(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 234 141**

(51) Int. Cl.[7]: **A61K 7/13**

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **98939694 .0**

(86) Fecha de presentación: **16.07.1998**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0966250**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.1999**

(54) Título: **Composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que comprende 2-cloro 6-metil 3-aminofenol, una base de oxidación y un copulador adicional y procedimiento de teñido.**

(30) Prioridad: **01.09.1997 FR 97 10856**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **16.06.2005**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **16.06.2005**

(73) Titular/es: **L'OREAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

(72) Inventor/es: **Audousset, Marie-Pascale**

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 234 141 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que comprende 2-cloro 6-metil 3-aminofenol, una base de oxidación y un copulador adicional y procedimiento de teñido.

La presente invención tiene por objeto una composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, que comprende 2-cloro 6-metil 3-aminofenol a título de copulador, en asociación con al menos una base de oxidación adecuadamente seleccionada y al menos un copulador adicional seleccionado entre las meta-fenilendiaminas adecuadamente seleccionadas. Así como el procedimiento de teñido que utiliza esta composición con un agente oxidante.

Es conocido teñir las fibras queratínicas y en particular los cabellos humanos con composiciones tintoriales que contienen precursores de colorantes de oxidación, en particular las orto o parafenilendiaminas, las orto o paraaminofenoles o también compuestos heterocíclicos tales como derivados de pirimidina, llamados generalmente bases de oxidación. Los precursores de colorantes de oxidación, o bases de oxidación, son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados con productos oxidantes, pueden dar lugar por un proceso de condensación oxidativa a compuestos coloreados y colorantes.

Se sabe igualmente que se pueden modificar las tonalidades obtenidas con las bases de oxidación asociándolas con copuladores o modificadores de coloración adecuadamente seleccionados, pudiendo estos últimos ser particularmente entre metadiaminas aromáticas, metaaminofenoles, metadifenoles y algunos compuestos heterocíclicos.

La variedad de las moléculas utilizadas a nivel de bases de oxidación y de copuladores, permite la obtención de una rica gama de colores.

La coloración llamada “permanente” obtenida gracias a estos colorantes de oxidación, debe por otro lado cumplir con un cierto número de exigencias. Así no debe tener inconvenientes en el plano toxicológico, debe permitir obtener tonalidades en la intensidad deseada y presentar un buen comportamiento frente a los agentes exteriores (luz, intemperies, lavado, ondulación permanente, transpiración, roces).

Los colorantes deben igualmente permitir cubrir los cabellos blancos, y ser por último lo menos selectivos posible, es decir permitir obtener diferencias de coloración lo más pequeñas posibles a todo lo largo de una misma fibra queratínica, que puede estar en efecto distintamente sensibilizada (es decir estropeada) entre su punta y su raíz.

Ya han sido propuestas, particularmente en la solicitud de patente alemana DE 3 016 008 composiciones para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que contienen a título de copulador el 2-cloro 6-metil-3-aminofenol o el 2-metil 5-cloro 3-aminofenol, en asociación con bases de oxidación clásicamente utilizadas para el teñido por oxidación, tales como por ejemplo algunas parafenilendiaminas o para-aminofenoles. Tales composiciones no son sin embargo completamente satisfactorias particularmente desde el punto de vista del comportamiento de las coloraciones obtenidas respecto a diversas agresiones que pueden experimentar los cabellos y en particular respecto a los champús y las deformaciones permanentes.

Ha sido igualmente propuesto, en las solicitudes de patente WO 96/15765 y WO 96/15766, composiciones para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que contienen la asociación específica del 2-cloro 6-metil 3-amino-fenol a título de copulador, de una base de oxidación particular como la 2-β-hidroxietil parafenilendiamina o el 2-aminometil 4-aminofenol y de un copulador tal como por ejemplo el 2-metil 5-aminofenol o la resorcina. Tales composiciones no son tampoco sin embargo completamente satisfactorias particularmente desde el punto de vista de la selectividad de las coloraciones obtenidas.

Ahora bien, la Firma solicitante acaba ahora de descubrir que es posible obtener nuevos tintes fuertes y particularmente resistentes a las diversas agresiones que pueden experimentar los cabellos, asociando el 2-cloro 6-metil 3-aminofenol, al menos una base de oxidación adecuadamente seleccionada y al menos un copulador seleccionado entre los meta-aminofenoles y las meta-fenilendiaminas adecuadamente seleccionadas.

Este descubrimiento constituye la base de la presente invención.

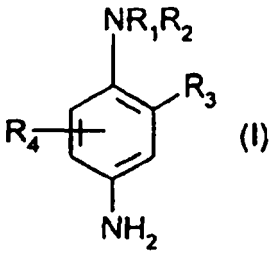
La invención tiene por consiguiente por primer objeto una composición según la reivindicación 1.

La composición según la invención puede además comprender al menos un copulador adicional seleccionado entre los meta-aminofenoles.

La composición de teñido por oxidación conforme a la invención permite obtener coloraciones fuertes con tonalidades variadas, poco selectivas y que presentan excelentes propiedades de resistencia a la vez con respecto a los agentes atmosféricos tales como la luz y las intemperies y con respecto a la transpiración y los diferentes tratamientos que pueden experimentar los cabellos (lavados con champú, deformaciones permanentes). Estas propiedades son particularmente notables particularmente en lo que respecta a la baja selectividad de las coloraciones obtenidas.

Entre las parafenilendiaminas que se pueden utilizar a título de base de oxidación en las composiciones tintoriales

conformes a la invención, se pueden particularmente citar los compuestos de fórmula (I) siguiente y sus sales de adición con un ácido:



(I)

en la cual:

- R_1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), alquilo de C_1-C_4 sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

- R_2 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4) o alquilo de C_1-C_4 sustituido por un grupo nitrogenado;

- R_3 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, bromo, yodo o flúor, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, hidroxialcoxi de C_1-C_4, acetilaminoalcoxi de C_1-C_4 mesilaminoalcoxi de C_1-C_4 o carbamoilaminoalcoxi de C_1-C_4,

- R_4 representa un átomo de hidrógeno, halógeno o un radical alquilo de C_1-C_4.

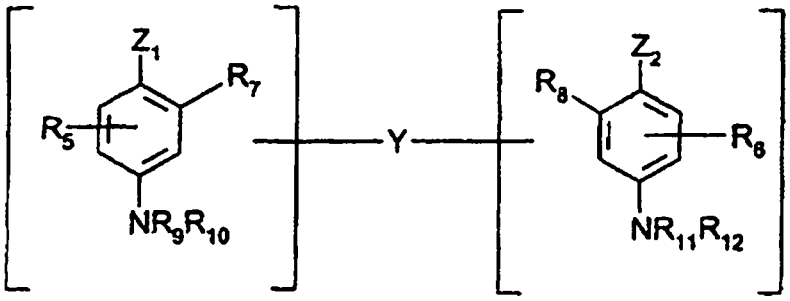
Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (I) indicada anteriormente, se pueden citar particularmente los radicales amino, monoalquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, trialquil(C_1-C_4)amino, monohidroxialquil(C_1-C_4)amino, imidazolinio y amonio.

Entre las parafenilendiaminas de fórmula (I) indicada anteriormente, se pueden más particularmente citar la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloro parafenilendiamina, la 2,3-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dietil parafenilendiamina, la 2,5-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dietil parafenilendiamina, la N,N-dipropil parafenilendiamina, la 4-amino N,N-dietil 3-metil anilina, la N,N-bis-(β-hidroxietil) parafenilendiamina, la 4-amino N,N-bis-(β-hidroxietil) 3-metil anilina, la 4-amino 3-cloro N,N-bis-(β-hidroxietil) anilina, la 2-β-hidroxietil parafenilendiamina, la 2-fluoro parafenilendiamina, la 2-isopropil parafenilendiamina, la N-(β-hidroxipropil) parafenilendiamina, la 2-hidroximetil parafenilendiamina, la N,N-dimetil 3-metil parafenilendiamina, la N,N-(etil, β-hidroxietil) parafenilendiamina, la N-(β,γ-dihidroxipropil) parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil) parafenilendiamina, la N-fenil parafenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi parafenilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi parafenilendiamina, la N-(β-metoxietil)amino parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas de fórmula (I) indicada anteriormente, se prefieren muy particularmente la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-isopropil parafenilendiamina, la 2-β-hidroxietil parafenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi parafenilendiamina, la 2,6-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dietil parafenilendiamina, la 2,3-dimetil parafenilendiamina, la N,N-bis-(β-hidroxietil) parafenilendiamina, la 2-cloro parafenilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Según la invención, se entiende por bases dobles, los compuestos que comprenden al menos dos núcleos aromáticos sobre los cuales son llevados grupos amino y/o hidroxilo.

Entre las bases dobles que se pueden utilizar a título de bases de oxidación en las composiciones tintoriales conformes a la invención, se pueden particularmente citar los compuestos que responden a la fórmula (II) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



(II)

en la cual:

- Z_1 y Z_2, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o $-NH_2$ que puede ser sustituido por un radical alquilo de C_1-C_4 o por un brazo de enlace Y;

- el brazo de enlace Y representa una cadena alquileno que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede ser interrumpida o terminada por uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos tales como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, y eventualmente sustituida por uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi de C_1-C_6;

- R_5 y R_6 representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, aminoalquilo de C_1-C_4 o un brazo de enlace Y;

- R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12}, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de enlace Y o un radical alquilo de C_1-C_4;

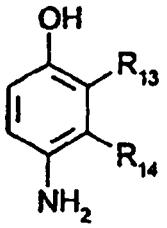
entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) solo comprenden un brazo de enlace Y por molécula.

Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (II) indicada anteriormente, se pueden citar particularmente los radicales amino, monoalquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, trialquil(C_1-C_4)amino, monohidroxialquil(C_1-C_4)amino, imidazolio y amonio.

Entre las bases dobles de fórmulas (II) indicada anteriormente, se pueden más particularmente citar el N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) etilendiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(4-metil-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(etil) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-metilfenil) etilendiamina, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

Entre estas bases dobles de fórmula (II) el N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano o una de sus sales de adición con un ácido son particularmente preferidos.

Entre los para-aminofenoles que se puede utilizar a título de bases de oxidación en las composiciones tintoriales conformes a la invención, se pueden particularmente citar los compuestos que responden a la fórmula (III) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



(III)

en la cual:

- R_{13} representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), aminoalquilo de C_1-C_4 o hidroxialquil(C_1-C_4)aminoalquilo de C_1-C_4,

- R_{14} representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, aminoalquilo de C_1-C_4, cianoalquilo de C_1-C_4 o alcoxi(C_1-C_4)alquilo (C_1-C_4),

entendiéndose que al menos uno de los radicales R_{13} o R_{14} representa un átomo de hidrógeno.

Entre los para-aminofenoles de fórmula (III) indicada anteriormente, se pueden más particularmente citar el para-aminofenol, el 4-amino 3-metil fenol, el 4-amino 3-fluoro fenol, el 4-amino 3-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metil fenol, el 4-amino 2-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metoximetil fenol, el 4-amino 2-aminometil fenol, el 4-amino 2-(β-hidroxietil aminometil)fenol, el 4-amino 2-fluoro fenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los ortoaminofenoles que se pueden utilizar a título de bases de oxidación en las composiciones tintoriales conformes a la invención, se pueden más particularmente citar el 2-amino fenol, el 2-amino 5-metil fenol, el 2-amino 6-metil fenol, el 5-acetamido 2-amino fenol, y sus sales de adición con un ácido.

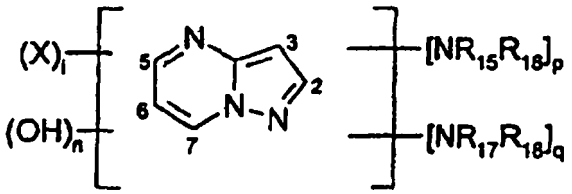
Entre las bases heterocíclicas que se pueden utilizar a título de bases de oxidación en las composiciones tintoriales conformes a la invención, se pueden más particularmente citar los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos, los derivados pirazolo-pirimidínicos, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados piridínicos, se pueden más particularmente citar los compuestos descritos por ejemplo en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, como la 2,5-diamino piridina, la 2-(4-metoxifenil)amino 3-amino piridina, la 2,3-diamino 6-metoxi piridina, la 2-(β-metoxietil)amino 3-amino 6-metoxi piridina, la 3,4-diamino piridina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden más particularmente citar los compuestos descritos por ejemplo en las patentes alemana DE 2.359.399 o japonesa JP 88-169 571 y JP 91-333 495 o solicitudes de patente WO 96/15765, como la 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi 4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-dihidroxi 5,6-diaminopirimidina, la 2,5,6-triaminopirimidina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden más particularmente citar los compuestos descritos en las patentes DE 3 843 892, DE 4 133 957 y solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988 como el 4,5-diamino 1-metil pirazol, el 3,4-diamino pirazol, el 4,5-diamino 1-(4'-clorobencil) pirazol, el 4,5-diamino 1,3-dimetil pirazol, el 4,5-diamino 3-metil 1-fenil pirazol, el 4,5-diamino 1-metil 3-fenil pirazol, el 4-amino 1,3-dimetil 5-hidrazino pirazol, el 1-bencil 4,5-diamino 3-metil pirazol, el 4,5-diamino 3-terc-butil 1-metil pirazol, el 4,5-diamino 1-terc-butil 3-metil pirazol, el 4,5-diamino 1-(β-hidroxietil) 3-metil pirazol, el 4,5-diamino 1-etil 3-metil pirazol, el 4,5-diamino 1-etil 3-(4'-metoxifenil) pirazol, el 4,5-diamino 1-etil 3-hidroximetil pirazol, el 4,5-diamino 3-hidroximetil 1-metil pirazol, el 4,5-diamino 3-hidroximetil 1-isopropil pirazol, el 4,5-diamino 3-metil 1-isopropil pirazol, el 4-amino 5-(2'-aminoetil)amino 1,3-dimetil pirazol, el 3,4,5-triamino pirazol, el 1-metil 3,4,5-triamino pirazol, el 3,5-diamino, 1-metil 4-metilamino pirazol, el 3,5-diamino 4-(β-hidroxietil)amino 1-metil pirazol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados pirazolo-pirimidínicos, se pueden más particularmente citar las pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas de fórmula (IV) siguiente, sus sales de adición con un ácido o con una base y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico:



(IV)

en la cual:

- R_{15}, R_{16}, R_{17} y R_{18}, idénticos o diferentes designan, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, un radical arilo, un radical hidroxialquilo de C_1-C_4, un radical polihidroxialquilo de C_2-C_4, un radical (C_1-C_4) alcoxi alquilo de C_1-C_4, un radical aminoalquilo de C_1-C_4 (pudiendo la amina ser protegida por un radical acetilo, ureido o sulfonilo), un radical (C_1-C_4)alquilamino alquilo de C_1-C_4, un radical di-[(C_1-C_4)alquil] amino alquilo de C_1-C_4 (pudiendo los radicales dialquilo formar un ciclo carbonado o un heterociclo de 5 ó 6 eslabones), un radical hidroxi (C_1-C_4)alquil- o di-[hidroxi(C_1-C_4)alquil]-amino alquilo de C_1-C_4;

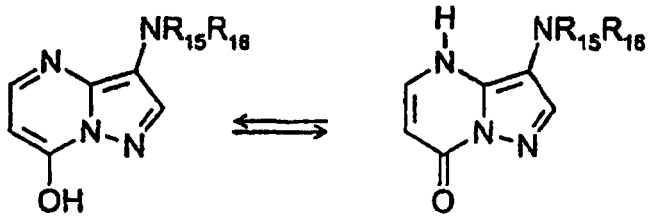
- los radicales X designan, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, un radical arilo, un radical hidroxialquilo de C_1-C_4, un radical polihidroxialquilo de C_2-C_4, un radical amino alquilo de C_1-C_4, un radical (C_1-C_4)alquil amino alquilo de C_1-C_4, un radical di-[(C_1-C_4)alquil]amino alquilo de C_1-C_4 (pudiendo los dialquilos formar un ciclo carbonado o un heterociclo de 5 ó 6 eslabones), un radical hidroxi(C_1-C_4)alquil o di-[hidroxi(C_1-C_4)alquil]amino alquilo de C_1-C_4, un radical amino, un radical (C_1-C_4)alquil- o di-[(C_1-C_4)alquil]amino; un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico;

- i equivale a 0, 1, 2 ó 3;
- p equivale a 0 ó 1;
- q equivale a 0 ó 1;
- n equivale a 0 ó 1;

con la condición de que:

- la suma de p + q sea diferente de 0;
- cuando p + q es igual a 2, entonces n equivale a 0 y los grupos $NR_{15}R_{16}$ y $NR_{17}R_{18}$ ocupan las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7);
- cuando p + q es igual a 1 entonces n equivale a 1 y el grupo $NR_{15}R_{16}$ (o $NR_{17}R_{18}$) y el grupo OH ocupan las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7).

Cuando las pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas de fórmula (IV) indicada anteriormente son tales que las mismas comprenden un grupo hidroxilo sobre una de las posiciones 2, 5 ó 7 en α de un átomo de nitrógeno, existe un equilibrio tautomérico representado por ejemplo por el esquema siguiente:



Entre las pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas de fórmula (IV) indicada anteriormente se pueden particularmente citar:

- la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina;
- la 2,5-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina;
- la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina;
- la 2,7-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina;
- el 3-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ol
- el 3-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-5-ol
- el 2-(3-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol
- el 2-(7-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol
- el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol
- el 2-[(7-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol
- la 5,6-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina;
- la 2,6-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina;
- la 2, 5, N7, N7-tetrametil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina;

y sus sales de adición y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Las pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas de fórmula (IV) indicada anteriormente pueden prepararse por ciclación a partir de un aminopirazol según las síntesis descritas en las referencias siguientes:

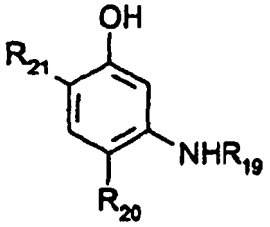
- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY

- R. **Vishdu**, H. **Navedul**, *Indian J. Chem.*, 34b (6), 514, 1995.
- N.S. **Ibrahim**, K.U. **Sadek**, F.A. **Abdel-Al**, *Arch. Pharm.*, 320, 240, 1987.
- R.H. **Springer**, M.B. **Scholten**, D.E. **O'Brien**, T. **Novinson**, J.P. **Miller**, R.K. **Robins**, *J. Med. Chem.*, 25, 235, 1982.
- T. **Novinson**, R.K. **Robins**, T.R. **Matthews**, *J. Med. Chem.*, 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Las pirazolo-[1,5-a]-pirimidinas de fórmula (IV) indicada anteriormente pueden igualmente prepararse por ciclación a partir de hidracina según las síntesis descritas en las referencias siguientes:

- A. **McKillop** y R.J. **Kobilecki**, *Heterocycles*, 6(9), 1355, 1977.
- E. **Alcade**, J. **De Mendoza**, J.M. **Marcia-Marquina**, C. **Almera**, J. **Elguero**, *J. Heterocyclic Chem.*, 11 (3), 423, 1974.
- K. **Saito**, I. **Hori**, M. **Higarashi**, H. **Midorikawa**, *Bull. Chem. Soc*. Japón, 47(2), 476, 1974.

Entre los meta-aminofenoles que pueden utilizarse a título de copulador adicional en las composiciones tintoriales conformes a la invención se pueden más particularmente citar los compuestos de fórmula (V) siguiente; y sus sales de adición con un ácido:



(V)

en la cual:

- R_{19} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4 o polihidroxialquilo de C_2-C_4,
- R_{20} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, alcoxi de C_1-C_4 o un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro, el bromo o el flúor,
- R_{21} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, alcoxi de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, monohidroxialcoxi de C_1-C_4 o polihidroxialcoxi de C_2-C_4.

Entre los meta-aminofenoles de fórmula (V) indicada anteriormente, se pueden más particularmente citar el meta-aminofenol, el 5-amino 2-metoxi fenol, el 5-amino 2-(β-hidroxietiloxi) fenol, el 5-amino 2-metil fenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino 2-metil fenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino 4-metoxi 2-metil fenol, el 5-amino 4-metoxi 2-metil fenol, el 5-amino 4-cloro 2-metil fenol, el 5-amino 2,4-dimetoxi fenol, el 5-(γ-hidroxipropilamino) 2-metil fenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las meta-fenilendiaminas de fórmula (VI) indicada anteriormente, se pueden más particularmente citar la metafenilendiamina, el 3,5-diamino 1-etil 2-metoxibenceno, el 3,5-diamino 2-metoxi 1-metil benceno, el 2,4-diamino 1-etoxibenceno, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, el bis-(2,4-diaminofenoxi)metano, el 1-(β-aminoetiloxi) 2,4-diamino benceno, el 2-amino 1-(β-hidroxietiloxi) 4-metilamino benceno, el 2,4-diamino 1-etoxi 5-metil benceno, el 2,4-diamino 5-(β-hidroxietiloxi) 1-metilbenceno, el 2,4-diamino 1-(β,γ-dihidroxipropiloxi) benceno, el 2,4-diamino 1-(β-hidroxietiloxi)benceno, el 2-amino 4-N-(β-hidroxietil) amino 1-metoxi benceno, y sus sales de adición con un ácido.

El 2-cloro 6-metil 3-aminofenol y/o la o sus sales de adición con un ácido, representan de preferencia de 0,0001 a 5% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintorial, y aún más preferentemente de un 0,005 a un 3% en peso aproximadamente de este peso.

La o las bases de oxidación conformes a la invención representan de preferencia de 0,0005 a 12% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintorial, y aún más preferentemente de un 0,005% a un 6% en peso aproximadamente de este peso.

El o los copuladores adicionales conformes a la invención representan de preferencia de un 0,0001 a un 5% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintorial, y aún más preferentemente de un 0,005 a un 3% en peso aproximadamente de este peso.

Las composiciones tintoriales conformes a la invención pueden contener además uno o varios colorantes directos particularmente para modificar las tonalidades o enriquecerlas con reflejos.

De una manera general, las sales de adición con un ácido utilizables en el marco de las composiciones tintoriales de la invención (bases de oxidación y copuladores) son particularmente elegidos entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos y los tartratos, los lactatos y los acetatos.

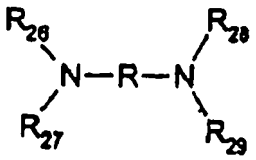
El medio apropiado para el teñido (o soporte) está generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico para solubilizar los compuestos que no fuesen lo suficientemente solubles en agua. Los disolventes orgánicos preferidos son los alcanoles inferiores de C_1-C_4, tales como el etanol y el isopropanol; el glicerol; los glicoles y éteres de glicoles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monoetiléter y el monometiléter del dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol y sus mezclas.

Los disolventes pueden estar presentes en unas proporciones de preferencia comprendidas entre un 1 y un 40% en peso aproximadamente con relación al peso total de la composición tintorial, y aún más preferentemente entre un 5 y un 30% en peso aproximadamente.

El pH de la composición tintorial conforme a la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente y aún más preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes acidulantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en el teñido de las fibras queratínicas.

Entre los agentes acidulantes se pueden citar, a título de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, los ácidos carboxílicos como el ácido tártrico, el ácido cítrico, el ácido láctico, los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, a título de ejemplo, el amoniaco, los carbonatos alcalinos, las alcanolaminas tales como las mono-, di- y trietanolaminas así como sus derivados, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de fórmula (VII) siguiente:



(VII)

en la cual R es un resto propileno eventualmente sustituido por un grupo hidróxilo o un radical alquilo de C_1-C_4; R_{26}, R_{27}, R_{28} y R_{29}, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 o hidroxialquilo de C_1-C_4.

La composición tintorial según la invención puede igualmente incluir diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido de los cabellos, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwiteriónicos o sus mezclas, agentes espesantes minerales u orgánicos, agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento tales como por ejemplo siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes filmógenos, ceramidas, agentes conservantes, agentes opacificantes.

Bien entendido, el experto en la materia tratará de elegir este o estos eventuales compuestos complementarios de forma tal que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsicamente con la composición tintorial conforme a la invención no sean, o sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

La composición tintorial según la invención puede presentarse en formas diversas, tales como en forma de líquidos, cremas, geles, o bajo cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y particularmente de los cabellos humanos.

La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de teñido de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos utilizando la composición tintorial tal como la definida anteriormente.

Según este procedimiento, se aplica sobre las fibras la composición tintorial tal como la definida anteriormente, revelándose el color a un pH ácido, neutro o alcalino con la ayuda de un agente oxidante que se añade justo en el momento de la utilización de la composición tintorial o que está presente en una composición oxidante aplicada simultánea o secuencialmente de forma separada.

Según una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de teñido según la invención, se mezcla, en el momento del empleo, la composición tintorial descrita anteriormente con una composición oxidante que contiene, en un medio apropiado para el teñido, al menos un agente oxidante presente en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración. La mezcla obtenida se aplica seguidamente sobre las fibras queratínicas y se deja reposar durante 3 a 50 minutos aproximadamente, de preferencia de 5 a 30 minutos aproximadamente, tras lo cual se aclara, se lava con champú, se aclara de nuevo y se seca.

El agente oxidante presente en la composición oxidante tal como la definida anteriormente puede ser elegido entre los agentes oxidantes clásicamente utilizados para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, y entre los cuales se pueden citar el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y persulfatos, los perácidos. El peróxido de hidrógeno es particularmente preferido.

El pH de la composición oxidante que incluye el agente oxidante tal como se ha definido anteriormente es tal que después de la mezcla con la composición tintorial, el pH de la composición resultante aplicada sobre las fibras queratínicas varía de preferencia entre 3 y 12 aproximadamente y aún más preferentemente entre 5 y 11. Se ajusta al valor deseado por medio de agentes acidulantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en el teñido de las fibras queratínicas y tales como se han definido anteriormente.

La composición oxidante tal como la definida anteriormente puede igualmente incluir diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido de los cabellos y tales como se han definido anteriormente.

La composición que finalmente se aplica sobre las fibras queratínicas puede presentarse en formas diversas, tales como en forma de líquidos, cremas, geles, o bajo cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y particularmente de los cabellos humanos.

Otro objeto de la invención es un dispositivo de varios compartimientos o “kit” de teñido o cualquier otro sistema de acondicionamiento de varios compartimientos de los cuales un primer compartimiento incluye la composición tintorial tal como la definida anteriormente y un segundo compartimiento incluye la composición oxidante tal como la definida anteriormente. Estos dispositivos pueden estar equipados de un medio que permite proporcionar sobre los cabellos la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-2 586 913 a nombre de la Firma solicitante.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar la invención.

Ejemplos 1 y 2 de teñido

Se prepararon las composiciones tintoriales, conformes a la invención, siguientes (contenidos en gramos):

(Tabla pasa a página siguiente)

EJEMPLO	1	2
2-cloro 6-metil 3-aminofenol (copulador)	0,235	0,235
Diclorhidrato de pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina (base de oxidación)	0,666	-
Diclorhidrato de 4,5-diamino 1-etil 3-metil pirazolo (base de oxidación)	-	0,639
Diclorhidrato de 2,4-diamino fenoxietanol (copulador)	0,361	-
Tetraclorhidrato, dihidrato de 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano (copulador)	-	0,352
Soporte de teñido común nº 1	-	(***)
Soporte de teñido común nº 2	(***)	-
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g	100 g

(***) soporte de teñido común nº 1:

- Etanol de 96° 18 g
- Metabisulfito de sodio en solución acuosa al 35% 0,68 g
- Sal pentasódica del ácido dietilentriaminopentacético 1,1 g
- Amoniaco al 20% de NH_3 10 g

(***) soporte de teñido común nº 2:

- Etanol de 96° 18 g
- Metabisulfito de sodio en solución acuosa al 35% 0,68 g
- Sal pentasódica del ácido dietilentriaminopentacético 1,1 g
- Tampón K_2HPO_4/KH_2PO_4 (1,5M / 1M) 10 g

En el momento del empleo, se mezcló cada composición tintorial indicada anteriormente con una cantidad igual en peso de una composición oxidante constituida por una solución de agua oxigenada en 20 volúmenes (6% en peso).

Cada composición resultante se aplicó durante 30 minutos sobre mechas de cabellos grises naturales con el 90% de blancos. Las mezclas de cabellos fueron seguidamente aclaradas, lavadas con un champú standard y luego secadas.

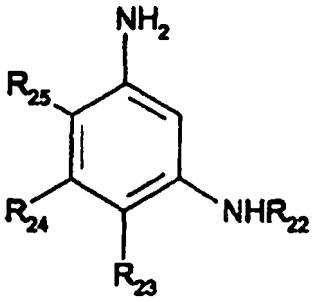
Las tonalidades obtenidas figuran en la tabla dada a continuación:

EJEMPLO	pH del TINTE	TONALIDAD OBTENIDA
1	6,8 ± 0,2	Caoba rojizo
2	10 ± 0,2	Violeta púrpura

REIVINDICACIONES

1. Composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, **caracterizada** por el hecho de que comprende, en un medio apropiado para el teñido:

- 2-cloro 6-metil 3-aminofenol y/o al menos una de sus sales de adición con un ácido, a título de primer copulador;
- al menos una base de oxidación seleccionada entre las parafenilendiaminas, las bases dobles, los para-aminofenoles, los orto aminofenoles y las bases de oxidación heterocíclicas;
- y al menos un copulador adicional seleccionado entre las meta-fenilendiaminas seleccionadas entre los compuestos de fórmula (VI) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



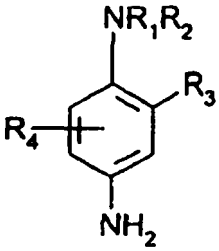
(VI)

en la cual:

- R_{22} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4 o polihidroxialquilo de C_2-C_4;
- R_{23} y R_{24}, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialcoxi de C_1-C_4 o polihidroxialcoxi de C_2-C_4;
- R_{25} representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi de C_1-C_4, aminoalcoxi de C_1-C_4, monohidroxialcoxi de C_1-C_4, polihidroxialcoxi de C_2-C_4 o un radical 2,4-diaminofenoxialcoxi,

entendiéndose que la indicada composición no incluye simultáneamente la 2-β-hidroxietil parafenilendiamina y el 2-metil 5-aminofenol.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** por el hecho de que las parafenilendiaminas son elegidas entre los compuestos de fórmula (I) siguiente y sus sales de adición con un ácido:



(I)

en la cual:

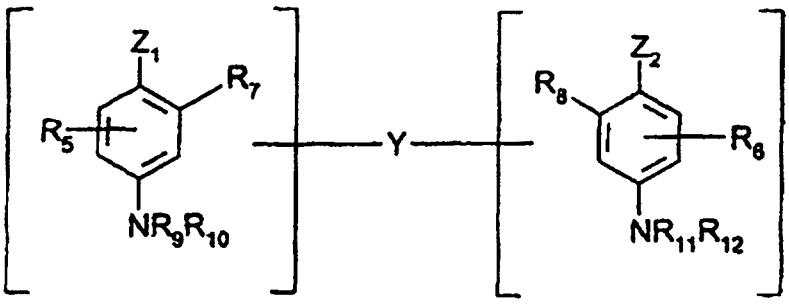
- R_1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), alquilo de C_1-C_4 sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;
- R_2 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4) o alquilo de C_1-C_4 sustituido por un grupo nitrogenado;
- R_3 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, bromo, yodo o

flúor, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, hidroxialcoxi de C_1-C_4, acetilaminoalcoxi de C_1-C_4 mesilaminoalcoxi de C_1-C_4 o carbamoilaminoalcoxi de C_1-C_4,

- R_4 representa un átomo de hidrógeno, halógeno o un radical alquilo de C_1-C_4.

3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** por el hecho de que las parafenilendiaminas de fórmula (I) se seleccionan entre la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloro parafenilendiamina, la 2,3-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dietil parafenilendiamina, la 2,5-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dietil parafenilendiamina, la N,N-dipropil parafenilendiamina, la 4-amino N,N-dietil 3-metil anilina, la N,N-bis-(β-hidroxietil) parafenilendiamina, la 4-amino N,N-bis-(β-hidroxietil) 3-metil anilina, la 4-amino 3-cloro N,N-bis-(β-hidroxietil) anilina, la 2-β-hidroxietil parafenilendiamina, la 2-fluoro parafenilendiamina, la 2-isopropil parafenilendiamina, la N-(β-hidroxipropil) parafenilendiamina, la 2-hidroximetil parafenilendiamina, la N,N-dimetil 3-metil parafenilendiamina, la N,N-(etil, β-hidroxietil) parafenilendiamina, la N-(β,γ-dihidroxipropil) parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil) parafenilendiamina, la N-fenil parafenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi parafenilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi parafenilendiamina, la N-(β-metoxietil)amino parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que las bases dobles son elegidas entre los compuestos que responden a la fórmula (II) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



(II)

en la cual:

- Z_1 y Z_2, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o $-NH_2$ que puede ser sustituido por un radical alquilo de C_1-C_4 o por un brazo de enlace Y;

- el brazo de enlace Y representa una cadena alquileno que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede ser interrumpida o terminada por uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos tales como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, y eventualmente sustituida por uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi de C_1-C_6;

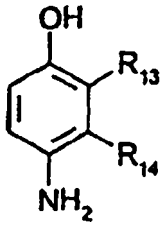
- R_5 y R_6 representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, aminoalquilo de C_1-C_4 o un brazo de enlace Y;

- R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12}, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de enlace Y o un radical alquilo de C_1-C_4;

entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) solo comprenden un brazo de enlace Y por molécula.

5. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** por el hecho de que las bases dobles de fórmulas (II) son elegidas entre el N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) etilendiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(4-metil-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(etil) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-metilfenil) etilendiamina, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

6. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** por el hecho de que los paraaminofenoles son elegidos entre los compuestos que responden a la fórmula (III) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



(III)

en la cual:

- R_{13} representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), aminoalquilo de C_1-C_4 o hidroxialquil(C_1-C_4)aminoalquilo de C_1-C_4,

- R_{14} representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, aminoalquilo de C_1-C_4, cianoalquilo de C_1-C_4 o alcoxi(C_1-C_4)alquilo (C_1-C_4),

entendiéndose que al menos uno de los radicales R_{13} o R_{14} representa un átomo de hidrógeno.

7. Composiciones según la reivindicación 6, **caracterizadas** por el hecho de que los para-aminofenoles son elegidos entre el para-aminofenol, el 4-amino 3-metil fenol, el 4-amino 3-fluoro fenol, el 4-amino 3-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metil fenol, el 4-amino 2-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metoximetil fenol, el 4-amino 2-aminometil fenol, el 4-amino 2-(β-hidroxietil aminometil)fenol, el 4-amino 2-fluoro fenol, y sus sales de adición con un ácido.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que los ortoaminofenoles son elegidos entre el 2-amino fenol, el 2-amino 5-metil fenol, el 2-amino 6-metil fenol, el 5-acetamido 2-amino fenol, y sus sales de adición con un ácido.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que las bases heterocíclicas son elegidas entre los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos, los derivados pirazolo-pirimidínicos, y sus sales de adición con un ácido.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que las meta-fenilendiaminas de fórmula (VI) son elegidas entre la metafenilendiamina, el 3,5-diamino 1-etil 2-metoxibenceno, el 3,5-diamino 2-metoxi 1-metil benceno, el 2,4-diamino 1-etoxibenceno, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, el bis-(2,4-diaminofenoxi)metano, el 1-(β-aminoetiloxi) 2,4-diamino benceno, el 2-amino 1-(β-hidroxietiloxi) 4-metilamino benceno, el 2,4-diamino 1-etoxi 5-metil benceno, el 2,4-diamino 5-(β-hidroxietiloxi) 1-metilbenceno, el 2,4-diamino 1-(β,γ-dihidroxipropiloxi) benceno, el 2,4-diamino 1-(β-hidroxietiloxi)benceno, el 2-amino 4-N-(β-hidroxietil) amino 1-metoxi benceno, y sus sales de adición con un ácido.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que el 2-cloro 6-metil 3-aminofenol y/o la o sus sales de adición con un ácido representa del 0,0001 al 5% en peso del peso total de la composición tintorial

12, Composición según la reivindicación 11, **caracterizada** por el hecho de que el 2-cloro 6-metil 3-aminofenol y/o la o sus sales de adición con un ácido representa del 0,005 al 3% en peso del peso total de la composición tintorial.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que la o las bases de oxidación representan del 0,0005 al 12% en peso del peso total de la composición tintorial.

14. Composición según la reivindicación 13, **caracterizada** por el hecho de que la o las bases de oxidación representan del 0,005 al 6% en peso del peso total de la composición tintorial.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que el o los copuladores adicionales representan del 0,0001 al 5% en peso del peso total de la composición tintorial.

16. Composición según la reivindicación 15, **caracterizada** por el hecho de que el o los copuladores adicionales representan del 0,005 al 3% en peso del peso total de la composición tintorial.

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que las sales de adición con un ácido son elegidas entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos y los tartratos, los lactatos y los acetatos.

18. composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que presenta un pH comprendido entre 3 y 12.

19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que se presenta en forma de líquidos, cremas o geles.

20. Procedimiento de teñido de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, **caracterizado** por el hecho de que se aplica sobre estas fibras al menos una composición tintorial tal como la definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, y porque se revela el color a un pH ácido, neutro o alcalino con la ayuda de un agente oxidante que se añade justo en el momento del empleo a la composición tintorial o que está presente en una composición oxidante aplicada simultánea o secuencialmente de forma separada.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** por el hecho de que el agente oxidante presente en la composición oxidante es elegido entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y persulfatos, los perácidos.

22. Dispositivo de varios compartimientos, o “kit” de teñido de varios compartimientos, de los cuales un primer compartimiento incluye una composición tintorial tal como la definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 y un segundo compartimiento incluye una composición oxidante.