente, que puede ser el de la etapa anterior.

10

La temperatura es convencionalmente entre $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, a un pH preferentemente entre 4 y 9.

15

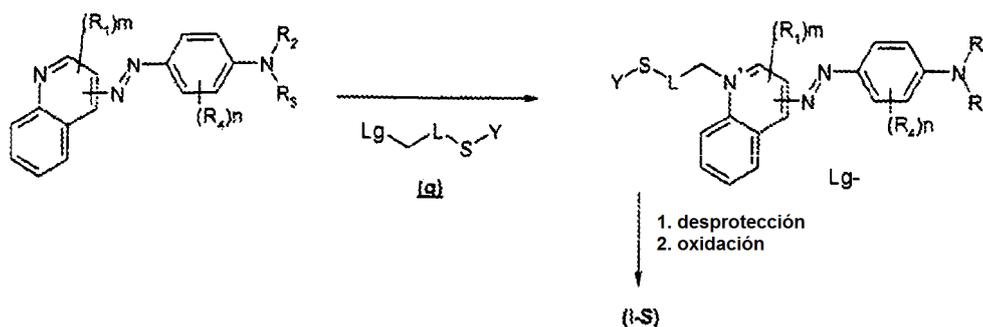
El producto puede aislarse por las técnicas conocidas por los expertos en la materia (precipitación, evaporación, etc.).

Una vez que la reacción se ha realizado, el derivado de quinolinio hidrazina se oxida por adición de un oxidante o mediante la adición simple de aire. Esta reacción normalmente se realiza en presencia de un disolvente, que puede ser el de la etapa anterior. La temperatura es convencionalmente entre $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, a un pH preferentemente entre 4 y 9. El producto puede aislarse por las técnicas conocidas por los expertos en la materia (precipitación, evaporación, etc.).

20

25

De acuerdo con una tercera realización, el proceso para sintetizar los compuestos usados en la invención puede comprender realizar las siguientes etapas:



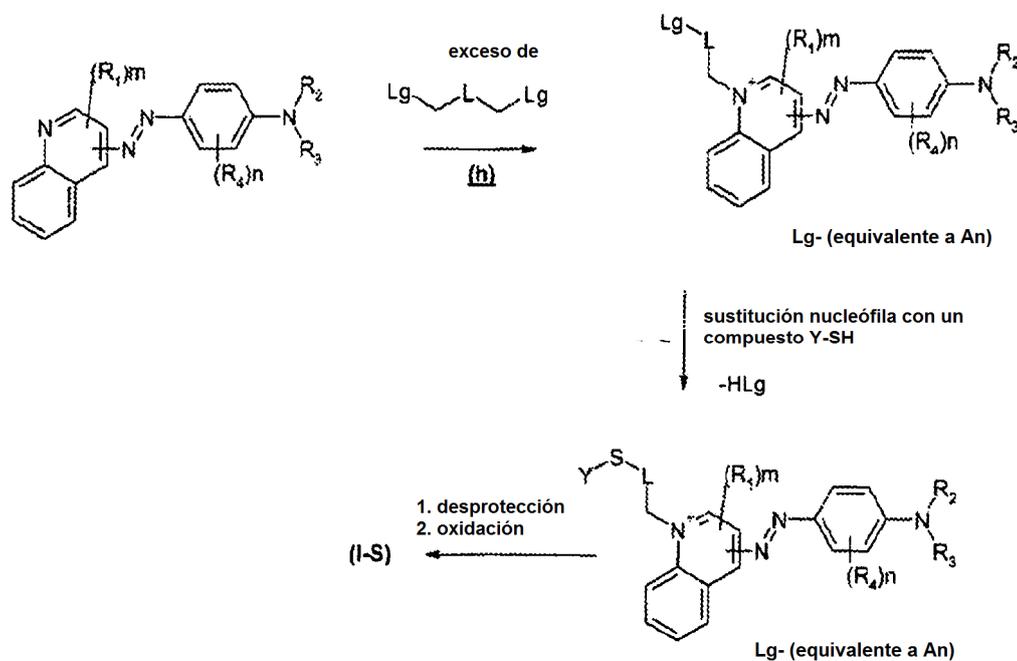
con R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , L, An, m y n como se han definido anteriormente. Lg representa un grupo saliente, tal como cloruro, bromuro, tosilato o mesilato.

5 De acuerdo con este proceso, una primera etapa de cuaternización de un compuesto de azoquinolina no catiónico se realiza de la manera habitual, con un compuesto de tiol protegido (**g**) en presencia de un disolvente prótico o aprótico, polar o apolar, tal como diclorometano, tolueno, acetato de etilo o agua a un pH espontáneo o alcalino. Esta etapa de cuaternización es conocida por los expertos en la materia. La temperatura normalmente es entre 10 °C y 180 °C, preferentemente entre 20 °C y 100 °C.

Una vez que la reacción se ha realizado, se realiza la desprotección del grupo tiol seguido de oxidación del tiol. Las condiciones para realizar dicha etapa se resumen a continuación. La temperatura normalmente es entre 10 °C y 180 °C, preferentemente entre 20 °C y 100 °C.

15 Este proceso hace posible obtener, durante la primera etapa, un tinte de acuerdo con la invención que comprende una unidad tiol protegida (para la cual $x=y=1$) durante la etapa de desprotección de tiol, comprendiendo un tinte una unidad tiol (para la que $x=y=1$ e Y representa un átomo de hidrógeno) o una unidad tiolato (para la que Y representa un metal, un amonio o un fosfonio), y finalmente un tinte de disulfuro, (para el que $x=2$ e $y=0$).

20 De acuerdo con una cuarta realización, el proceso para sintetizar los compuestos usados en la invención puede comprender realizar las siguientes etapas:



25 con R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , L, An, m y n como se han definido anteriormente. Lg representa un grupo saliente tal como cloruro, bromuro, tosilato o mesilato.

30 De acuerdo con este proceso, una primera etapa de cuaternización de un compuesto de azoquinolinio no catiónico se realiza de la manera habitual con un compuesto $Lg-CH_2-L-CH_2-Lg$ (**h**) en presencia de un disolvente polar o

apolar, prótico o aprótico, tal como diclorometano, tolueno, acetato de etilo o agua, a un pH espontáneo o alcalino. Lg representa un grupo saliente, tal como cloruro, bromuro, tosilato o mesilato.

5 Esta etapa de cuaternización la conocen los expertos en la materia. La temperatura normalmente es entre 10 °C y 180 °C, preferentemente entre 20 °C y 100 °C. La cuaternización va seguida de sustitución nucleófila con un reactante YSH.

10 Una vez que la reacción se ha realizado, se realiza una sustitución nucleófila del producto obtenido con un compuesto de tipo Y-SH (Y es como se ha definido anteriormente). Esta reacción normalmente se realiza en presencia de un disolvente polar o apolar, prótico o aprótico, tal como diclorometano, tolueno, acetato de etilo, agua o alcoholes. Lg representa un grupo saliente tal como cloruro, bromuro, tosilato o mesilato. .

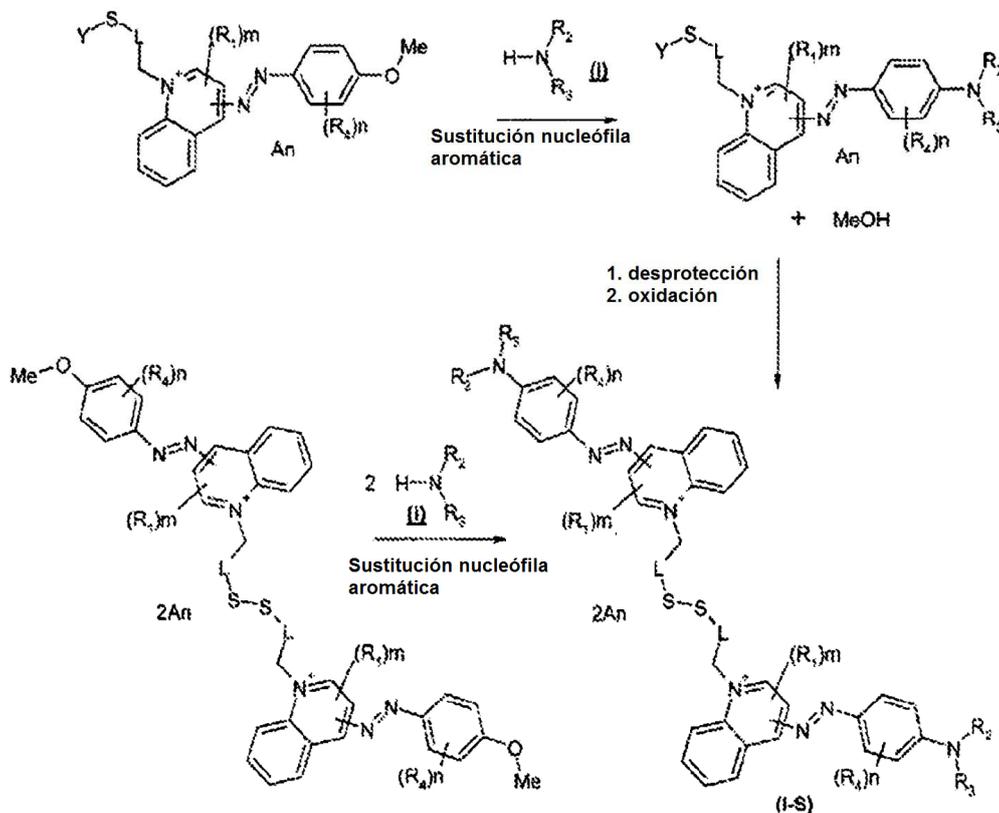
15 La temperatura convencionalmente es entre -15 °C y 60 °C, preferentemente entre 0 °C y 50 °C, a un pH preferentemente entre 7 y 9.

El producto puede aislarse por las técnicas conocidas por los expertos en la materia (precipitación, evaporación, etc.).

20 Una vez que la reacción se realizo, se realiza la desprotección del grupo tiol y después la oxidación del tiol. Las condiciones para realizar dicha etapa se resumen a continuación. La temperatura es normalmente entre 10 °C y 180 °C, preferentemente entre 20 °C y 100 °C.

25 Este proceso también hace posible obtener, durante la primera etapa, un tinte de acuerdo con la invención que comprende una unidad tiol protegida (para la que x=y=1), durante la etapa de desprotección de tiol, un tinte que comprende una unidad tiol (para la que x=y=1 e Y representa un átomo de hidrógeno) o una unidad tiolato (para la que Y representa un metal, un amonio o un fosfonio), y finalmente un tinte disulfuro (para el que x=2 e y=0).

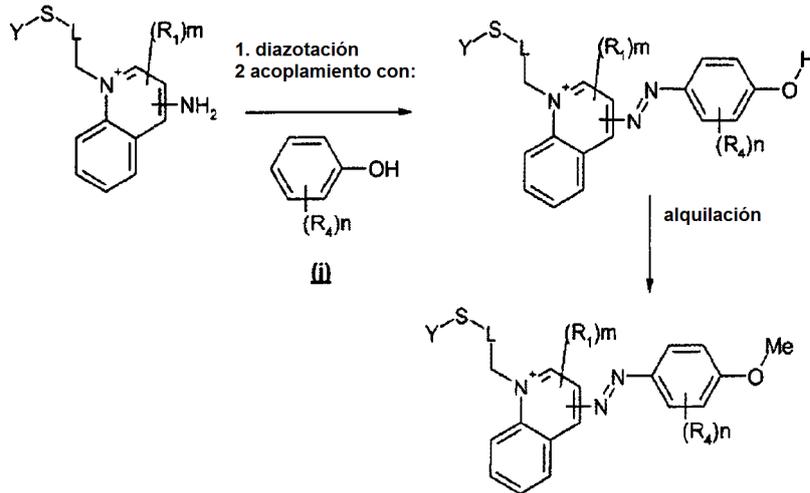
30 De acuerdo con otra realización, un tinte de disulfuro/tiol de acuerdo con la invención, puede obtenerse por sustitución nucleófila de una amina HNR_2R_3 (I) en un núcleo aromático, tal como fenilo, de un tinte azo que comprende una unidad quinolinio que lleva, en la posición orto o para de dicho fenilo, un grupo nucleófilo, por ejemplo un halógeno o un alcoxi:



35 con $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{L}, \text{Y}, \text{An}, \text{m}$ y n como se han definido anteriormente.

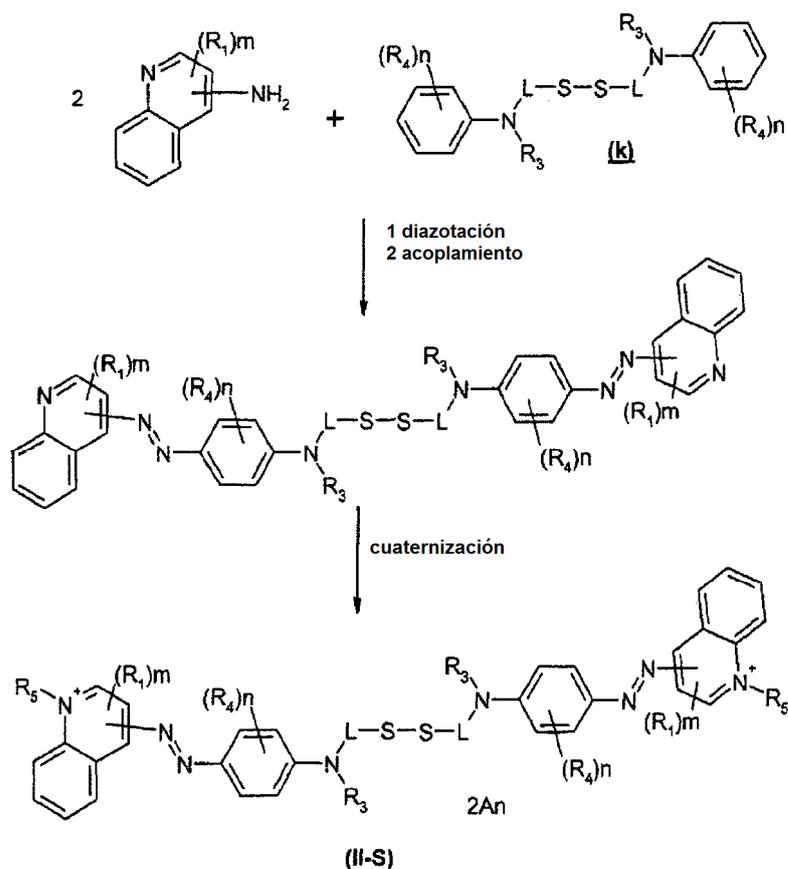
Esta reacción se realiza de una manera conocida por los expertos en la materia, en un disolvente polar, preferentemente un disolvente polar prótico, tal como alcoholes. El precursor que lleva el grupo nucleóforo puede obtenerse fácilmente de acuerdo con las primeras etapas de los procesos descritos anteriormente.

- 5 Si el proceso ha recurrido a diazotación de una aminoquinolina, seguido de acoplamiento, el acoplador elegido puede ser un fenol, que puede alquilarse posteriormente de acuerdo con las condiciones conocidas por los expertos en la materia.



- 10 con R_1 , R_4 , L, Y, An, m y n como se han definido anteriormente. Lg representa un grupo saliente tal como cloruro, bromuro, tosilato o mesilato.

- 15 De acuerdo con una primera realización, el proceso para sintetizar los compuestos de fórmula (II) usados en la invención puede comprender realizar las siguientes etapas:



con R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , L , An , m y n como se han definido anteriormente.

- 5 De acuerdo con este proceso, una primera etapa de diazotación de una aminoquinolina se realiza de una manera concoida por los expertos en la materia. Las condiciones para realizar dicha etapa se han resumido previamente.

Una vez que la reacción se ha realizado, se realiza el acoplamiento del producto obtenido con un compuesto de tipo disulfuro (**k**).

10

Esta reacción normalmente se realiza en presencia de un disolvente, que puede ser el de la etapa anterior.

La temperatura convencionalmente es entre $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, a un pH preferentemente entre 0 y 8.

15

El producto puede aislarse por técnicas conocidas por los expertos en la materia (precipitación, evaporación, etc.).

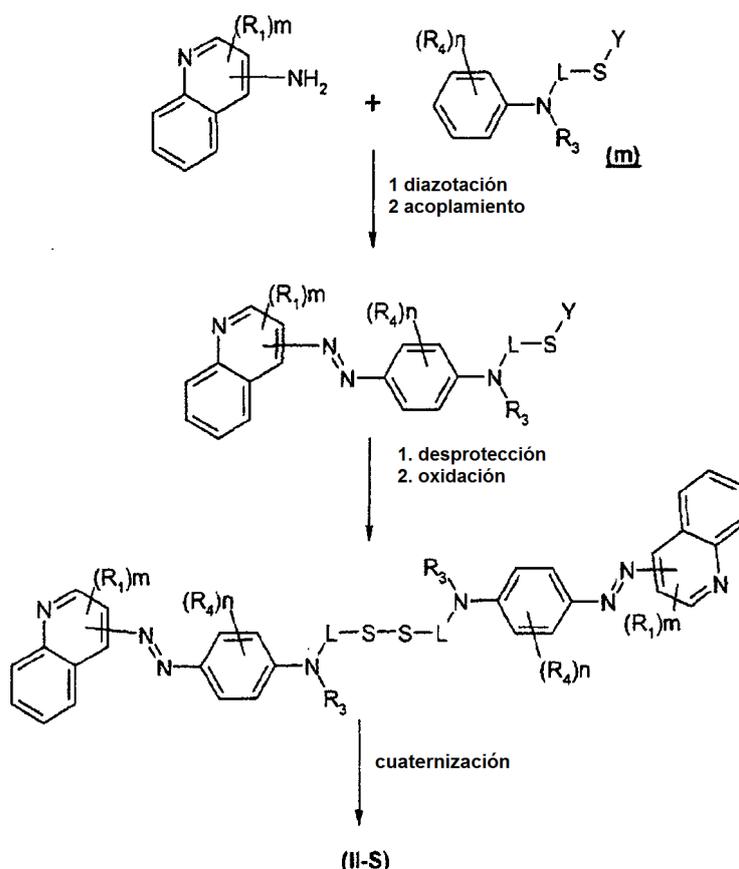
El producto resultante se cuaterniza después de la manera habitual (véase, por ejemplo, Synth. Comm. 2005, 35(23), 3021-3026; EP1386916; Synthesis, 1986, 5, 382-383; Liebigs Annalen der Chemie, 1987, 1, 77-79; Bull. Chem. Soc. Jap. 1977, 50(6), 1510-1512; J. Org. Chem. 1979, 44(4), 638-639). Por ejemplo, el producto obtenido puede ponerse en contacto con un sulfato de alquilo, tal como sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo o sulfato de dipropilo, o un haluro de alquilo o un haluro de alquilarilo, tal como yodometano, yodoetano, 2-bromoetanol o bromuro de bencilo, en presencia de un disolvente polar o apolar, prótico o aprótico, tal como diclorometano, tolueno, acetato de etilo o agua, a un pH espontáneo o alcalino. El producto obtenido puede ponerse en contacto también con carbonato de dialquilo, tal como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, en presencia de una base. La temperatura normalmente es entre $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

20

25

De acuerdo con una segunda realización, el proceso para sintetizar los compuestos usados en la invención puede comprender realizar las siguientes etapas:

30



con R_1 , R_3 , R_4 , L , An , m y n como se han definido anteriormente.

- 5 De acuerdo con este proceso, una primera etapa de diazotación de una aminoquinolina se realiza de una manera concoida por los expertos en la materia.

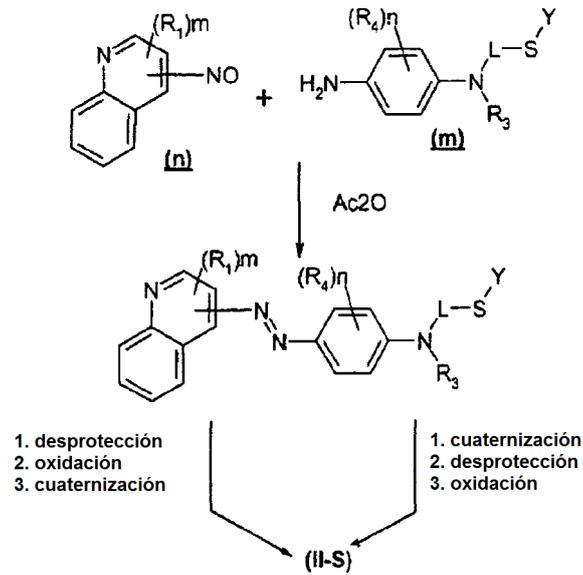
Una vez que la reacción se ha realizado, se realiza el acoplamiento del producto obtenido con un compuesto de tipo tiol protegido **(m)**.

- 10 Una vez que la reacción se ha realizado, se realiza la desprotección del grupo tiol y después la oxidación del tiol. La temperatura normalmente es entre 10 °C y 180 °C, preferentemente entre 20° y 100 °C.

El producto resultante se cuaterniza después de la manera habitual.

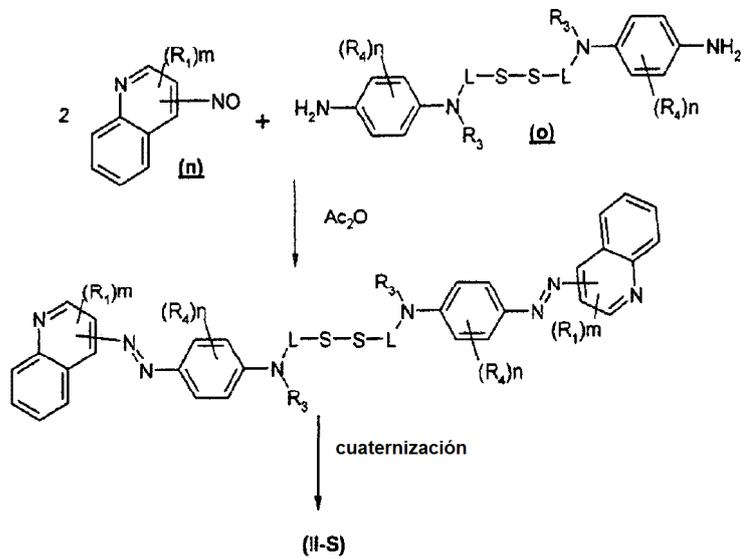
- 15 Las condiciones para realizar todas las etapas de este proceso se han resumido previamente. En cada etapa de esta síntesis, el intermedio y, de esta manera, el producto final, puede aislarse por técnicas conocidas por los expertos en la materia (precipitación, evaporación, etc.).

- 20 De acuerdo con una tercera realización, el proceso para sintetizar los compuestos usados en la invención puede comprender realizar las siguientes etapas:



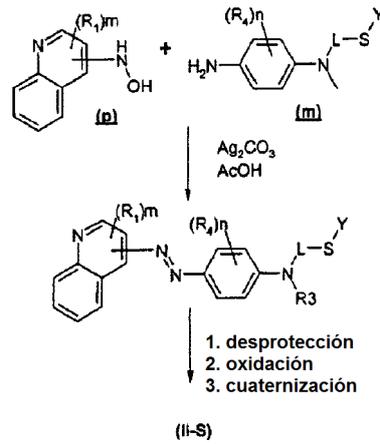
con R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , L , Y , An , m y n como se han definido anteriormente.

- 5 De acuerdo con este proceso, el compuesto azo se prepara haciendo reaccionar un compuesto nitroso (**n**) y una amina aromática (**m**). Este procedimiento es conocido por los expertos en la materia y se describe en J. Hetero. Chem 21(2), 501-3, 1984. Las condiciones para realizar las otras etapas de la síntesis se han resumido anteriormente.
- 10 Una variante de esta síntesis es el uso de un compuesto de disulfuro



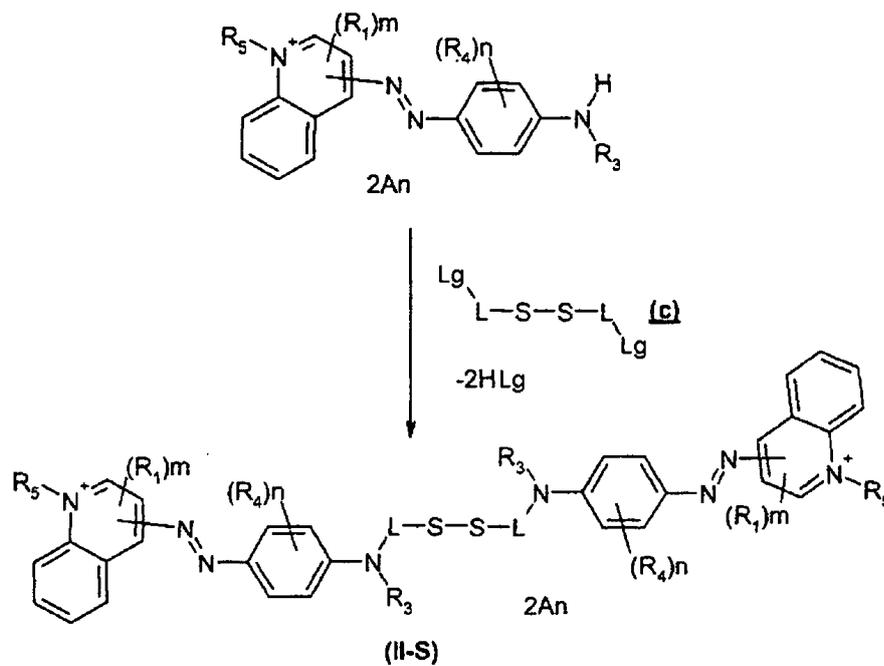
con R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , L , An , m y n como se han definido anteriormente.

- 15 Una variante de esta tercera síntesis es el uso de un compuesto de hidroxilamina. Este proceso es conocido por los expertos en la materia y también se describe en J. Hetero. Chem 21(2), 501-3, 1984.



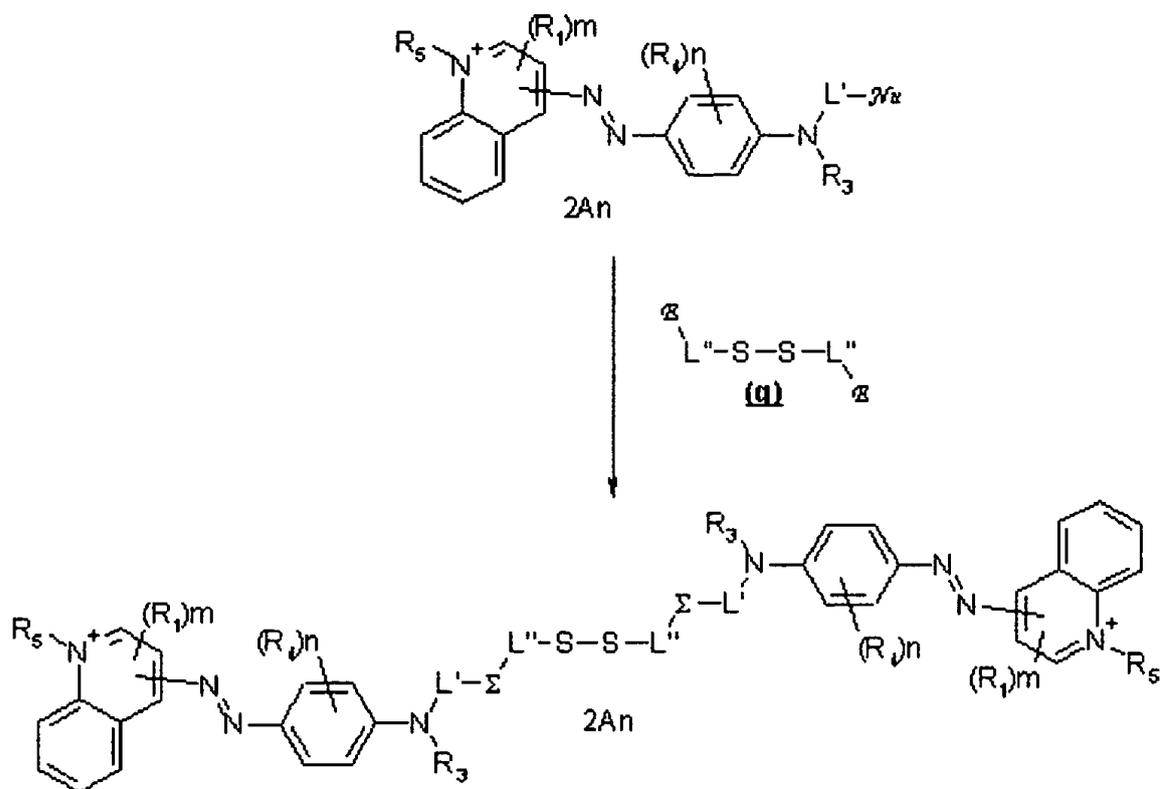
con R_1 , R_3 , R_4 , L , Y , An , m y n como se han definido anteriormente.

- 5 De acuerdo con otra realización, el proceso para sintetizar los compuestos usados en la invención puede comprender realizar las siguientes etapas:



- 10 con R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , L , Sg , An , m y n como se han definido anteriormente.

De acuerdo con otra realización, el proceso para sintetizar los compuestos usados en la invención puede comprender realizar las siguientes etapas:



5 con R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , L , An , m y n como se han definido anteriormente; Nuc representa un grupo nucleófilo; E representa un grupo electrófilo; Σ el enlace general después del ataque del nucleófilo sobre el electrófilo; la combinación del grupo $L'-\Sigma-L''$ está contenida en el engarce L , como se ha definido anteriormente.

A modo de ejemplo, los enlaces covalentes Σ que pueden generarse se muestran en la tabla a continuación, en base a la condensación de electrófilos con nucleófilos:

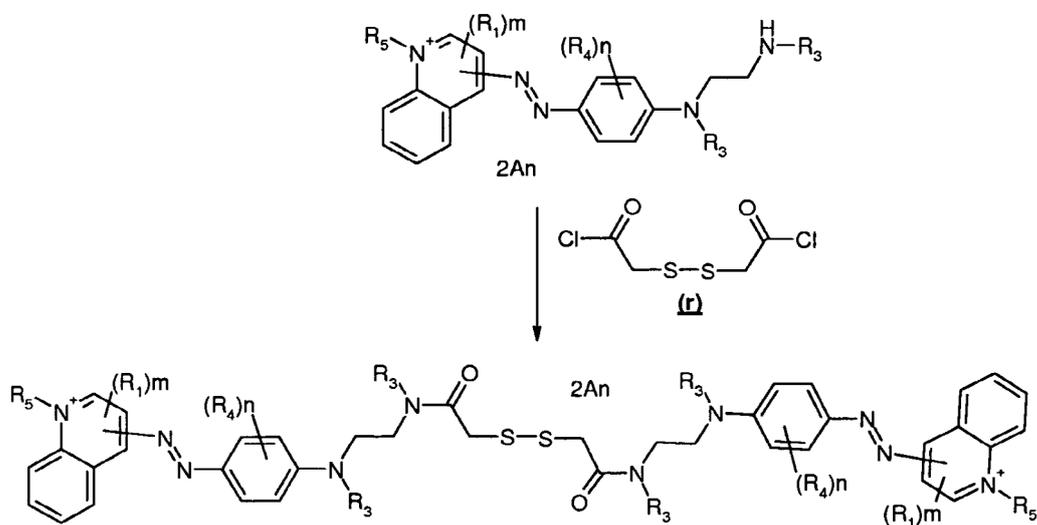
Electrófilos E	Nucleófilos Nuc	Enlaces covalentes Σ
Ésteres activados*	Aminas	Carboxamidas
Azidas de acilo**	Aminas	Carboxamidas
Haluros de acilo	Aminas	Carboxamidas
Haluros de acilo	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilo	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilo	Aminas	Carboxamidas
Haluros de alquilo	Aminas	Alquilaminas
Haluros de alquilo	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Haluros de alquilo	Tioles	Tioésteres
Haluros de alquilo	Alcoholes	Éteres
Ácidos sulfónicos y sales de los mismos	Tioles	Tioéteres
Ácidos sulfónicos y sales de los mismos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ácidos sulfónicos y sales de los mismos	Alcoholes	Éteres
Anhídridos	Alcoholes	Ésteres

Electrófilos E	Nucleófilos Nuc	Encales covalentes Σ
Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
Haluros de alilo	Tioles	Tioéteres
Haluros de alilo	Aminas	Arlaminas
Aziridinas	Tioles	Tioéteres
Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas
Ácidos carboxílicos	Alcoholes	Ésteres
Carbodiimidas	Ácidos carboxílicos	N-acilureas
Diazoalcanos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Epóxidos	Tioles	Tioéteres
Haloacetamidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres de imida	Aminas	Amidinas
Isocianatos	Aminas	Ureas
Isocianatos	Alcoholes	Uretanos
Isotiocianatos	Aminas	Tioureas
Maleimidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Aminas	Alquilaminas
Ésteres sulfónicos	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ésteres sulfónicos	Alcoholes	Éteres
Haluros de sulfonilo	Aminas	Sulfonamidas

**ésteres activados de fórmula general -CO-Parte, representando Parte un grupo saliente tal como oxisuccinimidilo, oxibenzotriazolilo o ariloxi opcionalmente sustituidos;*
***las azidas de acilo pueden disponerse para dar isocianatos.*

A modo de indicación no limitante, un tinte con un engarce que contiene grupos carboxamido se sintetiza haciendo reaccionar un compuesto azo que contiene un grupo amino nucleófilo con un compuesto que contiene dos grupos haluro de acilo (**r**).

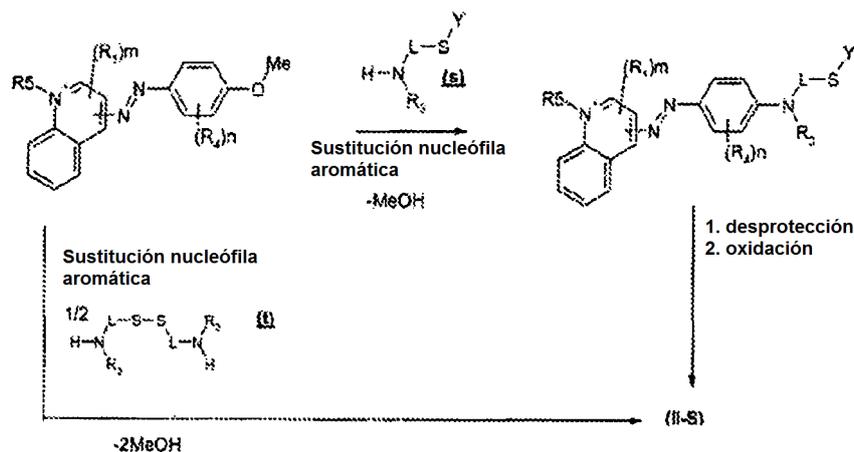
5



con R₁, R₃, R₄, R₅, L, An, m y n como se han definido anteriormente.

Esta reacción se realiza de la manera conocida por los expertos en la materia, en un disolvente polar, preferentemente alcoholes, en presencia de una base tal como trietilamina. El producto final puede aislarse por técnicas conocidas por los expertos en la materia (precipitación, evaporación, etc.), y los precursores pueden obtenerse fácilmente de acuerdo con las primeras etapas de los procesos descritos anteriormente.

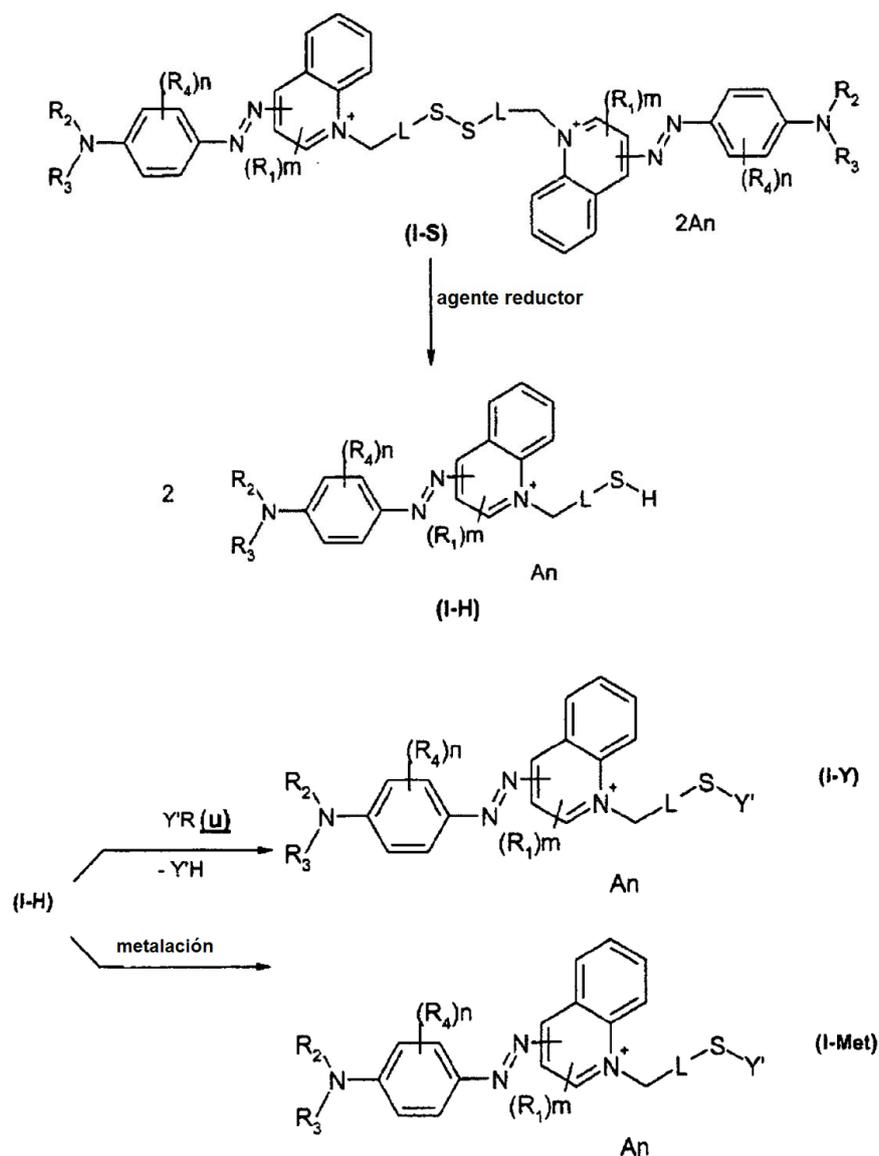
De acuerdo con otra realización, un tinte de disulfuro/tiol de acuerdo con la invención puede obtenerse por sustitución nucleófila aromática sobre un tinte azo que comprende una unidad quinolinio que lleva, en la posición orto o para, un grupo nucleófilo, por ejemplo un halógeno o un alcoxi, con un reactante H-NR₃-L-S-Y (**s**) o H-NR₃-L-S-S-L-NR₃ (**t**) (por ejemplo, cisteamina o cisteína):



15 con R₁, R₃, R₄, R₅, L, Y, An, m y n como se han definido anteriormente.

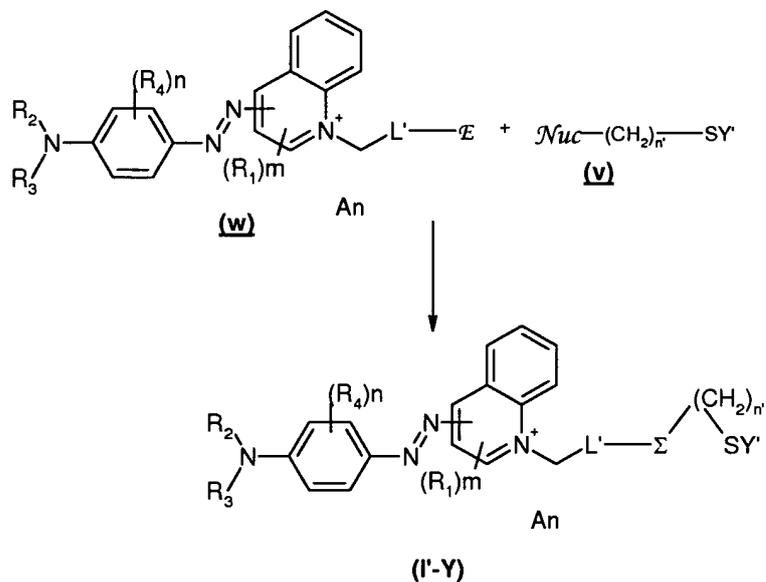
Esta reacción se realiza de una manera conocida por los expertos en la materia, en un disolvente polar, preferentemente alcoholes. El precursor que lleva el grupo nucleófilo puede obtenerse fácilmente de acuerdo con las primeras etapas de los procesos descritos anteriormente. Si el proceso ha recurrido a diazotación de una aminaquinolina seguido de acoplamiento, el acoplador elegido puede ser un fenol, que puede metilarse posteriormente de acuerdo con las condiciones conocidas por los expertos en la materia.

Los tintes de tior protegidos de fórmula (**I-Y**) para los que m y n son 1, pueden sintetizarse en dos fases. La primera fase comprende preparar el tinte de tior desprotegido (**I-H**) de acuerdo con los métodos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo "Thiols and organic Sulfides", "Thiocyanates and isothiocyanates, organic", Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Además, la segunda fase comprende proteger la función tior de acuerdo con los métodos convencionales conocidos por los expertos en la materia, tal como para dar los tintes de tior protegidos de fórmula (**I-Y**). A modo de ejemplo, para proteger la función tior -SH con el tinte de tior, pueden usarse los métodos de los libros "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Willey & Sons ed., NY, 1981 pág. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5. Este método puede ilustrarse mediante el método que comprende i) generar tintes de tior de fórmula (**I-H**) reduciendo un tinte heterocíclico bicromóforo que lleva una función disulfuro -S-S-, tal como (**I-S**), y ii) proteger dicha función tior de (**I-H**) con un reactante (**u**) Y'R, de acuerdo con los métodos convencionales, tal como para obtener los tintes de tior protegidos de fórmula (**I-Y**). El compuesto de tior (**I-H**) puede metalizarse también con un metal alcalino o metal alcalinotérreo Met*, tal como para dar el colorante tiorato de fórmula (**I-Met**).



5 con R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , L , An , m y n como se han definido anteriormente; representando Y' un grupo protector de la función tiol; Met^* representa un metal alcalino o metal alcalinotérreo, particularmente sodio o potasio, entendiéndose que, cuando el metal es un metal alcalinotérreo, 2 cromóforos con una función tiolato $-S^-$ pueden asociarse con 1 metal $^{2+}$; representando R un grupo saliente nucleófilo, por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro.

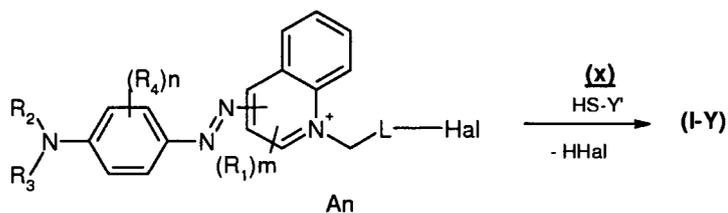
10 De acuerdo con otra posibilidad, un compuesto de tiol protegido (**v**), protegido con un grupo protector Y' como se ha definido anteriormente, preparado de acuerdo con uno de los procedimientos descritos en los libros mencionados anteriormente, comprendiendo dicho compuesto de tiol protegido al menos una función nucleófila, puede hacerse reaccionar con una cantidad suficiente, preferentemente equimolar de un cromóforo (**w**), y que comprende una función electrófila, tal como para formar un enlace covalente Σ ; véase a continuación la preparación de tintes de fórmula (**I'-Y**):



5 con R_1 a R_4 , m , n , Nuc , E , Σ e Y' como se han definido anteriormente; representando L' una cadena basada en hidrocarburo C_1 - C_{20} , preferentemente C_2 - C_{10} , saturado o insaturado, lineal o ramificado, cíclico o no cíclico, (hetero)aromático o no (hetero)aromático, opcionalmente sustituido y/u opcionalmente interrumpido, opcionalmente terminado con al menos un heteroátomo o grupo que comprende al menos un heteroátomo, preferentemente oxígeno o nitrógeno; y representando n' un número entero entre 1 y 6 inclusive.

10 Una variante de este proceso es el uso de un cromóforo que tiene una función acrilato electrófila ($-\text{OCO}-\text{C}=\text{C}-$) sobre la que se realiza una reacción de adición que generará un enlace Σ .

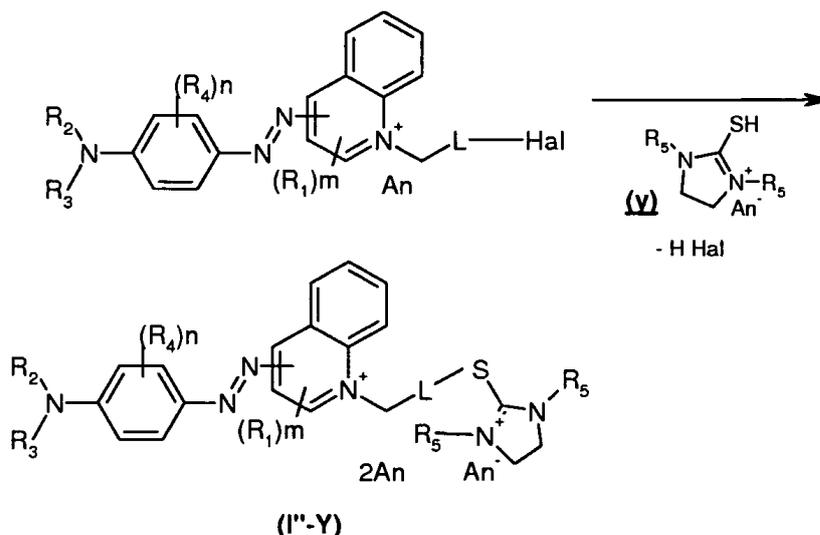
15 Puede hacerse uso también de un reactante tiol (x): comprendiendo Y' -SH un grupo Y' como se ha definido anteriormente, cuya función SH nucleófila puede reaccionar sobre el átomo de carbono del radical L en la posición alfa con respecto al átomo de halógeno llevado por un cromóforo, cuyas funciones cetona están opcionalmente protegidas de antemano, como se ha visto anteriormente, tal como para dar el tinte de tiol protegido de fórmula (I'-Y):



20 con R_1 a R_4 , L , Y' , n , m e (I'-Y) como se ha definido anteriormente; y representando Hal un átomo de halógeno nucleófilo tal como bromo, yodo o cloro.

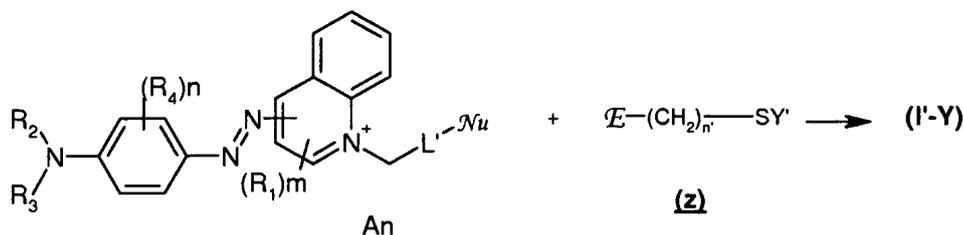
Más particularmente, un grupo saliente nucleófilo puede estar sustituido con un grupo tiourea ($\text{S}=\text{C}(\text{NRR})\text{NRR}$) tal como para generar isotiouuronios; por ejemplo, si el grupo tiourea es un tioimidazolinio (y), tal como para dar el tinte que está S-protegido con un grupo imidazolio (I''-Y):

25



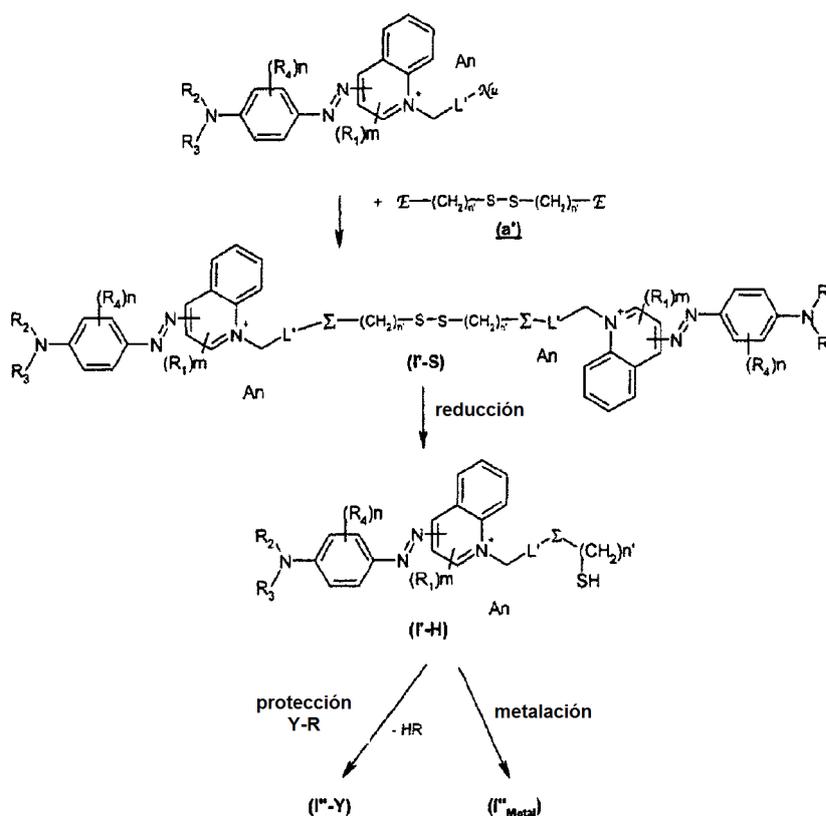
con R_1 a R_5 , L , n , m Hal y An^- como se han definido anteriormente.

- 5 De acuerdo con otra posibilidad, ciertos tintes de tiol protegidos (**I'-Y**) pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de tiol protegido con un compuesto que lleva dos funciones ácido carboxílico que esn activadas, de acuerdo con métodos convencionales (por ejemplo reacción con una carbodiimida o con cloruro de tionilo). El producto resultante (**z**) se hace reaccionar posteriormente con un cromóforo, cuyas funciones cetona están protegidas opcionalmente de antemano, como se ha visto anteriormente, y que lleva una función nucleófila, por
- 10 ejemplo de tipo amina primaria y secundaria, o de tipo alcohol alifático.



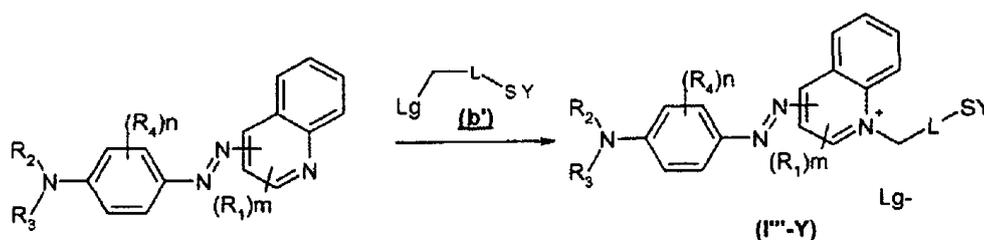
con R_1 a R_5 , L' , n , m , n' , E , Nu e (**I'-Y**) como se han definido anteriormente.

- 15 Una variante de la síntesis es combinar la ruta anterior con la primera ruta, es decir, usando dos equivalentes del tinte proporcionando un compuesto nucleófilo con un reactante dielectrófilo de disulfuro (**a'**), es posible generar, después de la condensación, el producto dicromóforo de disulfuro (**I'-S**), siendo posible que este último experimente una reducción tal como para formar el tinte de tiol (**I'-H**), que a su vez puede estar protegido adicionalmente para
- 20 formar el tinte de tiol (**I''-Y**) o estar metalizado con un metal alcalino para dar el tinte metalizado (**I'''_{Metal}**):



con R₁ a R₅, L', n, m, n' E, Nu e (I'-Y) como se han definido anteriormente.

- 5 De acuerdo con otra posibilidad, los tintes de tiol protegidos de fórmula (I''-Y) pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto (b') que comprende un grupo tiol protegido con un grupo Y' y un grupo saliente nucleófilo Lg, por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro, en el cromóforo.



con R₁ a R₄, L, Y, n, m y Lg como se han definido anteriormente.

- 10 Puede hacerse referencia al libro Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 4^a Ed, John Willey & Sons, 1992 o T. W. Greene "Protective Groups in Organic Synthesis" para detalles adicionales sobre las condiciones operativas usadas para los procesos mencionados anteriormente.
- 15 Los tintes de tiol formados pueden convertirse en tintes de tiol protegidos -SY' por protección del tiol -SH usando grupos protectores convencionales. Los tintes de tiol están metalizados usando también los métodos convencionales conocidos por los expertos en la materia, tales como los descritos en Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 4^a Ed, John Willey & Sons, NY, 1992.
- 20 Los tintes de tiol protegidos pueden desprotegerse por rutas convencionales, tales como las descritas en los libros "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Willey & Sons ed., NY, 1981 ; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3^a ed., 2005.

25 Los reactantes de partida están disponibles en el mercado o son accesibles por métodos convencionales conocidos por los expertos en la materia. A modo de ejemplo, puede hacerse mención del documento US 4 579 949.

Otro objeto de la invención es una composición que contiene al menos un tinte de disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) o (II). Además de la presencia de al menos un tinte de fórmula (I), la composición de la invención puede

contener también un agente reductor.

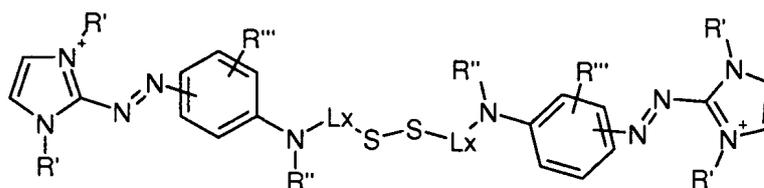
Este agente reductor puede elegirse entre tioles, por ejemplo cisteína, homocisteína, ácido tioláctico, las sales de estos tioles, fosfinas, bisulfito, sulfitos, ácido tioglicólico y también sus ésteres, en particular monotioglicolato de glicerol y tioglicerol. Este agente reductor también puede elegirse entre borohidruros y derivados de los mismos, por ejemplo las sales de borohidruro, de cianoborohidruro, de triacetoxiborohidruro o de trimetoxiborohidruro: sales de sodio, sales de litio, sales de potasio, sales de calcio, sales de amonio cuaternario (tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-butilamonio, benciltilamonio); catecol borano.

La composición de tinte que puede usarse en la invención, en general, contiene una cantidad de tinte de fórmula (I) o fórmula (II) entre el 0,001% y el 50% respecto al peso total de la composición. Preferentemente, esta cantidad es entre el 0,005% y el 20% en peso, y aún más preferentemente entre el 0,01% y el 5% en peso respecto al peso total de la composición.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender, opcionalmente, al menos un tinte de disulfuro o tiol adicional como se describe en los documentos WO 2006/136617 y FR2876576.

A modo de ejemplos no limitantes, un tinte de fórmula (I) o fórmula (II) de acuerdo con la invención, que presenta una absorción máxima entre 560 y 630 nm, se combina ventajosamente con un tinte de fórmula general (III) (tintes de azo disulfuro rojo) y/o un tinte de fórmula general (IV) (tintes de hidrazona disulfuro amarillo) en proporciones tales que el color obtenido después de la aplicación de la composición al cabello, aclarado y secado, hace posible obtener un recubrimiento estético (natural, castaño y, cuando sea apropiado, tonos cobrizo, iridiscente, caoba, mate, rojo, púrpura oscuro) que es suficientemente fuerte y estable.

Los tintes de azo disulfuro rojos son, en particular, de la fórmula general (III) a continuación:



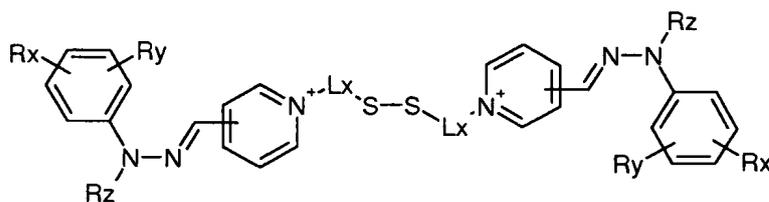
(III)

y también las sales de adición de los mismos con un ácido orgánico o mineral, y los solvatos, hidratos, tautómeros e isómeros geométricos de los mismos; en dicha fórmula (III):

- R'', independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo NR''''C(O)R''''';
 - R', R''', R'''' y R''''', independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido entre alquilo (C₁-C₁₄) opcionalmente sustituido, cicloalquilo (C₅-C₁₀) opcionalmente sustituido; alquilenilo (C₂-C₁₄) opcionalmente sustituido; aril (C₅-C₁₀)-alquilo (C₁-C₁₀) opcionalmente sustituido; alquil (C₁-C₁₀)-arilo (C₅-C₁₀) opcionalmente sustituido y arilo (C₅-C₁₀) opcionalmente sustituido;

Lx, independientemente entre sí, representan una cadena basada en hidrocarburo divalente C₁-C₂₀, en particular C₁-C₁₀, opcionalmente sustituida, y opcionalmente interrumpida con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos, entendiéndose que dos grupos divalentes o combinaciones de los mismos están interrumpidos con una cadena basada en hidrocarburo divalente C₂-C₆, en particular alquilenilo, eligiéndose dichos grupos divalentes entre -N(R)-, -O-, -S- y -C(O)-, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo elegido entre alquilo C₁-C₄, (poli)hidroxialquilo C₂-C₆, alcoxialquilo (C₁-C₆), arilo tal como fenilo, arilalquilo (C₁-C₆) tal como bencilo, alquil (C₁-C₄)carbonilamino alquilo (C₁-C₆), aminoalquilo (C₁-C₆), cuya amina está sustituida con uno o más radicales alquilo (C₁-C₄), que pueden ser iguales o diferentes, alquil (C₁-C₆) carbonilo y alquil (C₁-C₄) carbonilamino.

Los tintes de hidrazona disulfuro "amarillos" son en particular de la fórmula (IV) a continuación:



(IV)

y también las sales de adición de los mismos con un ácido orgánico o mineral, y los solvatos, hidratos, tautómeros e isómeros geométricos de los mismos; en dicha fórmula (IV):

- 5
- Rx y Ry, independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno, un halógeno o un grupo elegido entre alquilo C₁-C₁₆ opcionalmente sustituido, opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos, y fenilo opcionalmente sustituido;
 - Rz, independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo NR^{'''}C(O)R^{''''}, con R^{'''} y R^{''''} como se han definido anteriormente, y
 - Lx son como se han definido anteriormente.
- 10

Si están presentes, el contenido de tintes de disulfuro/tiol adicionales en la composición generalmente varía del 0,001% al 20% en peso respecto al peso de la composición y, preferentemente, del 0,01% al 10% en peso respecto al peso de la composición.

15 La composición de acuerdo con la invención puede comprender, opcionalmente, al menos un tinte directo adicional diferente de los compuestos de fórmula (I) y/o (II).

20 A modo de ejemplos no limitantes, puede hacerse mención de tintes de nitrobenzono, tintes azo, azometino, metino, tetraazapentametino, antraquinona, naftoquinona, benzoquinona, fenotiazina, indigoide, xanteno, fenantridina o ftalocianina, aquellos derivados de triarilmetano y tintes naturales, solos o en forma de mezclas.

Por ejemplo, puede elegirse entre los siguientes tintes de nitrobenzono rojos o naranjas:

- 25
- 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(γ -hidroxipropil)aminobenceno,
 - N-(β -hidroxietil)amino-3-nitro-4-aminobenceno,
 - 1-amino-3-metil-4-N-(β -hidroxietil)amino-6-nitrobenzono,
 - 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(β -hidroxietil)aminobenceno,
 - 30 - 1,4-diamino-2-nitrobenzono,
 - 1-amino-2-nitro-4-metilaminobenceno,
 - N-(β -hidroxietil)-2-nitro-para-fenilendiamina,
 - 1-amino-2-nitro-4-(β -hidroxietil)amino-5-clorobenceno,
 - 2-nitro-4-aminodifenilamina,
 - 35 - 1-amino-3-nitro-6-hidroxibenceno,
 - 1-(β -aminoetil)amino-2-nitro-4-(β -hidroxietiloxi)benceno,
 - 1-(β,γ -dihidroxipropil)oxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminobenceno,
 - 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno,
 - 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenzono,
 - 40 - 1-metoxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminobenceno,
 - 2-nitro-4'-hidroxidifenilamina,
 - 1-amino-2-nitro-4-hidroxi-5-metilbenceno.

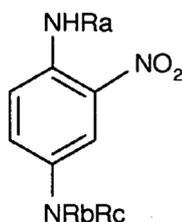
45 El tinte directo adicional puede elegirse también a partir de tintes directos de nitrobenzono amarillos y verde-amarillentos; puede hacerse mención, por ejemplo, de los compuestos elegidos entre:

- 1- β -hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenzono,
- 1-metilamino-2-nitro-5-(β,γ -dihidroxipropil)-oxibenceno,
- 1-(β -hidroxietil)amino-2-metoxi-4-nitrobenzono,
- 50 - 1-(β -aminoetil)amino-2-nitro-5-metoxibenceno,
- 1,3-di(β -hidroxietil)amino-4-nitro-6-clorobenceno,
- 1-amino-2-nitro-6-metilbenceno,
- 1-(β -hidroxietil)amino-2-hidroxi-4-nitrobenzono,
- N-(β -hidroxietil)-2-nitro-4-trifluorometilanilina,

- ácido 4-(β-hidroxietil)amino-3-nitrobenzenosulfónico,
- ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico,
- 4-(β-hidroxietil)amino-3-nitroclorobenceno,
- 4-(β-hidroxietil)amino-3-nitrometilbenceno,
- 5 - 4-(β,γ-dihidroxiopropil)amino-3-nitrotrifluorometilbenceno,
- 1-(β-ureidoetil)amino-4-nitrobenceno,
- 1,3-diamino-4-nitrobenceno,
- 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno,
- 1-amino-2-[tris(hidroximetil)metil]amino-5-nitrobenceno,
- 10 - 1-(β-hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- 4-(β-hidroxietil)amino-3-nitrobenzamida.

Puede hacerse mención también de los tintes directos de nitrobenzeno azul o violeta, por ejemplo:

- 15 - 1-(β-hidroxietil)amino-4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- 1-(γ-hidroxiopropil)amino-4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- 1-(β-hidroxietil)amino-4-(N-metil-N-β-hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- 1-(β-hidroxietil)amino-4-(N-etil-N-β-hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- 1-(β,γ-dihidroxiopropil)amino-4-(N-etil-N-β-hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- 20 - las 2 nitro-para-fenilendiaminas de la fórmula a continuación:



en la que:

- Rb representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical β-hidroxietilo, β-hidroxiopropilo o γ-hidroxiopropilo;
- Ra y Rc, que pueden ser iguales o diferentes, representan un radical β-hidroxietilo, β-hidroxiopropilo, γ-hidroxiopropilo o β,γ-dihidroxiopropilo, representando al menos uno de los radicales Rb, Rc y Ra un radical γ-hidroxiopropilo y es imposible que Rb y Rc denoten simultáneamente un radical β-hidroxietilo cuando Rb es un radical γ-hidroxiopropilo, tal como los descritos en la Patente Francesa FR 2 692 572.

- 30 Entre los tintes directos azo que pueden usarse de acuerdo con la invención, puede hacerse mención de los tintes azo catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772, EP 714954, FR 2 822 696, FR 2 825 702, FR 2 825 625, FR 2 822 698, FR 2 822 693, FR 2 822 694, FR 2 829 926, FR 2 807 650, WO 02/078660, WO 02/100834, WO 02/100369 y FR 2 844 269.

Entre estos compuestos, puede hacerse mención más particularmente de los siguientes tintes:

- 35 - cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1H-imidazolio,
- cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-aminofenil]azo]-1H-imidazolio,
- metilsulfato de 1-metil-4-[(metilfenilhidrazono)metil]-piridinio.

- 40 Entre los tintes directos azo, puede hacerse mención de los siguientes tintes, descritos en el Índice de Color Internacional, 3ª edición:

- Rojo Disperso 17
- Amarillo Ácido 9
- 45 - Negro Ácido 1
- Rojo Básico 22
- Rojo Básico 76
- Amarillo Básico 57
- Marrón Básico 16
- 50 - Amarillo Ácido 36
- Naranja Ácido 7
- Rojo Ácido 33
- Rojo Ácido 35
- Marrón Básico 17
- 55 - Amarillo Ácido 23
- Naranja Ácido 24

- Negro Disperso 9.

Puede hacerse mención también de 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4-bis(β -hidroxietil)aminobenceno y ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftalenosulfónico.

5

Entre los tintes directos de quinona, puede hacerse mención de los siguientes tintes:

- Rojo Disperso 15
- Violeta Disolvente 13
- 10 - Violeta Ácido 43
- Violeta Disperso 1
- Violeta Disperso 4
- Azul Disperso 1
- Violeta Disperso 8
- 15 - Azul Disperso 3
- Rojo Disperso 11
- Azul Ácido 62
- Azul Disperso 7
- Azul Básico 22
- 20 - Violeta Disperso 15
- Azul Básico 99

y también los siguientes compuestos:

- 25 - 1-N-metilmorfoliniopropilamino-4-hidroxiantraquinona
- 1-aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona
- 1-aminopropilaminoantraquinona
- 5-(β -hidroxietil)-1,4-diaminoantraquinona
- 2-aminoetilaminoantraquinona
- 30 - 1,4-bis(β,γ -dihidroxlpropilamino)antraquinona.

Entre los tintes de azina, puede hacerse mención de los siguientes compuestos:

- Azul Básico 17
- 35 - Rojo Básico 2.

Entre los tintes de triarilmetano que pueden usarse de acuerdo con la invención, puede hacerse mención de los siguientes compuestos:

- 40 - Verde Básico 1
- Azul Ácido 9
- Violeta Básico 3
- Violeta Básico 14
- Azul Básico 7
- 45 - Violeta Ácido 49
- Azul Básico 26
- Azul Ácido 7.

Entre los tintes de indoamina que pueden usarse de acuerdo con la invención, puede hacerse mención de los siguientes compuestos:

- 2- β -hidroxietilamino-5-[bis(β -4'-hidroxietil)-amino]anilina-1,4-benzoquinona
- 2- β -hidroxietilamino-5-(2'-metoxi-4'-amino)-anilino-1,4-benzoquinona
- 3-N-(2'-cloro-4'-hidroxi)fenilacetilamino-6-metoxi-1,4-benzoquinonaimina
- 55 - 3-N-(3'-cloro-4'-metilamino)fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonaimina
- 3-[4'-N-(etilcarbamilmetil)amino]fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonaimina.

El tinte directo adicional puede ser también un tinte directo natural.

60 Entre los tintes directos naturales que pueden usarse de acuerdo con la invención puede hacerse mención de lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido quermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina y apigeninidina. Los extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales y, en particular extractos basados en henna o emplastos, pueden usarse también.

65 Si están presentes, el contenido de tintes directos adicionales en la composición generalmente varía del 0,001% al

20% en peso respecto al peso de la composición y, preferentemente, del 0,01% al 10% en peso respecto al peso de la composición.

5 La composición de tinte puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores convencionalmente usados para teñir fibras de queratina.

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

10 Entre estos acopladores puede mencionarse, en particular, meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, metadifenoles, acopladores de naftaleno y acopladores heterocíclicos, y sales de adición de los mismos.

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

15 La base o bases de oxidación presentes en la composición de tinte, en general, están presentes cada una de ellas en una cantidad entre el 0,001% y el 10% en peso del peso total de la composición de tinte, preferentemente entre el 0,005% y el 6% en peso.

20 En general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores que pueden usarse en el contexto de la invención se eligen en particular entre las sales de adición con un ácido, tales como clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenos, sulfonatos, fosfatos y acetatos, y las sales de adición con una base, tales como hidróxidos de metal alcalino, por ejemplo hidróxido sódico o hidróxido potásico, amoniaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

25 El medio adecuado para la tinción, conocido también como soporte del tinte, es un medio cosmético constituido generalmente por agua o una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico. Como el disolvente orgánico, pueden mencionarse, por ejemplo, alcoholes inferiores C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol; polioles y éteres de poliol, tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, monometil éter de propilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol y monometil éter de dietilenglicol, y también alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol y mezclas de los mismos.

30 Cuando están presentes, los disolventes están presentes preferentemente en proporciones de preferentemente entre el 1% y el 40% en peso aproximadamente, respecto al peso total de la composición de tinte, y aún más preferentemente entre el 5% y el 30% en peso aproximadamente.

35 La composición de tinte puede contener también diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones para teñir el cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos, o mezclas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos, o mezclas de los mismos, espesantes minerales u orgánicos y, en particular, espesantes poliméricos asociativos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, fragancias, tampones, agentes dispersantes, agentes acondicionadores tales como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, tales como amino siliconas, agentes formadores de película, ceramidas, conservantes, opacificantes o polímeros conductores.

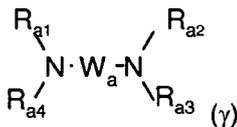
45 Los adyuvantes anteriores, en general, están presentes en una cantidad, para cada uno de ellos, de entre el 0,01% y el 20% en peso respecto al peso de la composición.

50 Por supuesto, los expertos en la materia tendrán cuidado de seleccionar este o estos posibles compuestos adicionales, de tal manera que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente con la composición de tinte de acuerdo con la invención no se vean afectadas, o al menos no sustancialmente, por la adición o adiciones previstas.

55 El pH de la composición de tinte generalmente es entre 3 y 14 aproximadamente y, preferentemente, entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ajustarse al valor deseado mediante agentes de acidificación o basificación usados normalmente en la tinción de fibras de queratina o, como alternativa, mediante sistemas de tampón convencionales.

Entre los agentes de acidificación puede hacerse mención, a modo de ejemplo, de ácidos minerales u orgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico o ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos tales como ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico y ácidos sulfónicos.

60 Entre los agentes de basificación puede hacerse mención, por ejemplo, de amoniaco acuoso, carbonatos de metal alcalino, alcanolaminas tales como mono-, di- y trietanolaminas y también sus derivados, hidróxido sódico o hidróxido potásico y los compuestos de fórmula (γ) a continuación:



5 en la que W_a es un resto propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_4 ; R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} y R_{a4} , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 .

La composición de tinte puede estar en diversas formas, tal como en forma de un líquido, una crema o un gel, o cualquier otra forma adecuada para teñir fibras de queratina, y en particular el cabello.

10 De acuerdo con una realización específica, en el proceso de la invención, puede aplicarse un agente reductor como un pretratamiento antes de la aplicación de la composición que contiene al menos un tinte de fórmula (I) o (II).

Este pretratamiento puede ser de corta duración, en particular de 0,1 segundos a 30 minutos, preferentemente de 1 minuto a 15 minutos, con un agente reductor como se ha mencionado anteriormente.

15 De acuerdo con otro proceso, la composición que comprende al menos un tinte de fórmula (I) o (II) contiene también al menos un agente reductor como se ha definido anteriormente. Esta composición se aplica después al cabello.

20 De acuerdo con una variante, el agente reductor se añade a la composición de tinte que contiene al menos un tinte de fórmula (I) o (II) en el momento de uso.

De acuerdo con otro proceso, la composición que comprende al menos un tinte de fórmula (I) o (II) contiene también, al menos, un agente reductor como se ha definido anteriormente. Esta composición se aplica después al cabello.

25 De acuerdo con otra variante, el agente reductor se aplica después del tratamiento, después de la aplicación de la composición que contiene al menos un tinte de fórmula (I) o (II). La duración del post-tratamiento con el agente reductor puede ser corta, por ejemplo de 0,1 segundos a 30 minutos, preferentemente de 1 minuto a 15 minutos, con un agente reductor como se ha descrito anteriormente. De acuerdo con una realización específica, el agente reductor es un agente de tipo tiol o borohidruro como se ha descrito anteriormente.

30 Una realización específica de la invención se refiere a un proceso en el que el tinte de fórmula (I) o (II) puede aplicarse directamente al cabello sin agentes reductores, sin pretratamiento reductor o post-tratamiento reductor.

35 Un tratamiento con un agente oxidante puede combinarse opcionalmente. Puede usarse cualquier tipo de agente oxidante que sea convencional en el campo. De esta manera, puede elegirse entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metal alcalino, persales tales como perboratos y persulfatos, y también enzimas, entre las cuales puede mencionarse peroxidasas, oxido-reductasas de 2 electrones, tales como uricasas y oxigenasas y de 4 electrones tales como lacasas. El uso de peróxido de hidrógeno es particularmente preferido. El tiempo de permanencia del oxidante puede ser entre 0,01 y 40 minutos.

40 Cuando el tinte de tiol de fórmula (I) o (II) para el que x e y son 1 comprende un grupo protector de la función tiol Y , el proceso de la invención comprende una etapa de desprotección que pretende restaurar la función SH *in situ*.

45 A modo de ejemplo, es posible desproteger la función $S-Y$ de los tintes de la invención, que tienen un grupo protector Y , ajustando el pH de la siguiente manera:

Y: grupo protector	Desprotección
alquilcarbonilo,	pH>9
arilcarbonilo,	pH>9
alcoxicarbonilo,	pH>9
ariloxicarbonilo,	pH>9
arilalcoxicarbonilo,	pH>9
(di)(alquil)aminocarbonilo,	pH>9
(alquil)arilaminocarbonilo	pH>9
arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilol,	pH>9

Y: grupo protector	Desprotección
heteroarilo monocíclico de 5, 6 o 7 miembros, tal como oxazolio	pH>9
heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros, tal como benzoimidazolio o benzoxazolio	pH>9

La etapa de desprotección puede realizarse durante una etapa de pretratamiento del cabello, por ejemplo el pretratamiento reductor del cabello.

- 5 De acuerdo con una variante, la etapa de desprotección puede realizarse después del tratamiento o al mismo tiempo que la tinción.

La aplicación de la composición de tinte de acuerdo con la invención generalmente se realiza a temperatura ambiente. Sin embargo, puede realizarse a temperaturas que varían de 20 a 180°C.

- 10 Un objeto de la invención es también un dispositivo de tinción multicompartimento, o "kit" de tinción, en el que un primer compartimento contiene una composición de tinte que comprende al menos un tinte de fórmula (I) o (II), y un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir las funciones disulfuro de los materiales de queratina y/o del tinte de disulfuro de fórmula (I) o (II).

- 15 Uno de estos compartimentos puede contener también uno o más tintes distintos del tinte de tipo directo o tinte de oxidación.

- 20 La invención se refiere también a un dispositivo multicompartimento en el que un primer compartimento contiene una composición de tinte que comprende al menos un tinte de fórmula (I) o (II); un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro de los materiales de queratina y/o el tinte de disulfuro de fórmula (I) o (II); y un tercer compartimento contiene un agente oxidante.

- 25 Como alternativa, el dispositivo de tinción contiene un primer compartimento que contiene una composición de tinte que comprende al menos un tinte de tiol protegido de fórmula (I) o (II), siendo x e y 1, un segundo compartimento que contiene un agente capaz de desproteger el tiol protegido, tal como para liberar el tiol y, opcionalmente, un tercer compartimento que comprende un agente oxidante.

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

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

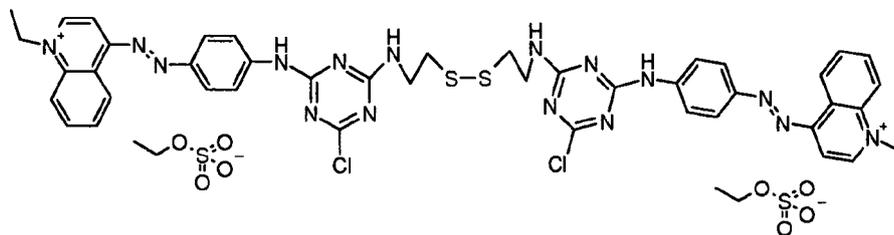
EJEMPLO 1

35

Ejemplo de síntesis:

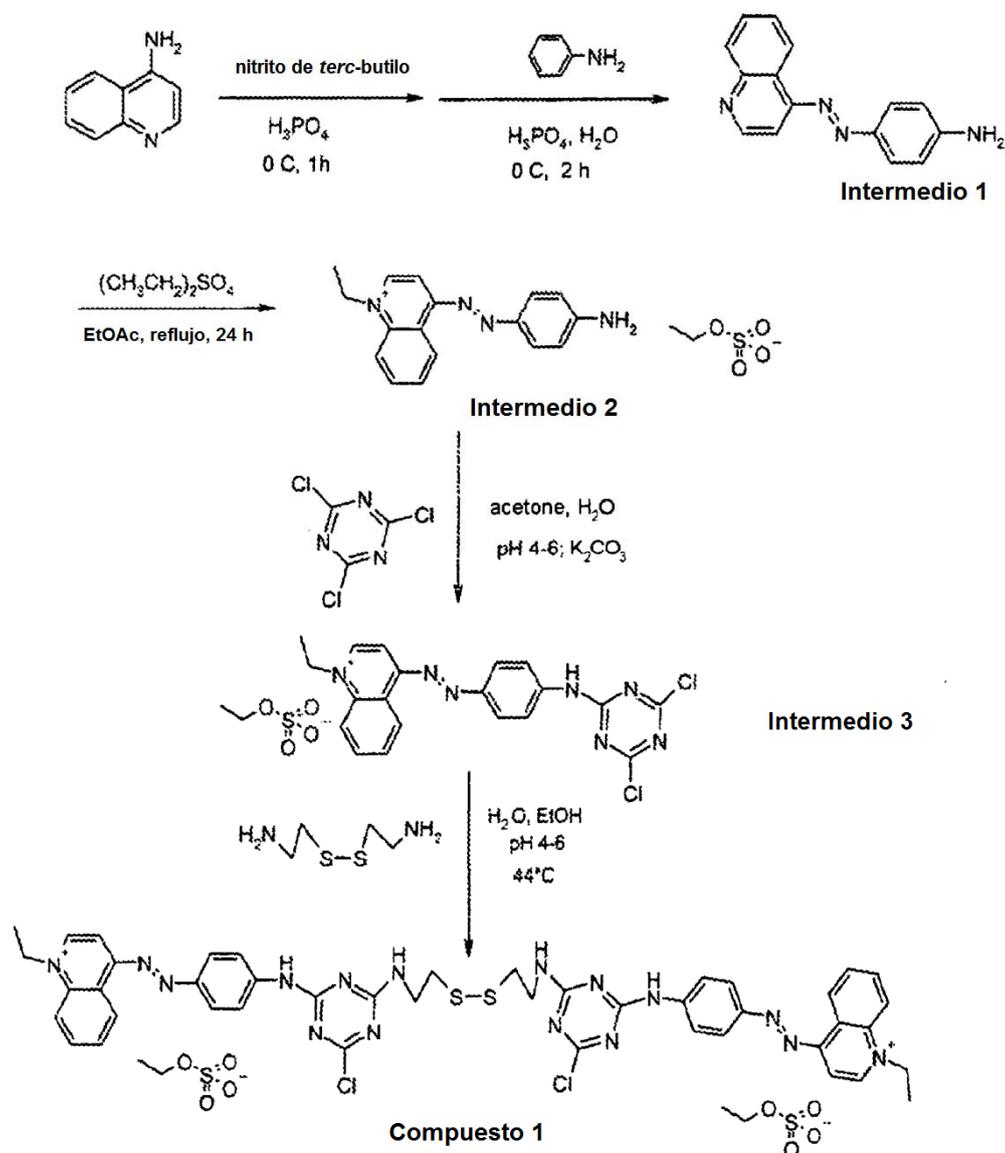
(a) Síntesis de bis(etilsulfato) de 4,4'-{disulfandiilbis[etan-2,1-diilimino(6-cloro-1,3,5-triazin-4,2-diil)imino-4,1-fenilen(E)diazen-2,1-diil]}bis(1-etilquinolinio)

40



Compuesto 1

Esquema de síntesis



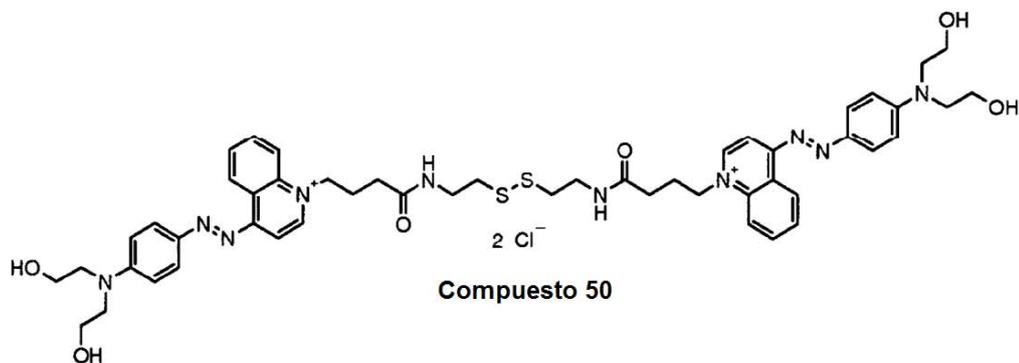
El intermedio 1 se obtiene de la manera habitual como sigue: una solución de terc-butilnitrito se añade gota a gota a una solución de 4-aminoquinolina en H_3PO_4 a -10°C con agitación. Después de 1 hora, se añade una solución de urea y después de una solución de anilina en H_3PO_4 a y H_2O . La mezcla de reacción se lleva de nuevo a pH 7 con hidróxido sódico a 0°C y se agita durante 2 horas. Después de la filtración, el sólido se purifica por cromatografía (alúmina).

El intermedio 1 y una cantidad estequiométrica de sulfato de dietilo se calientan a reflujo durante 24 horas en acetato de etilo. Después de que el disolvente se haya retirado por evaporación, el compuesto 2-(etilsulfato) de 4-[(4-aminofenil)diazetil-1-etilquinolinio] se purifica por cromatografía (alúmina).

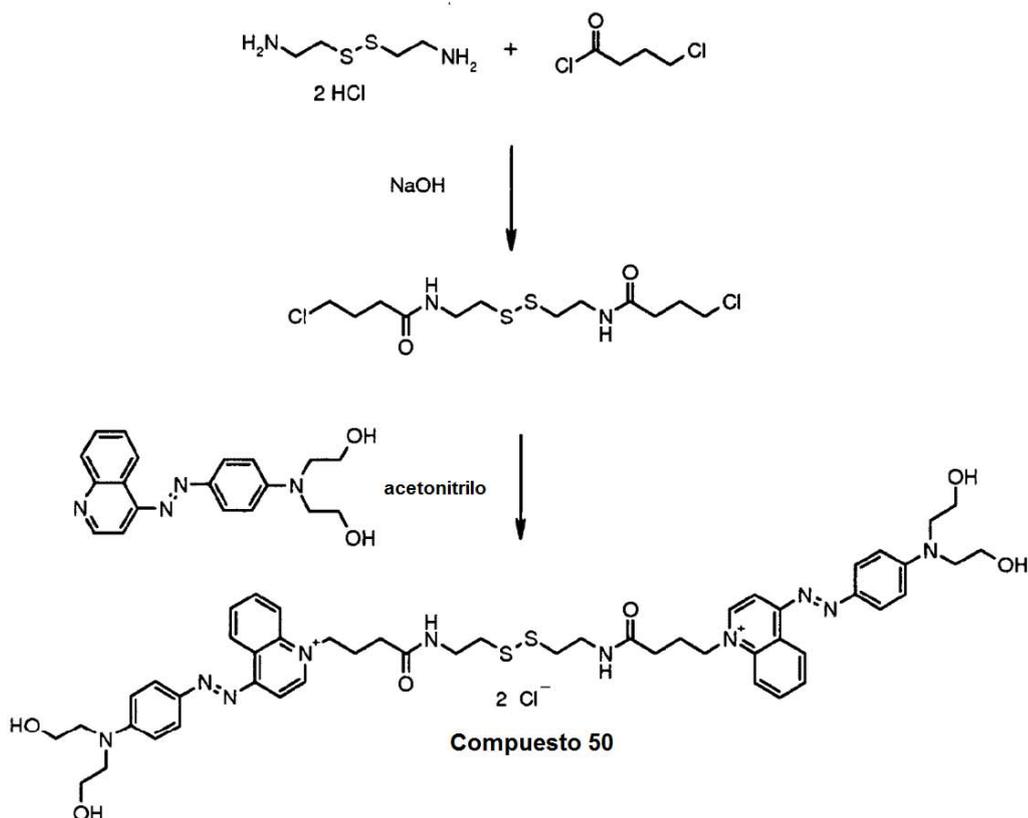
Una solución que contiene etil sulfato de 4-[(E)-(4-aminofenil)diazetil-1-etilquinolinio] (1 g), agua (50 ml) y etanol (50 ml) se añade a una solución de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (0,46 g), acetona (25 ml) y agua enfriada con hielo (50 ml), mientras que se mantiene el pH entre 4 y 6 añadiendo una solución saturada de K_2CO_3 y manteniendo una temperatura entre $0-5^\circ\text{C}$. Después de la adición se permite que el medio de reacción vuelva lentamente a temperatura ambiente mientras se mantiene el pH del mismo entre 4 y 6 con una solución saturada de K_2CO_3 . Después de agitar la mezcla a temperatura ambiente durante 12 horas y a pH 4-6, una solución de diclorhidrato de cisteamina (280 mg) solubilizado en agua (25 ml) y etanol absoluto (25 ml) se añade lentamente a dicha mezcla, a TA (18°C), teniendo cuidado siempre de mantener el pH del medio de reacción entre 4 y 6. La mezcla se calienta durante una hora a 44°C . El pH se mantiene siempre entre 4 y 6 añadiendo una solución saturada de K_2CO_3 al

medio de reacción. Después del enfriamiento lento a temperatura ambiente, la mezcla se vierte en acetona (1 l), se filtra y se seca al vacío, tal como para recuperar un polvo violeta (310 mg). El análisis muestra que el compuesto 1 está en conformidad (CL-EM $m/z=465$).

- 5 **(b)** Síntesis de dicloruro de 1,1'-[disulfandiilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]]bis{4-[[4-bis(2-hidroxietil)amino]fenil]diazenil]-quinolinio}



Esquema de síntesis



- 10 *Etapa 1: síntesis de N,N'-(disulfandiildietan-2,1-diil)bis(4-clorobutanamida)*

Se solubilizan 60 g de clorhidrato de cistamina en 500 ml y se enfrían a 5°C. El pH se sube a 10 por adición de NaOH ac. (30%). Una solución de cloruro de 4-clorobutanóilo (105 g) en THF anhidro (500 ml), se añade gota a gota mientras el pH se mantiene por encima de 7 por adición de NaOH ac. (30%). Una vez completada la adición y la estabilización del pH a 7, la mezcla se mantiene en mezcla durante 3 días. La fase acuosa se extrae con 3 x 500 ml de diclorometano, se combina con una fase de THF y se seca sobre Na₂SO₄. Después del secado al vacío, se recogen 41 g de un polvo blanco. Los análisis están de acuerdo con la estructura esperada.

15

Etapa 2: Síntesis de dicloruro de 1,1'-{disulfandiilbis[etan-2,1-diilimino(4-oxobutan-4,1-diil)]}bis{4-[4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenil]diazetil}quinolinio}

- 5 0,35 g de 2,2'-{4-[(quinolin-4-il)diazetil]-fenil}-imino)dietanol y 0,18 g de N,N'-(disulfan-diildietan-2,1-diil)bis(4-clorobutanamida) se solubilizan en 2 ml de acetonitrilo. La mezcla se calienta a reflujo durante 24 horas, se enfría y se vierte en 50 ml de acetona. El aceite resultante se lava varias veces con acetona.

Proceso de tinción - compuesto [1]

- 10 Preparación de una composición A

Compuesto [1]	0,3 g
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 6EO	6 g
Hidroxietilcelulosa	0,7 g
Alquilpoliglucósido como una solución acuosa que contiene un 65% de AM	4,5 g
Agua desmineralizada	cs 100 g

Preparación de una composición B

Ácido tioglicólico	1 M
Hidróxido sódico	cs pH 8,5
Agua desmineralizada	cs 100 g

- 15 *Primer proceso de tinción:*

Aplicación en una sola etapa

- 20 En el momento de uso, las composiciones A (9 ml) y B (1 ml) se mezclan y después las formulaciones se aplican a mechones de cabello blanco natural que contienen un 90% de cabellos blancos (NW) y de cabello blanco con ondulación permanente (PW). El tiempo de permanencia es de 20 minutos a temperatura ambiente. Los mechones se aclaran después, se lavan con champú y se secan.

- 25 *Segundo proceso de tinción:*

Aplicación en dos etapas

- 30 La composición A se aplica a mechones de cabello blanco natural que contienen un 90% de cabellos blancos (NW) y de cabello blanco con ondulación permanente (PW). El tiempo de permanencia es de 10 minutos a temperatura ambiente. Los mechones tratados de esta manera se aclaran con agua.

- 35 La composición B se aplica después a estos mismos mechones, en una proporción de baño de 5 g de formulación por gramo de cabello. El tiempo de permanencia es de 15 minutos a temperatura ambiente. Los mechones se aclaran después, se lavan con champú y se secan.

En los dos casos, se obtiene una coloración fuerte en el cabello blanco NW y PW.

Estudio de solidez a la luz y solidez al champú:

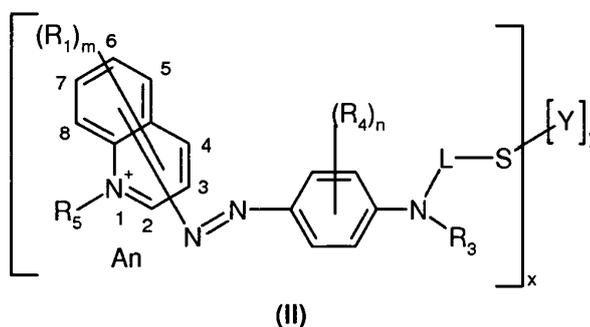
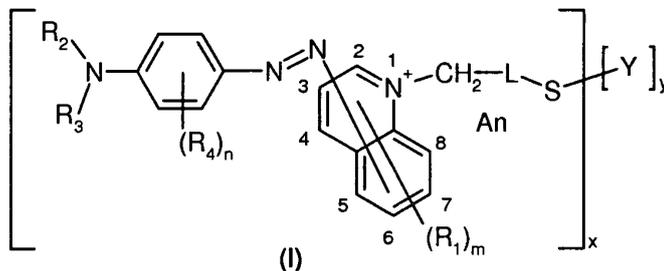
- 40 Un estudio de solidez a la luz se realizó por exposición a Xenoensayo sobre los mechones de cabello blanco natural y blanco con ondulación permanente, teñidos previamente de acuerdo con los dos procesos de tinción mencionados anteriormente durante una duración de 3 horas. Las condiciones de exposición son 90 W/m², 60% de humedad relativa y con una temperatura de la cámara de exposición de 35°C.

- 45 Una vez tratados de acuerdo con los dos procesos de tinción anteriores, los mechones se lavan con champú de acuerdo con 5 ciclos de lavado con champú que comprenden una operación de lavado con champú seguida de aclarado con agua corriente y finalmente secado con aire. Estos ciclos se realizan 5 veces uno después del otro.
50 Durante las operaciones de lavado con champú, no hay corrido visible, la espuma del champú y el agua de aclarado no están coloreadas.

Visualmente, parece que los colorantes obtenidos de acuerdo con los dos procesos soportan conjuntamente operaciones de exposición a la luz y de lavado con champú.

REIVINDICACIONES

1. Tinte de fórmula (I) o (II):



5

y también las sales de adición de los mismos con un ácido orgánico o mineral, y los solvatos, hidratos, tautómeros e isómeros ópticos y geométricos de los mismos; en dichas fórmula (I) o (II):

10

L representa una cadena basada en hidrocarburo divalente C₁-C₂₀, opcionalmente sustituida, opcionalmente interrumpida con uno o más grupos divalentes, o combinaciones de los mismos, entendiéndose que dos grupos divalentes o combinaciones de los mismos están separados por una cadena basada en hidrocarburo divalente C₁-C₆, estando elegidos dichos grupos divalentes entre:

15

i) -N(R)-; -N⁺(R)(R^o)-, An⁻; -O-, -S-, -C(O)-, representado R un grupo elegido entre alquilo C₁-C₄, (poli)hidroxialquilo C₂-C₆, alcoxi-alquilo (C₁-C₆), arilo, arilalquilo (C₁-C₆), alquil (C₁-C₄)carbonilamino alquilo (C₁-C₆), aminoalquilo (C₁-C₄), cuya amina está sustituida con uno o más radicales alquilo (C₁-C₄), que pueden ser iguales o diferentes, alquil (C₁-C₆) carbonilo y alquil (C₁-C₄) carbonilamino; y R^o representa un átomo de hidrógeno o R;

20

ii) un heterociclo catiónico o heteroarilo catiónico Het⁺, An⁻, siendo An⁻ como se ha definido anteriormente y representando Het⁺ un heterociclo catiónico, saturado o insaturado, que comprende de 5 a 10 miembros, o un heteroarilo catiónico que comprende de 5 a 10 miembros;

25

iii) un heterociclo no catiónico que comprende de 5 a 10 miembros, tal como piperazino, y iv) un (hetero)arilo opcionalmente sustituido;

no comprendiendo L ningún grupo diazo, hidrazino, aminooxi, nitro, nitroso o peróxido;

30

> **R₁** y **R₄**, independientemente entre sí, representan:

35

- un grupo alquilo C₁-C₄;
- un grupo hidroxilo;
- un grupo alcoxi C₁-C₄;
- un grupo (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
- un grupo alcoxycarbonilo (R_aO-C(O)-) en el que R_a representa un radical alquilo C₁-C₄;
- un grupo alquilcarbonilo (R_a-C(O)-O-) en el que R_a representa un radical alquilo C₁-C₄;
- un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄, que pueden ser iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que los dos radicales alquilo formen opcionalmente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros sustituido o no sustituido, que lleva opcionalmente otro heteroátomo igual o diferente a nitrógeno, por ejemplo oxígeno;

40

- un grupo alquilcarbonilamino ($R_aC(O)-NR'_{a-}$) en el que R_a representa un radical alquilo C_1-C_4 y R'_{a-} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 ;
- un grupo (di)(alquil)aminocarbonilo ($(R_a)_2N-C(O)$) en la que los radicales R_a , independientemente entre sí, y que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 ;
- 5 • un grupo ureido ($(R_a)_2N-CO-NR_{b-}$) en el que los radicales R_a y R_b , independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 ;
- un grupo guanidinio ($(R_a)_2N-C(=NH_2^+) -NR_{b-}$) en el que los radicales R_a y R_b , independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 ;
- 10 • un átomo de halógeno, preferentemente cloro, flúor o bromo;
- o dos radicales R_4 adyacentes cualesquiera pueden formar, con los átomos de carbono a los que están unidos, un anillo de 6 miembros aromático, condensado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos, que pueden ser iguales o diferentes, elegidos entre hidroxilo, alquilo C_1-C_4 , hidroxicarbonilo ($HO(O)C-$),
- 15 alcoxicarbonilo ($R_aO(O)C-$) en el que R_a representa un grupo alquilo C_1-C_4 , (alquil)sulfonilamino ($R_aS(O)_2NR_b$) en el que R_a representa un alquilo C_1-C_4 y R_b representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ; alcoxi C_1-C_4 ; amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C_1-C_4 , que pueden ser iguales o diferentes, y que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo o metilcarbonilamino, siendo posible que los dos grupos alquilo formen opcionalmente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros que lleva opcionalmente otro heteroátomo igual o diferente a nitrógeno, por ejemplo oxígeno;

20

> R_2 y R_3 , independientemente entre sí, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido;
- 25 • un grupo arilo opcionalmente sustituido;
- un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido;
- un grupo arilalquilo (C_1-C_6) opcionalmente sustituido;
- un grupo heteroarilalquilo (C_1-C_6) opcionalmente sustituido;
- un grupo cicloalquilalquilo (C_1-C_6);
- 30 • un grupo heterocicloalquilalquilo (C_1-C_6);
- o cualquier R_3 , con el átomo de nitrógeno que lo lleva y R_4 , con el átomo de nitrógeno que lo lleva, pueden formar juntos, opcionalmente, un heterociclo de 5, 6 o 7 miembros; este heterociclo y el anillo aromático unido al grupo azo se condensan después; el heterociclo puede estar saturado o insaturado y opcionalmente interrumpido con un heteroátomo;
- 35 • o dos grupos R_2 contiguos cualesquiera, cuando n es 2, forman junto con el átomo de carbono que los lleva, un grupo benzo;
- o cualquier R_2 y R_3 de fórmula (I) forman, junto con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo de 5, 6 o 7 miembros;

40

> R_5 está unido directamente a un átomo de nitrógeno cuaternizado mediante un átomo de carbono y representa:

- un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido;
- un grupo arilo opcionalmente sustituido;
- 45 • un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido;
- un grupo arilalquilo (C_1-C_6) opcionalmente sustituido;
- un grupo heteroarilalquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido;
- un grupo cicloalquilalquilo(C_1-C_6);
- un grupo heterocicloalquilalquilo (C_1-C_6);

50

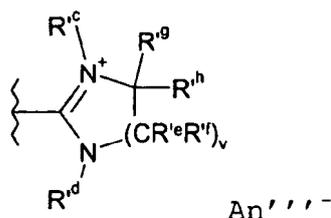
> Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: $N^+R^\alpha R^\beta P^\gamma R^\delta$ o un grupo fosfonio: $P^+R^\alpha R^\beta P^\gamma R^\delta$, representando R^α , R^β , P^γ y R^δ , que pueden ser iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); o v) un grupo protector de la función tiol elegido entre los siguientes radicales:

55

- alquil (C_1-C_4) carbonilo;
- alquil (C_1-C_4) tiocarbonilo;
- alcoxi (C_1-C_4) carbonilo;
- alcoxi (C_1-C_4) tiocarbonilo;
- 60 ■ alquil (C_1-C_4) tiocarbonilo;
- (di)(alquil) (C_1-C_4) aminocarbonilo;
- (di)(alquil) (C_1-C_4) aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;

60

- arilalcoxi (C₁-C₄) carbonilo;
- (di) (alquil) (C₁-C₄) aminocarbonilo;
- (alquil)(C₁-C₄) arilaminocarbonilo;
- carboxilo;
- 5 ■ SO₃⁻;M⁺, representando M⁺ un metal alcalino, o cualquiera de An o An⁻ de fórmula (I) y (II) y M⁺ están ausentes;
- arilo opcionalmente sustituido;
- heteroarilo opcionalmente sustituido;
- heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, opcionalmente catiónico;
- 10 ■ el siguiente grupo:



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

- 15 ■ -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f; An''' representando R^c, R^d, R^e y R^f, que pueden ser iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); y An''' es como se ha definido anteriormente;
- -C(NR^cR^d)=NR^e; con R^c, R^d y R^e como se han definido anteriormente;
- (di)arilalquilo(C₁-C₄) opcionalmente sustituido;
- 20 ■ (di)heteroaril-alquilo (C₁-C₄) opcionalmente sustituido;
- CR¹R²R³ representando R¹, R² y R³, que pueden ser iguales o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo elegido entre:

- 25 - alquilo (C₁-C₄);
- alcoxi (C₁-C₄);
- arilo opcionalmente sustituido;
- heteroarilo opcionalmente sustituido;
- P(Z¹)R¹R²R³ representando R¹ y R², que pueden ser iguales o diferentes, un hidroxilo, alcoxi (C₁-C₄) o grupo alquilo, representando R³ un grupo hidroxilo o alcoxi (C₁-C₄) y representando Z¹ un átomo de oxígeno o de azufre;
- 30

- un grupo cíclico con impedimentos estéricos; y
- alcoxialquilo opcionalmente sustituido;

- 35 > An representa un contracción aniónico;
- > m representa un número entero entre 0 y 6 inclusive;
- > n representa un número entero entre 0 y 4 inclusive;
- > x representa 1 o 2;
- 40 > y representa 0 o 1;

entendiéndose que:

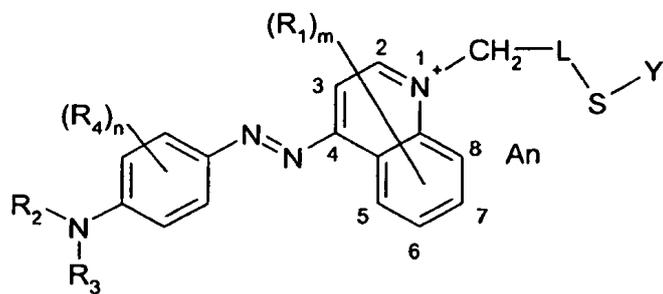
- 45 - si x es 1, entonces y es 1 y si x es 2 entonces y es cero;
- asegurándose la electroneutralidad de los compuestos de formulas (I) y (II) mediante uno o más contraiones aniónicos cosméticamente aceptables An, que pueden ser iguales o no.

2. Tinte de fórmula (I) o (II) de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que x e y son 1, e Y representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino.

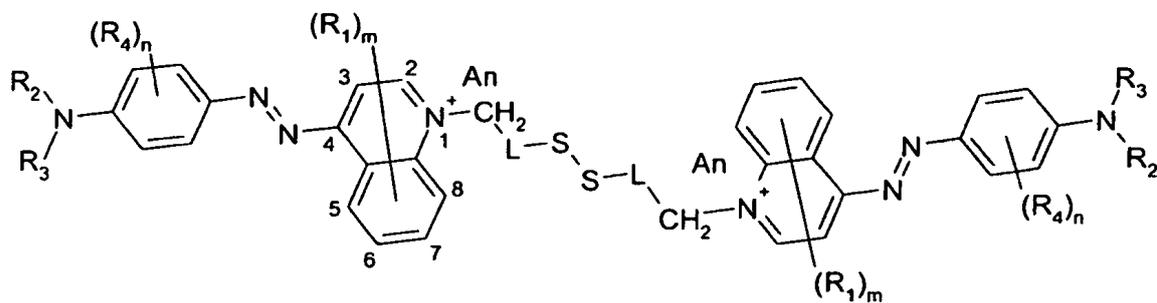
50 3. Tinte de fórmula (I) o (II) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que x e y son 1, e Y representa un grupo protector.

4. Tinte de disulfuro de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que x=2 e y=0.

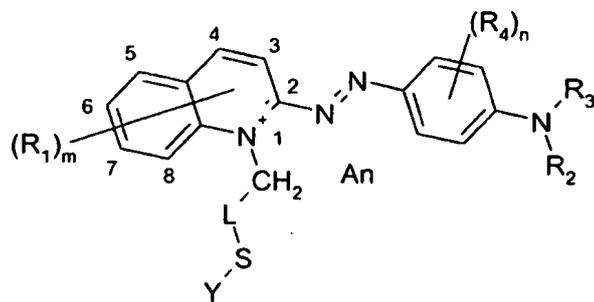
55 5. Tinte de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que pertenece a una cualquiera de las fórmulas (Ia) a (If) y (IIa), (IIb) a continuación:



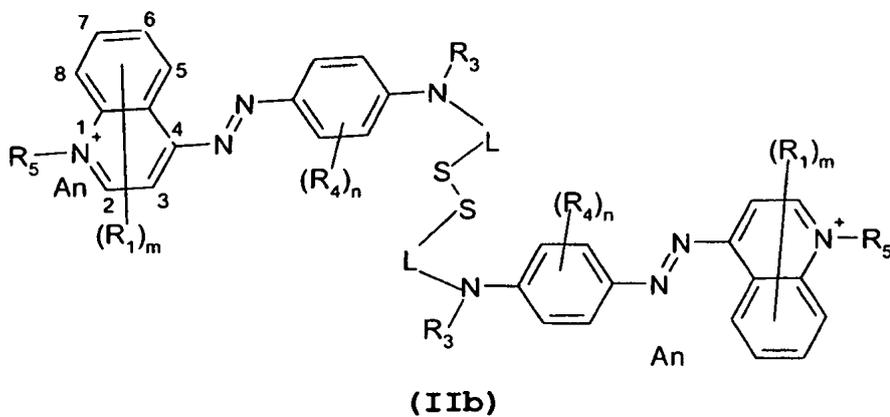
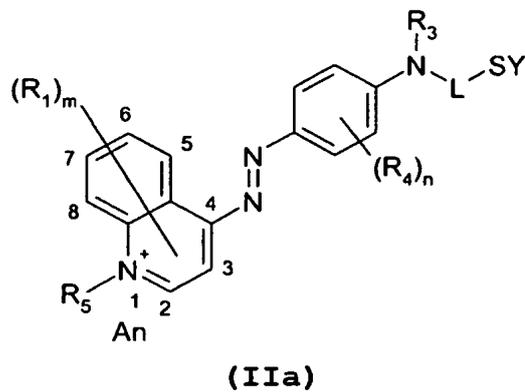
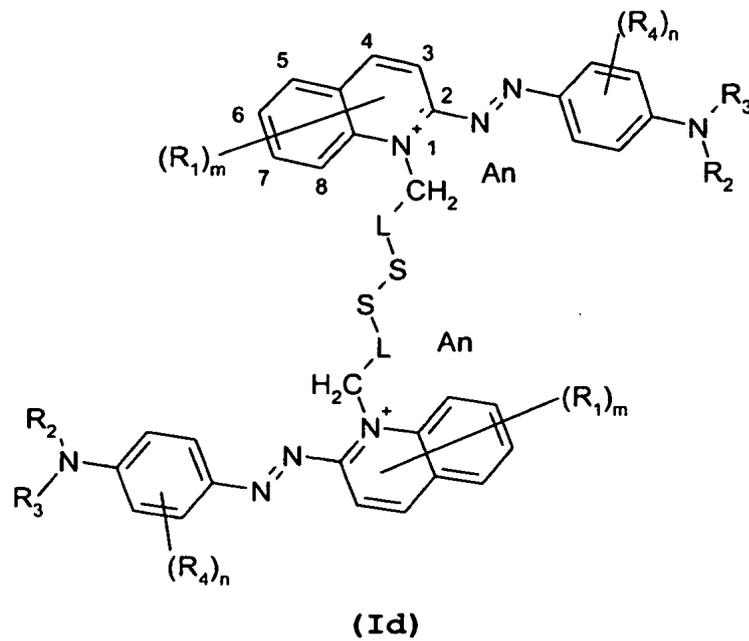
(Ia)

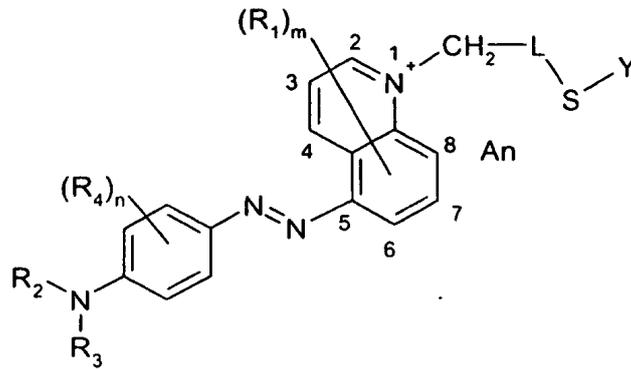


(Ib)

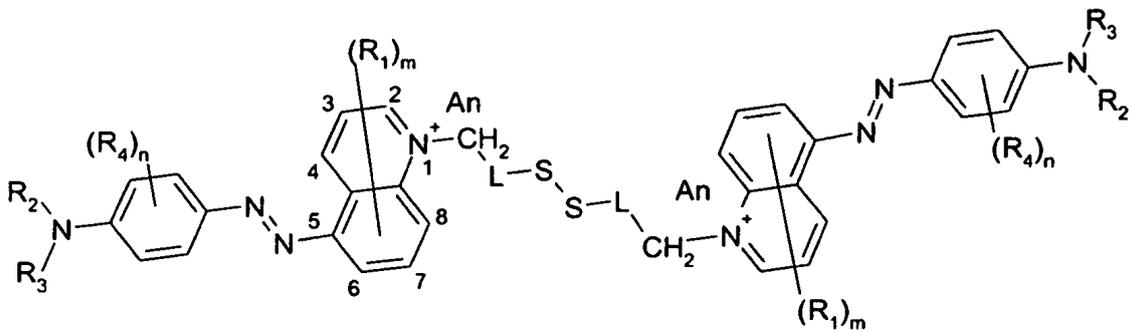


(Ic)





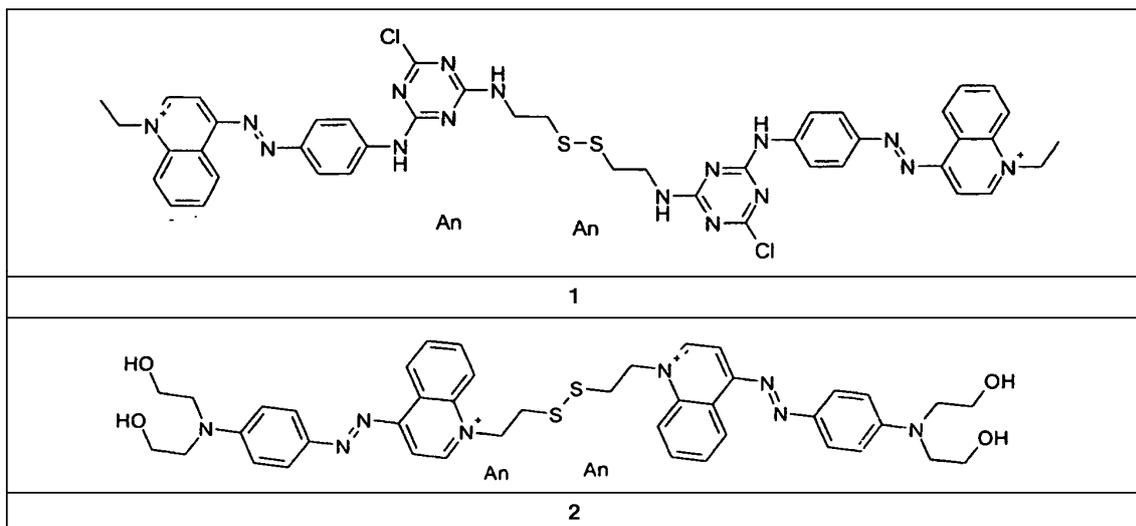
(Ie)



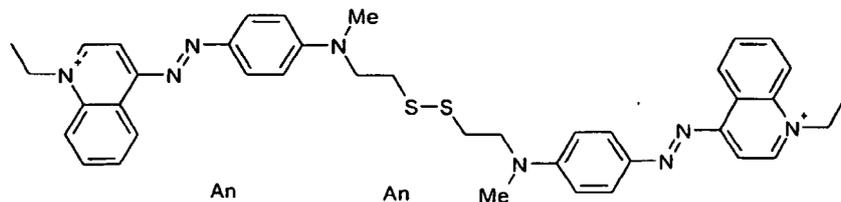
(If)

en dichas fórmulas, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, L, An, m y n son como se han definido en las reivindicaciones anteriores.

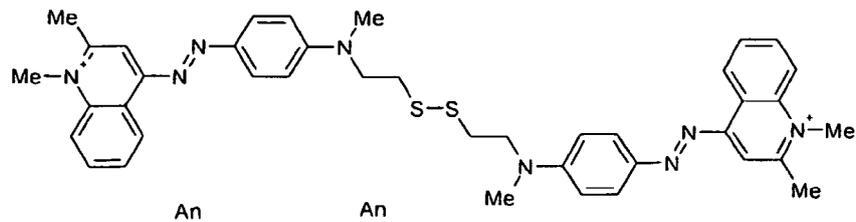
- 5 6. Tinte de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de estructura química (1) a (50) a continuación:



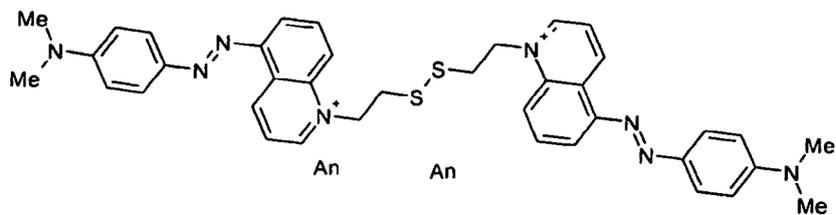
(continuación)



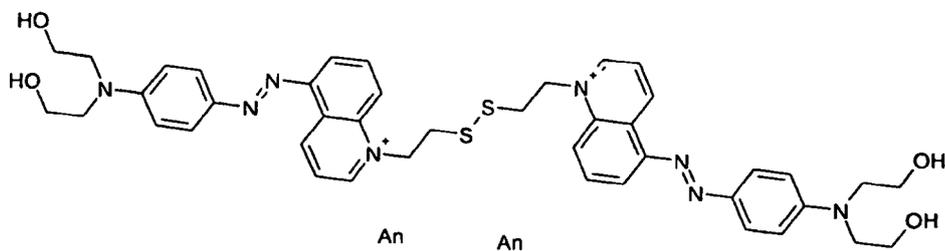
8



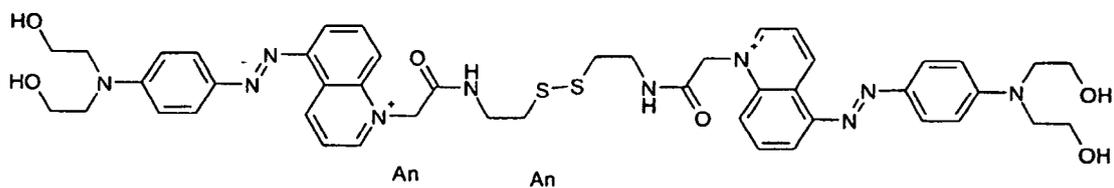
9



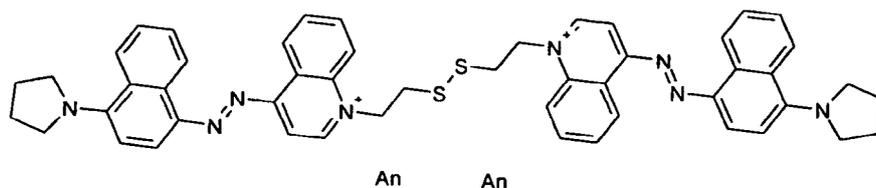
10



11

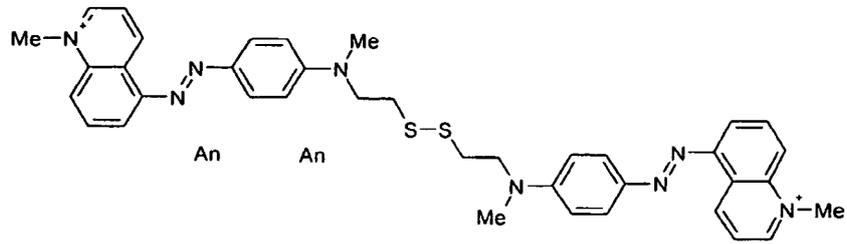


12

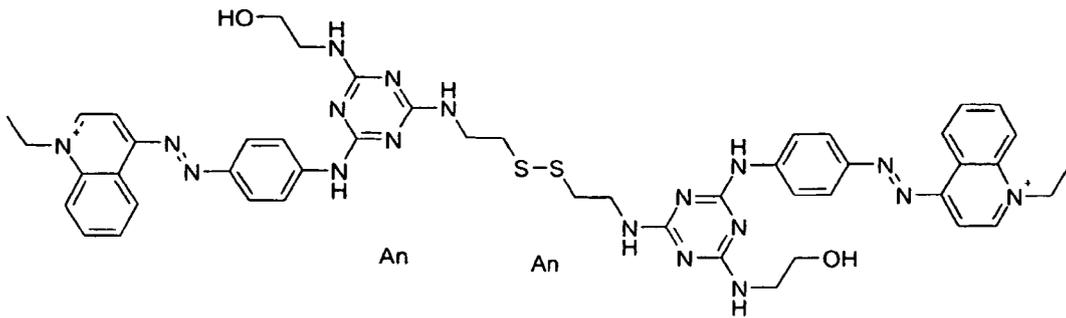


13

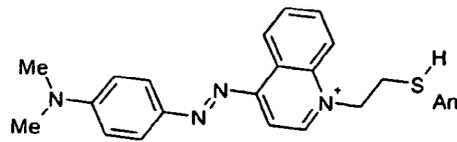
(continuación)



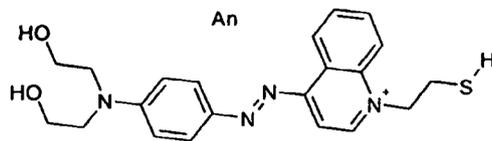
14



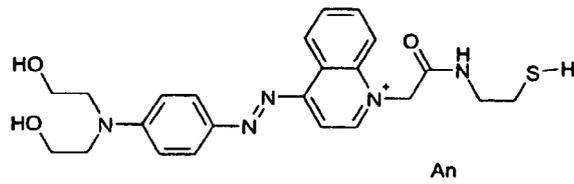
15



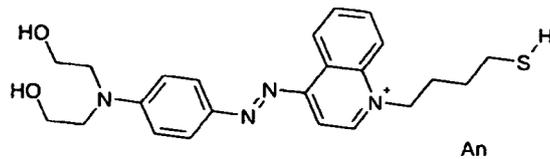
16



17

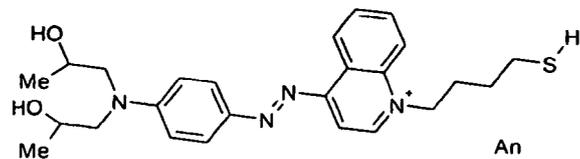


18

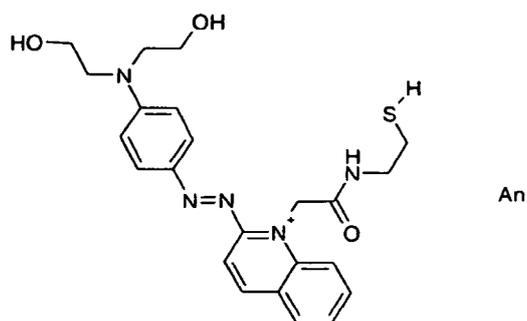


19

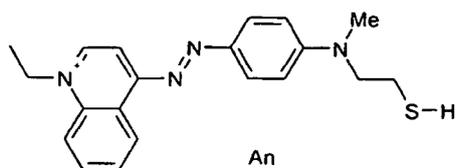
(continuación)



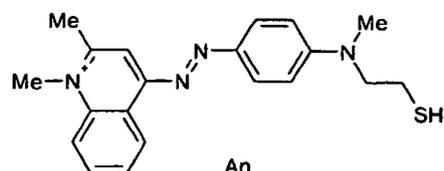
20



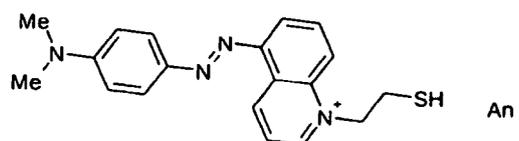
21



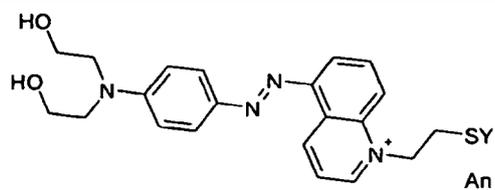
22



23

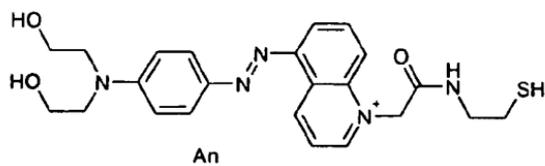


24

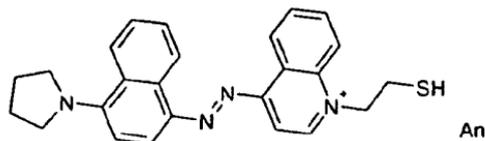


25

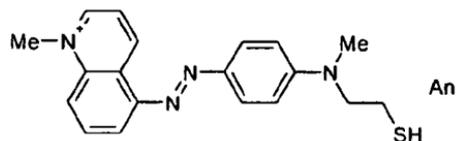
(continuación)



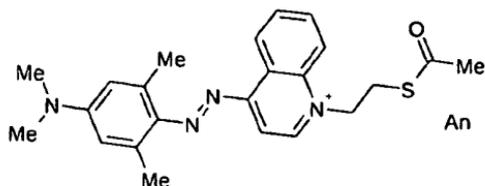
26



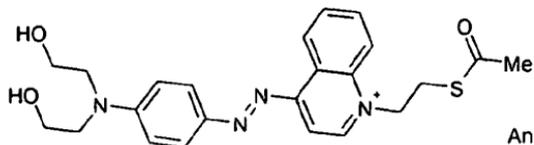
27



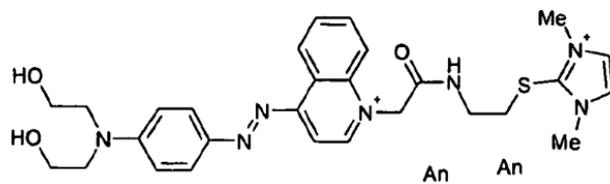
28



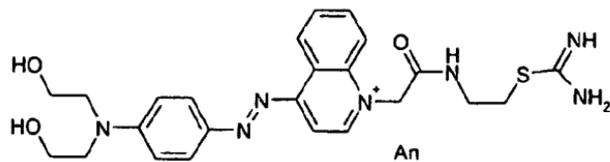
29



30

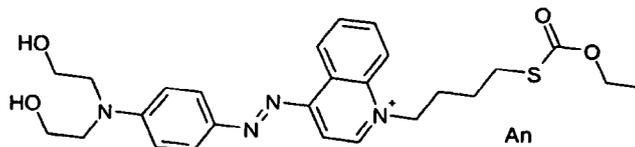


31

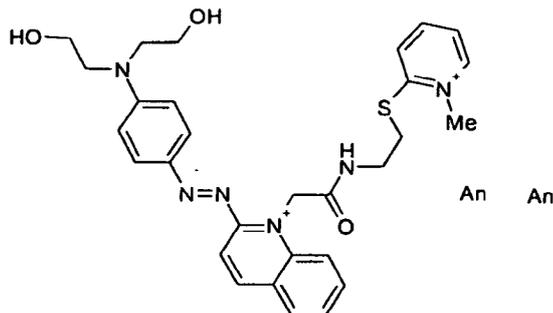


32

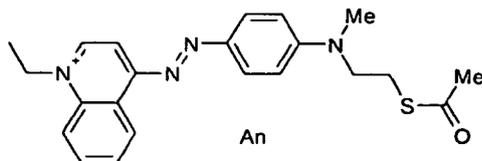
(continuación)



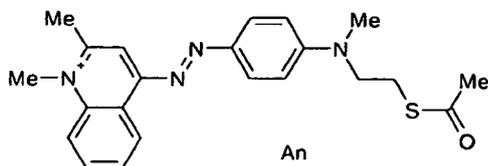
33



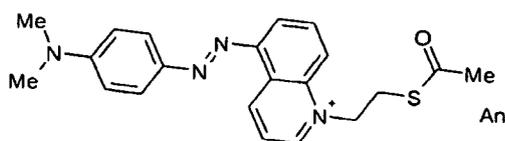
34



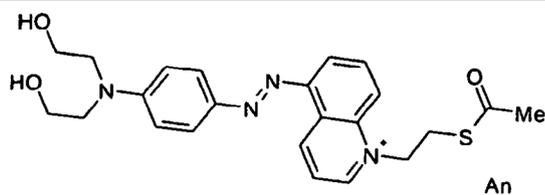
35



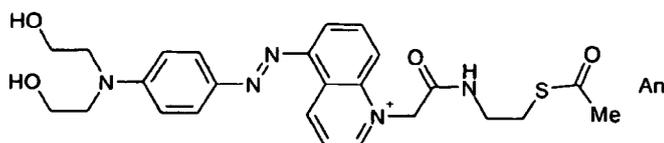
36



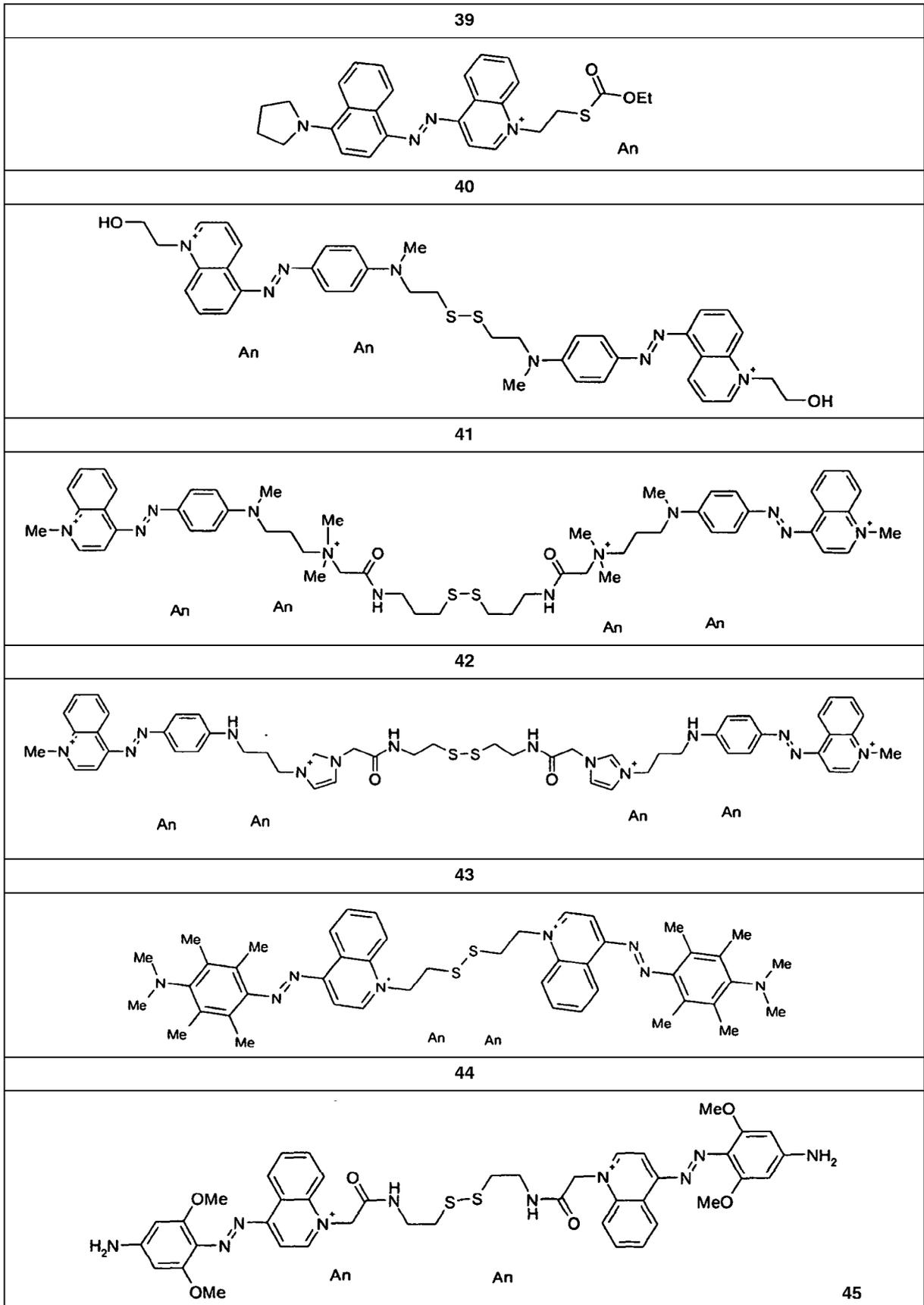
37



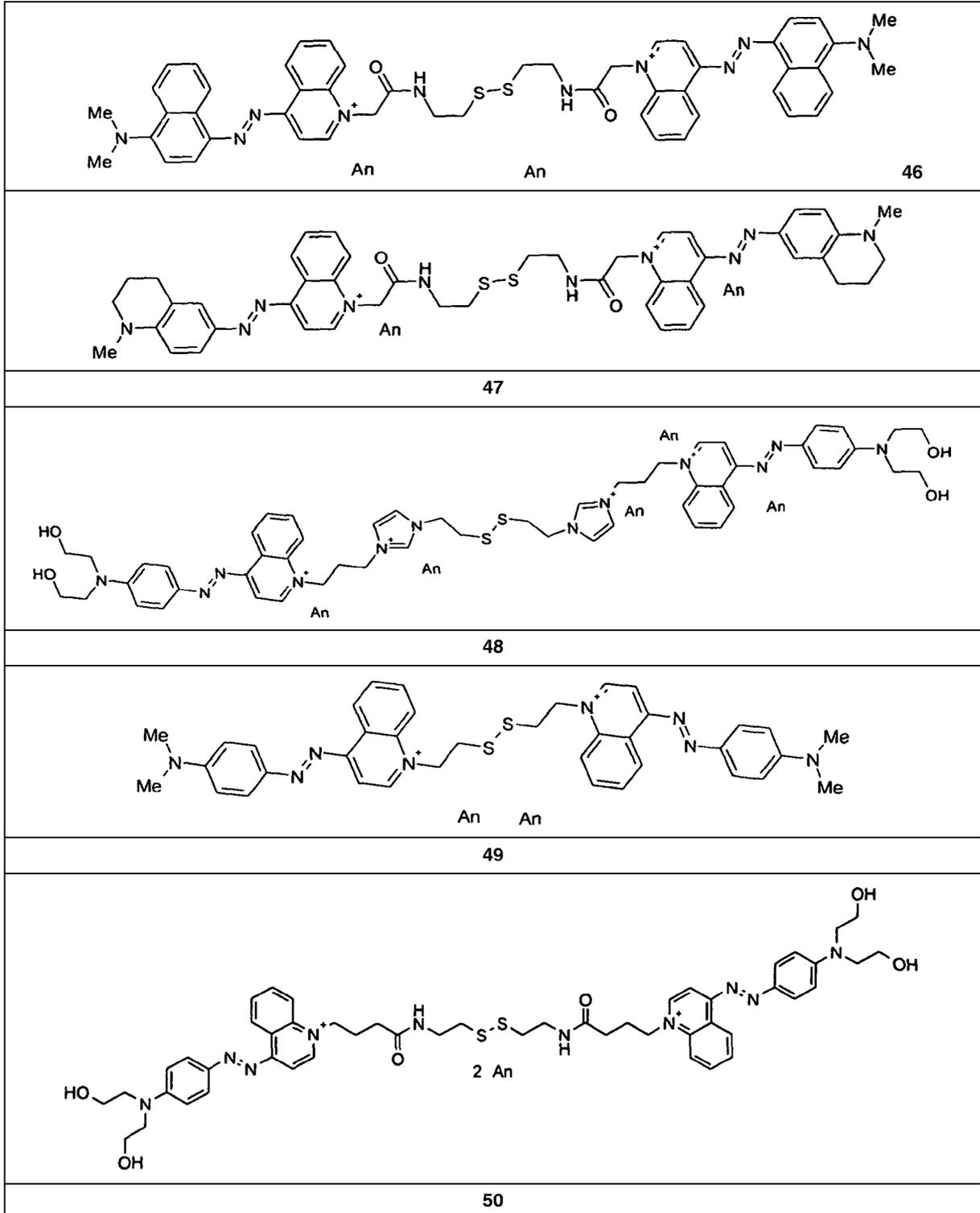
38



(continuación)



(continuación)



representando An, que pueden ser iguales o diferentes, un contraión.

5

7. Composición de tinte que comprende, en un medio cosmético adecuado, un tinte de fórmula (I) o (II) como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Composición de tinte de acuerdo con la reivindicación anterior, que comprende, en un medio cosmético adecuado:

10

- al menos un tinte de fórmula **(I)** o **(II)** como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
 - y al menos un agente reductor.
- 5 9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en la que el tinte de fórmula **(I)** o **(II)** está presente en una cantidad entre el 0,001% y el 50% en peso respecto al peso total de la composición.
- 10 10. Proceso para teñir materiales de queratina, en el que una composición de tinte adecuada, que comprende al menos un tinte de fórmula **(I)** o **(II)** de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, se aplica a los materiales.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el agente reductor se aplica antes o después de la aplicación del tinte de fórmula **(I)** o **(II)**, como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 6.
- 15 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en el que la composición comprende un agente oxidante.
- 20 13. Dispositivo multicompartimento en el que un primer compartimento contiene una composición de tinte, que comprende un tinte de fórmula **(I)** o **(II)** como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 6, y un segundo compartimento contiene un agente reductor.
14. Uso de los tintes de fórmula **(I)** o **(II)** como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 6, para teñir fibras de queratina.