

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 139**

51 Int. Cl.:  
**C07C 215/82** (2006.01)  
**C07C 251/22** (2006.01)  
**C07D 233/64** (2006.01)  
**C07D 295/073** (2006.01)  
**A61K 8/41** (2006.01)  
**A61Q 5/10** (2006.01)  
**C09B 55/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08862288 .1**  
96 Fecha de presentación: **09.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2231586**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **TINTES DIRECTOS DE AZOMETINA O PRECURSORES REDUCIDOS DE TINTES DIRECTOS DE AZOMETINA OBTENIDOS A PARTIR DE 2-ALQUILRESORCINOLES, Y PROCESO DE TINCIÓN DE CABELLO USANDO ESTOS TINTES O PRECURSORES.**

30 Prioridad:  
**14.12.2007 FR 0759851**  
**04.01.2008 US 6277**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.12.2011**

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

72 Inventor/es:  
**LEDUC, Madeleine;**  
**METAIS, Eric;**  
**SABELLE, Stéphane y**  
**RONDOT, Christophe**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 371 139 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Tintes directos de azometina o precursores reducidos de tintes directos de azometina obtenidos a partir de 2-  
alquilresorcinoles, y proceso de tinción de cabello usando estos tintes o precursores

La invención se refiere a la tinción de fibras de queratina usando tintes directos de azometina o precursores  
reducidos de tintes directos de azometina obtenidos a partir de 2-alkil-resorcinoles.

Se conoce la práctica de tinter de fibras de queratina, y en particular el pelo, con composiciones de tinte que  
contienen tintes directos, de acuerdo con un proceso de "tinción directa".

El proceso usando de forma convencional en la tinción directa consiste en aplicar a las fibras de queratina tintes  
directos, o moléculas colorantes, que tienen afinidad para dichas fibras, dejándolas permanecer en las fibras, y  
después aclarando las fibras. Los tintes directos usados hasta ahora son tintes de tipo nitrobeneno, antraquinonas,  
nitropiridinas, tintes de azo, xanteno, acridina o azina o tintes basados en triarilmetanobenceno.

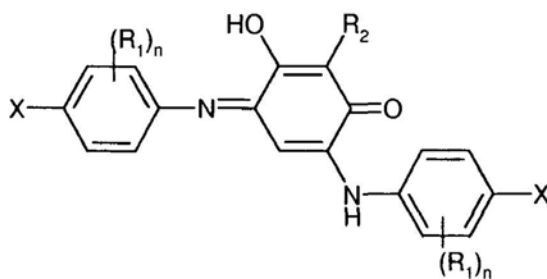
Otros tintes se obtienen a partir de bases de oxidación y acopladores de oxidación, que, una vez condensados, se  
aplican sobre el pelo. Por ejemplo, en los documentos FR 233 036, FR 2 262 022, FR 2 262 024, US 4 221 729 y FR  
2 261 750, se usan difenilaminas, tales como leuco derivados de indofenoles, de indoamina y de indoanilina solos o  
junto con otros tintes en composiciones de tintes. También se conocen otros compuestos que corresponden a  
derivados oxidados de leuco derivados, tales como los descritos en los documentos FR 2 254 557 y FR 2 234 277  
para la tinción de fibras de queratina. En Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, (1995),  
92(10), págs. 1823-8, se describen tintes de pelo obtenidos a partir del acoplamiento oxidativo entre resorcinol no  
alquilado y fenilendiamina. Ninguno de estos tintes son derivados que se originan a partir de derivados de 2-  
alquilresorcinol.

Las coloraciones que se obtienen a partir de la tinción directa son coloraciones temporales o semi-permanentes, ya  
que la naturaleza de las interacciones que unen los tintes directos a la fibra de queratina, y su desorción de la  
superficie y/o el núcleo de la fibra, son responsables de su escasa potencia de tinción y su escasa celeridad con  
respecto al lavado o a la transpiración. Generalmente, estos tintes directos también son sensibles a la acción de  
agentes de oxidación, tales como peróxido de hidrógeno, que les hace generalmente inútiles en composiciones de  
tinte directo de aclaramiento en base a peróxido de hidrógeno y a un agente de basificación, que serán similares a la  
tinción de oxidación.

Los tintes directos también tienen una cierta carencia de estabilidad a la luz, asociada con la escasa resistencia al  
cromóforo de ataque fotoquímico. Además, su sensibilidad a la luz depende de la distribución de sus moléculas,  
uniformemente o en agregados, en el sustrato.

Por consiguiente, existe una necesidad real de descubrir tintes directos para la tinción de fibras de queratina, que  
serán estables a la luz, y que también sean resistentes al mal tiempo, el lavado y la transpiración, y se sean lo  
suficientemente estables en presencia de agentes de oxidación, tales como peróxido de hidrógeno para que sean  
capaces de obtener la aclaración simultánea de la fibra con las ventanas que se han descrito anteriormente,  
mientras que al mismo tiempo tengan un perfil toxicológico que será compatible con el uso cosmético en las fibras  
de queratina.

Estos objetivos se consiguen con la presente invención, un objeto de la cual es un proceso para la tinción de fibras  
de queratina usando tintes directos de fórmula (I):



(I)

sales de los mismos con un ácido orgánico o mineral, isómeros geométricos de los mismos, tautómeros de los  
mismos, y solvatos de los mismos, tales como los hidratos; en los en la fórmula (I):

•  $R_1$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan:

- un átomo de cloro;
- un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) opcionalmente sustituido con uno o más grupo hidroxilo;
- a radical alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) opcionalmente sustituido con uno o más grupo hidroxilo;

- 5 • **R<sub>2</sub>** representa un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>);  
 • **X**, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

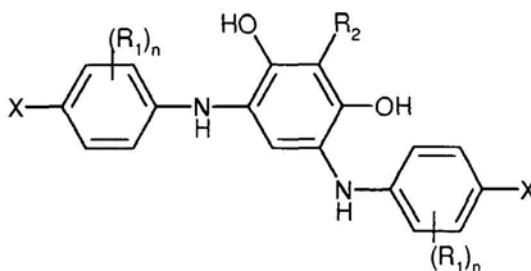
- un radical hidroxilo;
- un radical -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, representando R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, independientemente entre sí:

- 10 i) un átomo de hidrógeno;  
 ii) un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos entre hidroxilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), amino, alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), dialquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), aminocarbonilo, -COOH carboxílico, -SO<sub>3</sub>H sulfónico, trialquilamonio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)imidazolio;

- 15 - un radical pirrolidinilo opcionalmente sustituido con un grupo elegido entre hidroxilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), amino, alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), dialquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), trialquilamonio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)imidazolio;  
 - un radical piperidina opcionalmente sustituido con un grupo elegido entre hidroxilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), amino, alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), dialquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), trialquilamonio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)imidazolio;

- 20 • **n** representa un número entero entre 0 y 3 inclusive; entendiéndose que cuando X y/o R<sub>3</sub> y/o R<sub>4</sub> comprenden un grupo catiónico, la neutralidad eléctrica de los compuestos de fórmula (I) se consigue con un contraión aniónico o una mezcla de contraiones que son cosméticamente aceptables, por ejemplo cloruros, bromuros y sulfatos.

- 25 Otro objeto de la invención se refiere a un proceso de tinción usando precursores reducidos de tintes de azometina incoloros, que, una vez oxidados, generan los compuestos de fórmula (I) como se ha definido anteriormente. Estos precursores corresponden a los compuestos de fórmula (II):



(II)

- 30 las sales de los mismos con un ácido orgánico o mineral, los isómeros geométricos de los mismos, los tautómeros de los mismos, y los solvatos de los mismos, tales como los hidratos; en los que en la fórmula (II) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X y n son como se han definido anteriormente; entendiéndose que:

- 35 - cuando X y/o R<sub>3</sub> y/o R<sub>4</sub> comprenden un grupo catiónico, la neutralidad eléctrica de los compuestos de fórmula (II) se consigue con un contraión aniónico o una mezcla de contraiones que son cosméticamente aceptables, por ejemplo cloruros, bromuros y sulfatos.

Otro objeto de la invención es un compuesto de fórmula (I) o (II) como se ha definido anteriormente.

- 40 Otro objeto de la invención es una composición de tinte para la tinción de fibras de queratina, que comprende, en un medio cosmético, al menos un compuesto de fórmula (I) o (II) como se ha definido anteriormente.

- 45 Los tintes directos de fórmula (I) hacen posible superar los inconvenientes de los tintes directos que se han usado anteriormente, y conducen a resultados de tinción por tinción directa que muestran muy buena resistencia a la luz, al mal tiempo, la transpiración y la fricción. Su buena estabilidad con respecto a los agentes de oxidación, tales como peróxido de hidrógeno también permite que se usen en un proceso de tinción directa de aclaramiento.

- Además, se ha descubierto que la forma reducida de los derivados de azometina obtenidos a partir de los derivados de 2-alquilresorcinol de fórmula (II), usados en las condiciones de oxidación, también pueden conducir a coloraciones que muestran muy buena resistencia a la luz, el mal tiempo, los lavados, la transpiración y la fricción.

- 50 Para los propósitos de la presente invención, y a menos que se indique otra cosa:

- una "sal de ácido orgánico o mineral" se escoge, por ejemplo, entre un disolvente obtenido a partir de i) ácido

clorhídrico HCl, ii) ácido bromhídrico HBr, iii) ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iv) ácidos alquilsulfónicos: Alk-S(O)<sub>2</sub>OH, tales como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico; v) ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)<sub>2</sub>OH, tales como ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) ácido cítrico; vii) ácido succínico; viii) ácido tartárico; ix) ácido láctico; x) ácidos alcoxisulfónicos: Alk-O-S(O)OH, tales como ácido metoxisulfónico y ácido etoxisulfónico; xi) ácidos ariloxisulfónicos, tales como ácido toluenooxisulfónico y ácido fenoxisulfónico; xii) ácido fosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; xiii) ácido acético CH<sub>3</sub>C(O)OH; xiv) ácido triflico CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H; y xv) ácido tetrafluorobórico HBF<sub>4</sub>;

- un "contraión aniónico" es un anión o un 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, incluyendo alquilsulfonatos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>: Alk-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, tales como metanosulfonato o mesilato y etanosulfonato; iv) aril-sulfonatos: Ar-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilo sulfatos: Alk-O-S(O)O<sup>-</sup>, tales como sulfato de metilo y sulfato de etilo; x) aril sulfatos: Ar-O-S(O)O<sup>-</sup>, tales como benceno sulfato y tolueno sulfato; xi) alcoxi sulfatos: Alk-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, tales como metoxi sulfato y etoxi sulfato; xii) ariloxi sulfatos: Ar-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>; xiii) fosfato; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos, tales como un tetrafluoroborato;

- un radical "alquilo" es un radical basado en hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y particularmente de 1 a 3 átomos de carbono, tal como el radical metilo o etilo;

- un radical "alcoxi" es un "alquil-oxi" alquil-O-radical en el que la parte alquilo es como se ha definido anteriormente;

- los radicales alquilo, alcoxi o heterocicloalquilo seguidos de "opcionalmente sustituido con..." significa que dichos radicales pueden tener uno o más átomos de hidrógeno reemplazados por uno o más sustituyentes en cuestión, particularmente uno o dos sustituyentes en cuestión.

Un objeto de la invención se refiere a tintes directos de fórmula **(I)** o precursores de tintes de fórmula **(II)**.

Una realización particular de la invención se refiere a los compuestos de fórmula **(I)** o **(II)** para los que n es cero.

De acuerdo con otra realización particular de la invención, los compuestos de fórmula **(I)** o **(II)** incluidos en la composición de acuerdo con la invención son de tal forma que n es 1 y representa un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), tal como metilo.

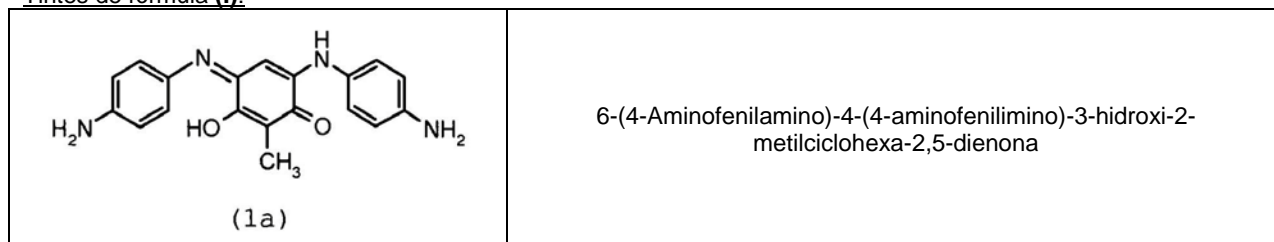
Una variante se refiere a compuestos de fórmula **(I)** o **(II)** para los que X representa un radical hidroxilo.

Otra variante de la invención incluye compuestos de fórmula **(I)** o **(II)** para los que X representa un radical -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, representando R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, independientemente entre sí, i) un átomo de hidrógeno o ii) un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos entre hidroxilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), amino, alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), dialquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), aminocarbonilo, -COOH carboxílico, -SO<sub>3</sub>H sulfónico, trialquilamonio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)imidazolio. Más particularmente, X representa un grupo elegidos entre: i) (di)(alquil) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) amino; ii) (di) [hidroxi alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)]amino; iii) alquilimidazolio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>); iv) [N-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>),N-alquilimidazolio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)]amino; v) trialquilamonio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) y vi) (di) [trialquilamonio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)]amino.

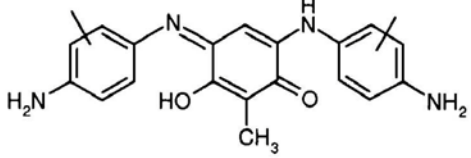
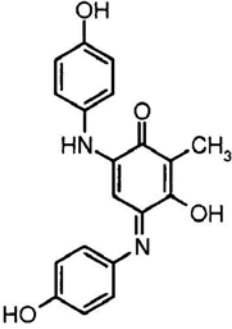
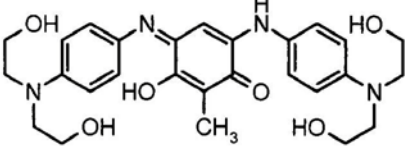
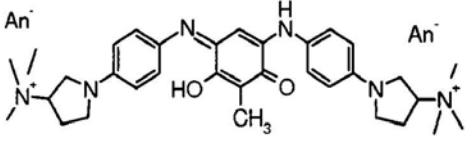
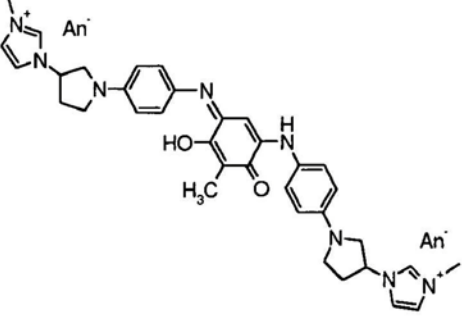
De acuerdo con otra realización particular de la invención, la composición contiene uno o más compuestos de fórmula **(I)** o **(II)** para los que X representa un grupo pirrolidinilo opcionalmente sustituido con un grupo trialquilamonio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) o alquilimidazolio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>). Más particularmente, X representa un radical pirrolidino opcionalmente sustituido con un grupo trialquilamonio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) o alquilimidazolio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>).

Como ejemplos de compuestos de fórmula **(I)** o **(II)** contenidos en la composición de acuerdo con la invención, puede hacerse mención a los tintes (1a) a (1j) y los precursores (2a) a (2j) que se indican a continuación, y también las sales de los mismos con un ácido orgánico o mineral, isómeros geométricos, tautómeros de los mismos y solvatos de los mismos, tales como los hidratos:

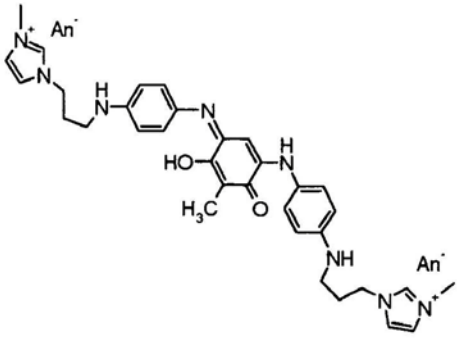
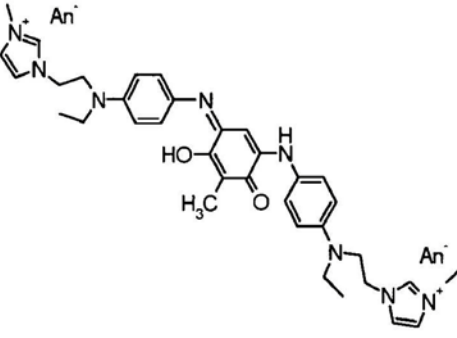
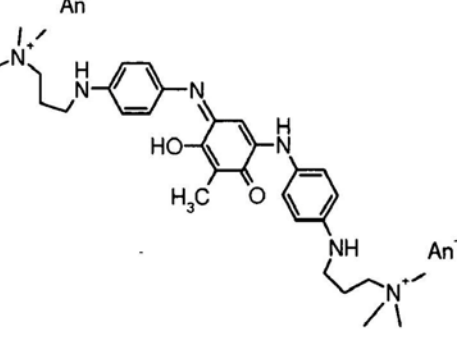
#### Tintes de fórmula **(I)**:



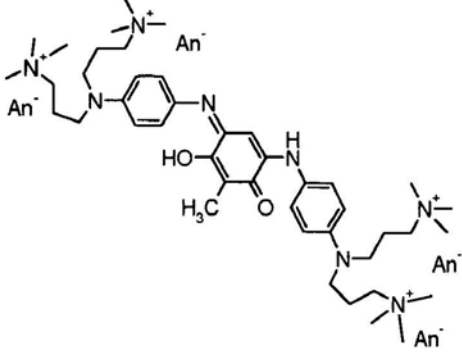
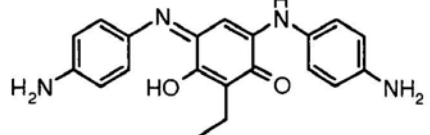
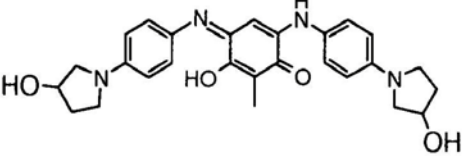
(cont.)

 <p>(1b)</p>	<p>6-(4-Aminometilfenilamino)-4-(4-aminometilfenilimino)-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona</p>
 <p>(1c)</p>	<p>3-Hidroxi-6-(4-hidroxi-fenilamino)-4-(4-hidroxi-fenilimino)-2-metilciclohexa-2,5-dienona</p>
 <p>(1d)</p>	<p>6-{4-[Bis(2-hidroxi-etil)amino]-fenilamino}-4-{4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenilimino}-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona</p>
 <p>(1e)</p>	<p>Sal de 1-(4-{[2-hidroxi-3-metil-4-oxo-5-({4-[3-(trimetilamonio)pirrolidin-1-il]fenil}amino)ciclohexa-2,5-dieno-1-ilideno]amino}fenil)-<i>N,N,N</i>-trimetilpirrolidin-3-amino</p>
 <p>(1f)</p>	<p>Sal de 1-[1-(4-{[2-hidroxi-3-metil-5-({4-[3-(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io-1-il]pirrolidin-1-il]fenil}amino)-4-oxociclohexa-2,5-dieno-1-ilideno]amino}-fenil)pirrolidin-3-il]-3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io</p>

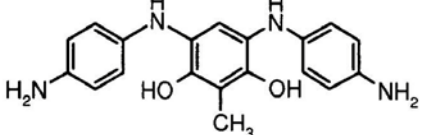
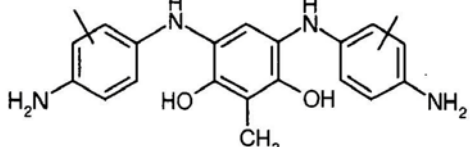
(cont.)

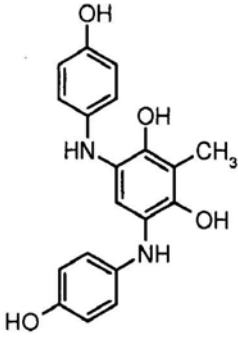
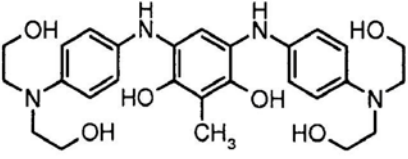
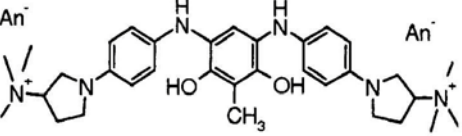
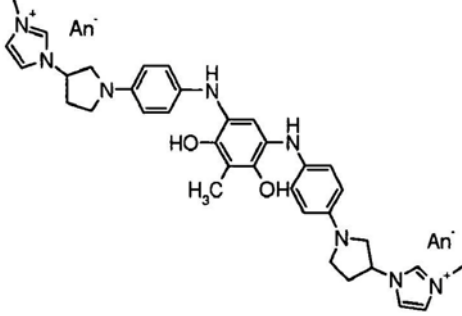
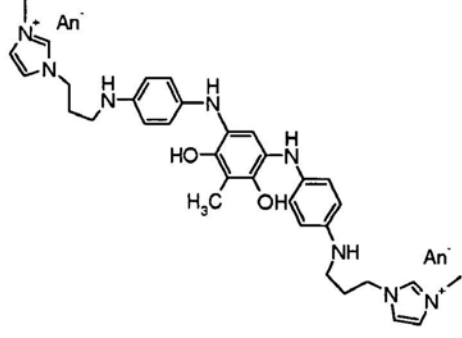
 <p>(1q)</p>	<p>Sal de 1-(3-[[4-({-2-hidroxi-3-metil-5-[[4-{{3-(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io-1-il)propil]amino}-fenil)amino]-4-oxociclohexa-2,5-dieno-1-ilideno)amino}fenil]-amino)propil]-3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io</p>
 <p>(1h)</p>	<p>Sal de 1-(2-{{etil[4-{{-5-[[4-{{etil[2-(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io-1-il)etil]amino}fenil)-amino]-2-hidroxi-3-metil-4-oxociclohexa-2,5-dieno-1-ilideno)amino}fenil]amino} etil)-3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io</p>
 <p>(1i)</p>	<p>Sal de 3-{{4-{{-2-hidroxi-3-metil-4-oxo-5-[[4-{{3-(trimetilamonio)propil]amino}fenil)-amino]ciclohexa-2,5-dieno-1-ilideno)amino}fenil]amino}-<i>N,N,N</i>-trimetilpropan-1-aminio</p>

(cont.)

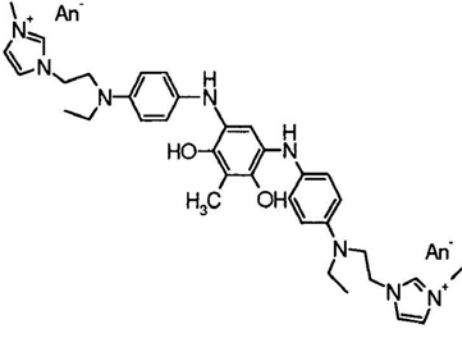
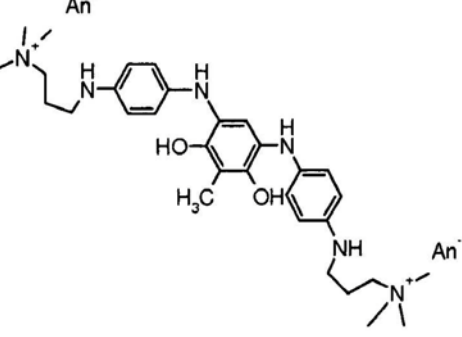
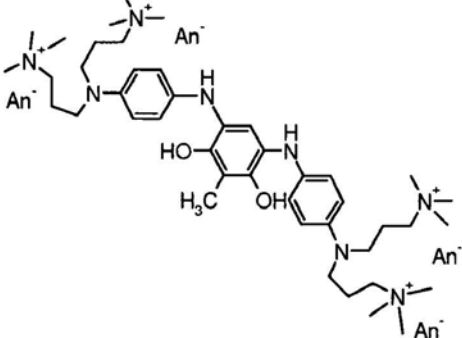
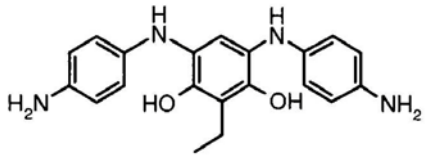
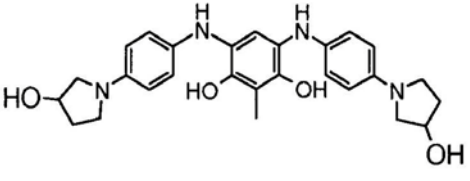
 <p>(1i)</p>	<p>Sal de 3-[[4-{{5-[[4-{{bis[3-(trimetilamonio)propil]-amino}fenil]amino]-2-hidroxi-3-metil-4-oxociclohexa-2,5-dieno-1-ilideno}amino}fenil][3-(trimetilamonio)propil] amino)-<i>N,N,N</i>-trimetilpropan-1-aminio</p>
 <p>(1k)</p>	<p>6-(4-Aminofenilamino)-4-(4-aminofenilimino)-3-hidroxi-2-etilciclohexa-2,5-dienona</p>
 <p>(1l)</p>	<p>3-Hidroxi-6-[4-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)fenilamino]-4-[4-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)fenil-imino]-2-metilciclohexa-2,5-dienona</p>

Precusores de fórmula (II):

 <p>(2a)</p>	<p>4,6-Bis[(4-aminofenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol</p>
 <p>(2b)</p>	<p>4,6-Bis[(4-aminometilfenil)-amino]-2-metilbenceno-1,3-diol</p>

 <p>(2c)</p>	4,6-Bis[(4-hidroxiifenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol
 <p>(2d)</p>	4,6-Bis[(4-[bis(2-hidroxietil)-amino]fenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol
 <p>(2e)</p>	Sal de 1,1'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenileno)]bis( <i>N,N,N</i> -trimetilpirrolidin-3-aminio)
 <p>(2f)</p>	Sal de 1,1'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenileno)pirrolidina-1,3-diil]-bis(3-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3-io)
 <p>(2a)</p>	Sal de 1,1'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenileno)iminopropano-3,1-diil]-bis(3-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3-io)



 <p>(2h)</p>	<p>Sal de 1,1'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenileno(etilimino)etano-2,1-diil)]bis(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io)</p>
 <p>(2i)</p>	<p>Sal de 3,3'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenilenoimino)]bis(<i>N,N,N</i>-trimetilpropan-1-aminio)</p>
 <p>(2j)</p>	<p>Sal de 3,3',3'',3'''-[(4,6-dihidroxi-5-metilbenceno-1,3-diil)bis(iminobenceno-4,1-diilnitrito)]tetraquis(<i>N,N,N</i>-trimetilpropan-1-aminio)</p>
 <p>(2k)</p>	<p>4,6-Bis[(4-aminofenil)amino]-2-etilbenceno-1,3-diol</p>
 <p>(2l)</p>	<p>4,6-Bis[4-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)fenilamino]-2-metilbenceno-1,3-diol</p>

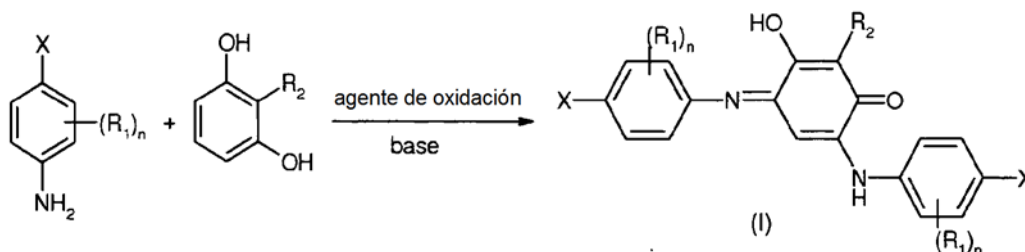
con  $An^-$ , que pueden ser iguales o diferentes, representando un contraión aniónico, tal como haluro,  $An^-$  particularmente representando un cloruro.

- 5 Más particularmente, los tintes contenidos en la composición se eligen entre los tintes anteriores (1a), (1b), (1c), (1d), (1e), (1f), (1g) y (1i) y las sales de los mismos con un ácido orgánico o mineral, isómeros geométricos de los mismos, tautómeros de los mismos y solvatos de los mismos, tales como hidratos.

10 Los compuestos de fórmula (I) o (II) de la invención se preparan de acuerdo con las siguientes rutas sintéticas generales:

1 - Acceso a los compuestos que corresponden a la fórmula (I):

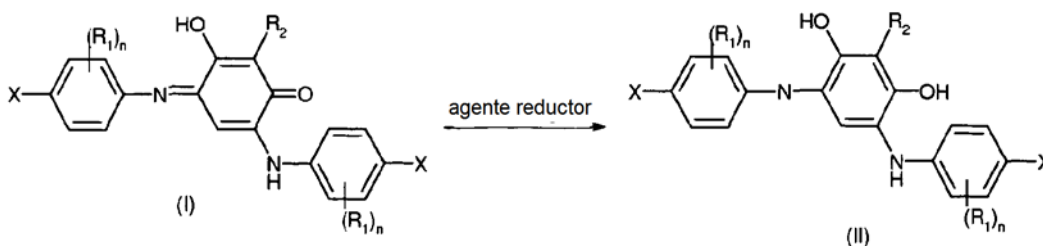
- 15 Los compuestos que corresponden a la fórmula (I) se obtienen generalmente haciendo reaccionar un 2-alquilresorcinol con un derivado de para-aminofenol ( $X = OH$ ) o un derivado para-fenilendiamina ( $X = -NR_3R_4$ ), preferiblemente en un medio básico en presencia de un agente de oxidación. La base usada es preferiblemente una solución acuosa de amoníaco o de hidróxido sódico y el agente de oxidación se elige preferiblemente entre peróxido de hidrógeno, ferricianuro potásico, aire, persulfato de amonio y óxido de manganeso.



- 20 Se describen enfoques sintéticos similares en las patentes FR 2 234 277, FR 2 047932, FR 2 106 661 y FR 2 121 101.

2 - Acceso a los compuestos que corresponden a la fórmula (II):

- 25 Los compuestos que corresponden a la fórmula (II) se obtienen generalmente haciendo reaccionar los compuestos de fórmula (I) con un agente reductor. Este agente reductor es preferiblemente hidrosulfito sódico.



Se describen enfoques sintéticos similares en las patentes FR 2 056 799, FR 2 047 932, FR 2 165 965 y FR 2 262 023.

- 30 La composición de tinte que es útil en la invención contiene generalmente una cantidad de tinte de fórmula (I) o de precursor de fórmula (II) de entre el 0,001% y el 30% con respecto al peso total de la composición. Preferiblemente, esta cantidad está entre el 0,005% y el 10% en peso e incluso más preferiblemente entre el 0,01% y el 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

- 35 La composición de tinte que contiene el tinte de fórmula (I) o el precursor de fórmula (II), especialmente el precursor de fórmula (II), también puede contener un agente oxidante, tal como peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, perácidos y enzimas de oxidasa.

- 40 La composición de tinte también puede contener tintes directos adicionales distintos de los de fórmula (I) o (II). Estos tintes directos se eligen, por ejemplo, entre tintes directos de nitrobenzono neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azo neutros, ácidos o catiónicos, tintes de tetraazapentametina, tintes de quinona neutros, ácidos o catiónicos y en particular, tintes de antraquinona, tintes directos de azina, tintes directos de triarilmetano, tintes directos de indoamina y tintes directos natural.

- 45 Entre los tintes directos de nitrobenzono que pueden mencionarse, de una manera no limitada, están los siguientes

compuestos:

1,4-diamino-2-nitrobenceno, 1-amino-2-nitro-4-β-hidroxietilaminobenceno, 1-amino-2-nitro-4-bis(β-hidroxietil)aminobenceno, 1,4-bis(β-hidroxietilamino)-2-nitrobenceno, 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-bis(β-hidroxietilamino)benceno, 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-aminobenceno, 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-(etil)(β-hidroxietil)aminobenceno, 1-amino-3-metil-4-β-hidroxietilamino-6-nitrobenceno, 1-amino-2-nitro-4-β-hidroxietilamino-5-clorobenceno, 1,2-diamino-4-nitrobenceno, 1-amino-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno, 1,2-bis(β-hidroxietilamino)-4-nitrobenceno, 1-amino-2-tris(hidroximetil)metilamino-5-nitrobenceno, 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno, 1-hidroxi-2-amino-4-nitrobenceno, 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno, 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno, 1-β-hidroxietiloxi-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno, 1-metoxi-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno, 1-β-hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno, 1-β, γ-dihidroxiopropiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno, 1-β-hidroxietilamino-4-β,γ-dihidroxiopropiloxi-2-nitrobenceno, 1-β,γ-dihidroxi-propilamino-4-trifluorometil-2-nitrobenceno, 1-β-hidroxietilamino-4-trifluorometil-2-nitrobenceno, 1-β-hidroxietilamino-3-metil-2-nitrobenceno, 1-β-aminoetilamino-5-metoxi-2-nitrobenceno, 1-hidroxi-2-cloro-6-etilamino-4-nitrobenceno, 1-hidroxi-2-cloro-6-amino-4-nitrobenceno, 1-hidroxi-6-bis(β-hidroxietil)amino-3-nitrobenceno, 1-β-hidroxietilamino-2-nitrobenceno, 1-hidroxi-4-β-hidroxietilamino-3-nitrobenceno.

Entre los tintes directos azo, puede hacerse mención de los tintes catiónicos azo descritos en las solicitudes de patente WO-95/15144, WO-95/01772 y EP-714 954, cuyo contenido forma una parte integral de la invención.

Entre estos compuestos, puede hacerse mención más particularmente a los siguientes tintes: cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1H-imidazolio, cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-(aminofenil)azo]-1H-imidazolio, metil sulfato de 1-metil-4-[(metilfenilhidrazono)metil]-piridino.

Entre los tintes directos azo, puede hacerse mención a los siguientes tintes, descritos en COLOUR INDEX INTERNATIONAL, 3ª edición:

Rojo Disperso 17, Amarillo Ácido 9, Negro Ácido 1, Rojo Básico 22, Rojo Básico 76, Amarillo Básico 57, Marrón Básico 16, Amarillo Ácido 36, Naranja Ácido 7, Rojo Ácido 33, Rojo Ácido 35, Marrón Básico 17, Amarillo Ácido 23, Naranja Ácido 24, Negro Disperso 9.

También puede hacerse mención a 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4-bis(β-hidroxietil)aminobenceno y ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftalenosulfónico.

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

Rojo Disperso 15, Violeta Solvente 13, Violeta Ácido 43, Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, Azul Disperso 1, Violeta Disperso 8, Azul Disperso 3, Rojo Disperso 11, Azul Ácido 62, Azul Disperso 7, Azul Básico 22, Violeta Disperso 15, Azul Básico 99, y también los siguientes compuestos: 1-N-metilmorfolinopropilamino-4-hidroxiantraquinona, 1-aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona, 1-aminopropilaminoantraquinona, 5-β-hidroxietil-1,4-diaminoantraquinona, 2-aminoetilaminoantraquinona, 1,4-bis(β,γ-dihidroxiopropilamino)-antraquinona.

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

- Azul Básico 17 y Rojo Básico 2.

Entre los tintes de triarilmetano, puede hacerse mención a los siguientes compuestos: Verde Básico 1, Azul Ácido 9, Violeta Básico 3, Violeta Básico 14, Azul Básico 7, Violeta Ácido 49, Azul Básico 26, Azul Ácido 7.

Entre los tintes de indoamina, puede hacerse mención a los siguientes compuestos:

- 2-β-hidroxietilamino-5-[bis(β-4'-hidroxietil)amino]-anilino-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;  
 - 3-N-(3'-cloro-4'-metilamino)fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonaimina;  
 - 3-[4'-N-(etilo, carbamilmetil)amino]fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonaimina.

Entre los tintes directos naturales, puede hacerse mención a lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina y apigenidina. También pueden usarse extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales, y especialmente cataplasmas o extractos basados en henna.

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

65

Entre las bases de oxidación, puede hacerse mención a para-fenilenodiaminas, bis(fenil)alquilenodiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y las sales de adición de bases de las mismas.

- 5 Entre los acopladores, puede hacerse mención especialmente a meta-fenilenodiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores basados en naftaleno y acopladores heterocíclicos, y las sales de adición de los mismos.

Generalmente, cada uno de los acopladores está presente en una cantidad de entre el 0,001% y el 10% en peso y preferiblemente entre el 0,005% y el 6% en peso con respecto al peso total de la composición de tinte.

- 10 Generalmente, cada una de las bases de oxidación presentes en la composición de tinte está en una cantidad de entre el 0,001% y el 10% en peso y preferiblemente entre el 0,005% y el 6% en peso con respecto al peso total de la composición de tinte.

- 15 En general, las sales de adición de las bases de oxidación y acopladores usados en el contexto de la invención se eligen especialmente entre las sales de adición con un ácido, tal como los clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos, y las sales de adición con una base, tales como hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniaco, aminas o alcanolaminas.

- 20 El medio que es adecuado para la tinción, también conocido como el soporte de tinte, es un medio cosmético que generalmente comprende agua o una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico. Los ejemplos de disolventes orgánicos que pueden mencionarse incluyen alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> inferiores, tales como etanol e isopropanol; polioles y poliol éteres, por ejemplo 2-butoxietanol, propilenglicol, propilenglicol monometil éter y dietilenglicol monoetil éter y mono-metil éter, y también alcoholes aromáticos, por ejemplo alcohol bencílico o fenoxietanol, y mezclas de los mismos.

- 25 Cuando están presentes, los disolventes están preferiblemente en proporciones preferiblemente de entre el 1% y el 50% en peso aproximadamente, e incluso más preferiblemente entre el 5% y el 40% en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición de tinte.

- 30 La composición de tinte también puede contener diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones de tinte del cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o mezclas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o mezclas de los mismos, espesantes minerales u orgánicos, y en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos, antioxidantes, penetrantes, sequestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes acondicionadores, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o sin modificar, tales como amino siliconas, agentes formadores de película, ceramidas, agentes conservantes, opacificantes y polímeros conductores. Los adyuvantes anteriores están presentes generalmente en una cantidad para cada uno de ellos de entre 0,01% y 20% en peso con respecto al peso de la composición.

- 35 Ni que decir tiene, un experto en la técnica tendrá cuidado al seleccionar este u otros compuestos adicionales opcionales, de tal forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con la composición de tinte de acuerdo con la invención no se ven, o no se ven sustancialmente, afectadas de forma adversa por la adición o adiciones previstas.

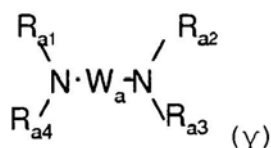
- 40 El pH de la composición de tintes está generalmente entre 3 y 14 aproximadamente. Puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes acidificantes o basificantes usados habitualmente en la tinción de fibras de queratina, o como alternativa usando sistemas de tampones convencionales.

- 45 De acuerdo con un modo particular de la invención, cuando la composición de tinte comprende al menos un tinte de fórmula (I), la composición tiene un pH de entre 6 y 11. De acuerdo con otro modo particular de la invención, cuando la composición comprende al menos un precursor de tinte de fórmula (II), la composición tiene un pH de entre 6 y 11.

- 50 Entre los agentes acidificantes, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen ácidos minerales u orgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácido carboxílicos, por ejemplo ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico, y ácidos sulfónicos.

- 55 Entre los agentes basificantes, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen amoniaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, también derivados de los mismos, hidróxido sódico, hidróxido potásico y los compuestos de fórmula (γ) que se indican a continuación:

- 60



en la que  $W_a$  es un residuo de 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  $C_1-C_4$ .

5 La composición de tinte puede estar en diversas formas, tales como en forma de un líquido, una crema o gel, o en cualquier otra forma que sea adecuada para la tinción de las fibras de queratina, y especialmente el cabello.

10 Otro objeto de la invención es un proceso para la tinción de fibras de queratina, en particular el cabello, que consiste en aplicar a materiales de queratina, en presencia o ausencia de un agente de oxidación, una composición de tinte que comprende, en un medio cosmético, al menos un tinte de azometina de fórmula (I) o un precursor de tinte de fórmula (II) como se ha definido anteriormente.

15 Después de que pase un tiempo, las fibras de queratina se aclaran para revelar las fibras teñidas. El tiempo de espera es generalmente 3 y 50 minutos aproximadamente y preferiblemente de 5 a 40 minutos aproximadamente.

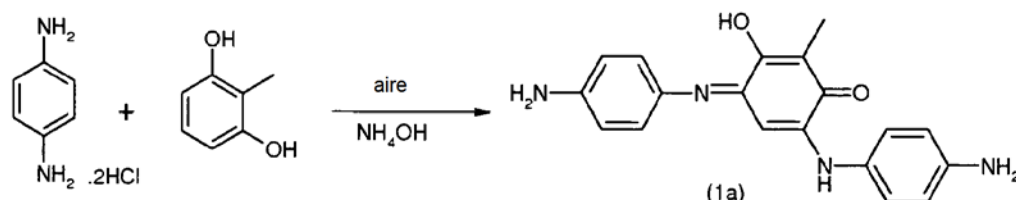
La aplicación de la composición de tinte de acuerdo con la invención se realiza generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, puede realizarse a temperaturas que varían de 20 a 80 °C.

20 Los ejemplos que se indican a continuación sirven para ilustrar la invención sin, sin embargo, estar limitados en la naturaleza. Los tintes de los ejemplos que se indican a continuación se caracterizaron completamente a través de los procedimientos espectroscópicos y espectrométricos convencionales.

## Ejemplos

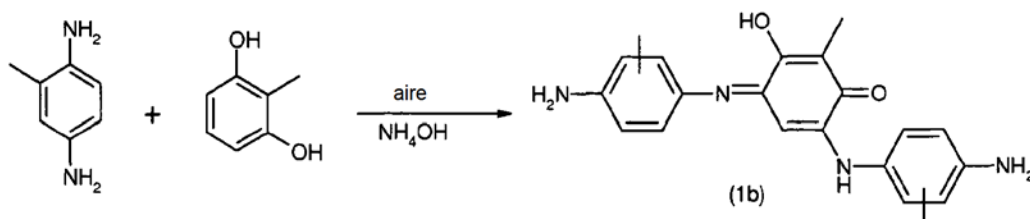
25 **EJEMPLOS DE SÍNTESIS**

Ejemplo 1: Síntesis de 6-(4-aminofenilamino)-4-(4-aminofenilimino)-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona 1 (Compuesto (1a))



30 Se colocan sucesivamente 10 g (0,055 mol) de para-fenilenodiamina, 3,43 g de 2-metilresorcinol y 330 ml de agua en un matraz de fondo redondo de 1 litro con un agitador mecánico y una entrada de aspersión de aire. El pH se ajusta a 8,5 con 16 ml de amoníaco acuoso al 20%. El medio de reacción se agita durante 48 horas y después se filtra a través de un embudo sinterizado. El sólido obtenido se lava con agua y después se purifica por cromatografía  
35 sobre una columna de sílice (eluyente: 80/20 de diclorometano/metanol). Se obtuvieron 0,52 g de 6-(4-aminofenilamino)-4-(4-aminofenilimino)-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona (1a).

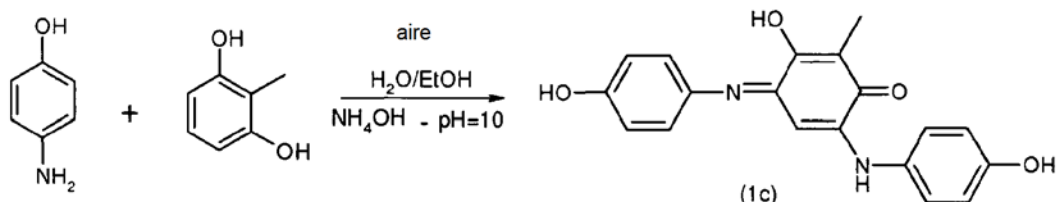
Ejemplo 2: Síntesis de 6-(4-aminometilfenilamino)-4-(4-aminometilfenilimino)-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona 2 (Compuesto (1b))



40 Se colocan sucesivamente 39,02 g (0,2 mol) de para-toluenodiamina, 14,02 g (0,1 mol) de 2-metilresorcinol y 600 ml de agua en un matraz de fondo redondo con un agitador mecánico y una entrada de aspersión de aire. El pH se ajusta a 9,5 con 70 ml de amoníaco acuoso al 20%. El medio de reacción se agita durante 6 horas y después se filtra

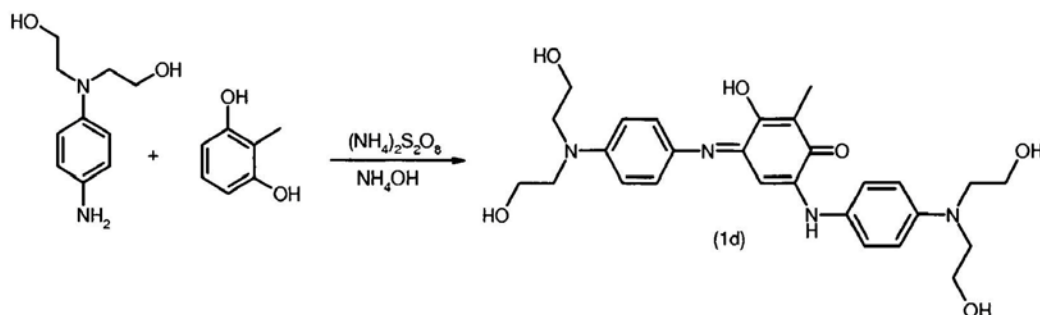
a través de un embudo sinterizado. El sólido obtenido se lava con agua y después se purifica por cromatografía sobre una columna de sílice (eluyente: 95/5 de diclorometano/metanol). Se obtuvieron 0,350 g de 6-(4-amino-2-metilfenilamino)-4-(4-aminometilfenilimino)-3-hidroxi-2-metil-ciclohexa-2,5-dienona (1b).

5 Ejemplo 3: Síntesis de 3-hidroxi-6-(4-hidroxifenil-amino)-4-(4-hidroxifenilimino)-2-metilciclohexa-2,5-dienona 3 (Compuesto (1c))



10 Se añaden 3 g (0,24 mol) de 2-metilresorcinol disuelto en 72 ml de etanol a una solución que contiene 2,2 g (0,20 mol) de para-aminofenol disuelto en 72 ml de agua en un matraz de fondo redondo con un agitador mecánico y una entrada de aspersión de aire. El pH se ajusta a 10 con una solución acuosa al 20% de hidróxido de amonio. El medio de reacción se agita durante 24 horas y después se filtra a través de un embudo sinterizado. El sólido obtenido se lava con agua y después se cristaliza cuando se enfrió en metanol. El sólido obtenido se retira por filtración, se lava con agua y después se seca. Se obtuvieron 0,240 g de 3-hidroxi-6-(4-hidroxifenilamino)-4-(4-hidroxifenilimino)-2-metilciclohexa-2,5-dienona (1c).

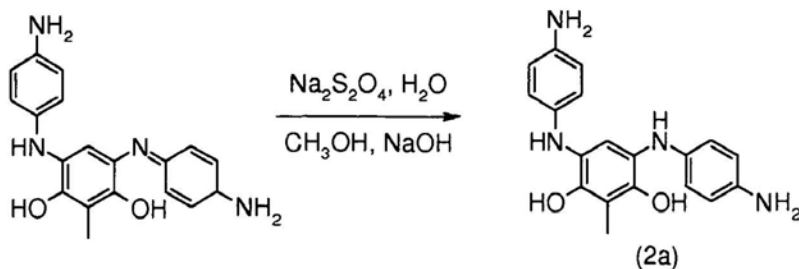
15 Ejemplo 4: Síntesis de 6-{4-[bis(2-hidroxi-etil)-amino]fenilamino}-4-{4-[bis(2-hidroxi-etil)-amino]fenilimino}-3-hidroxi-2-metil-ciclohexa-2,5-dienona 4 (Compuesto (1d))



20 Se añaden 2,8 g (10 mmol) de 2-[(4-aminofenil)(2-hidroxi-etil)-amino]etanol y 0,62 g (5 mmol) de 2-metilresorcinol a una solución que contiene 30 ml de agua y 10 ml de etanol en un matraz de tres bocas equipado con un termómetro, un embudo de adición y un agitador magnético. El pH se ajusta a 9,8 con amoniaco acuoso al 20%.

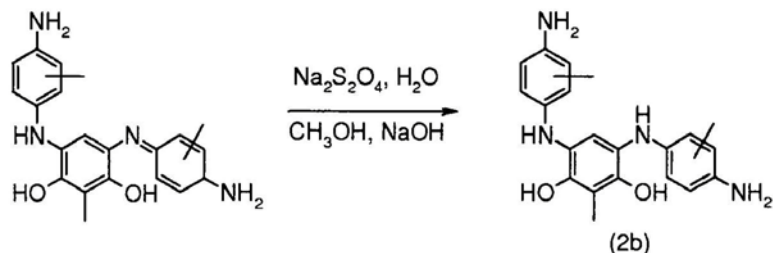
25 El medio de reacción se enfría a 5 °C, y después se añaden 3,42 g (15 mmol) de persulfato de amonio disuelto en 15 ml de agua, mientras se mantiene la temperatura entre 5 °C y 10 °C. Después, se añaden 10 ml de etanol y la mezcla se agita durante 45 minutos. El sólido formado se retira por filtración y después se lava con agua. Se obtienen 0,38 g de 6-{4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenilamino}-4-{4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenilimino}-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona (1d).

Ejemplo 5: Síntesis de 4,6-bis[(4-aminofenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol (2a):



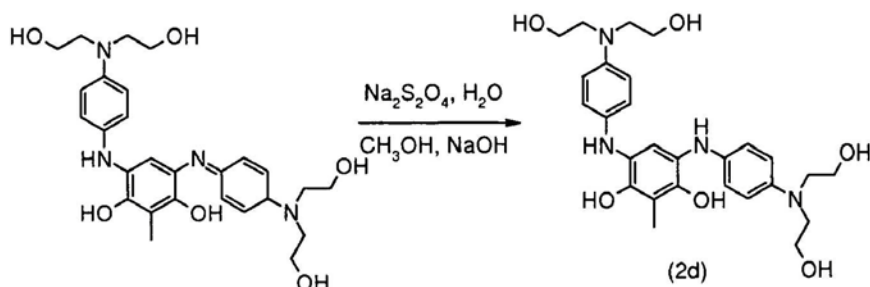
30 Se añaden 10 mg (0,04 mol) de 6-[(4-aminofenil)amino]-4-[(4-aminofenil)imino]-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona a una solución que contiene 16 mg de hidrosulfito sódico en 500 µl de metanol y 5 µl de una solución acuosa de hidróxido sódico. El medio de reacción se agita, después la solución se trata de acuerdo con el procedimiento habitual y se caracteriza. Se obtiene 4,6-bis[(4-aminofenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol (2a).

Ejemplo 6: Síntesis de 4,6-bis[(4-amino-3-metilfenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol (2b):



- 5 Se añaden 10 mg (0,04 mol) de 6-[(4-amino-2-metilfenil)amino]-4-[(4-amino-2-metilfenil)imino]-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dien-1-ona a una solución que contiene 16 mg de hidrosulfito sódico en 500  $\mu$ l de metanol y 5  $\mu$ l de una solución acuosa de hidróxido sódico. El medio de reacción se agita, después la solución se trata de acuerdo con el procedimiento habitual y se caracteriza. Se obtiene 4,6-bis[(4-amino-3-metilfenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol (2b).

Ejemplo 7: Síntesis de 4,6-bis[(4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol (2d):



- 10 Se añaden 13 mg (0,04 mol) de (4Z)-6-((4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenil)amino)-4-((4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenil)imino)-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dien-1-ona a una solución que contiene 16 mg de hidrosulfito sódico en 500  $\mu$ l de metanol y 5  $\mu$ l de una solución acuosa de hidróxido sódico. El medio de reacción se agita, después la solución se trata de acuerdo con el procedimiento habitual y se caracteriza. Se obtiene 4,6-bis[(4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol.

15

### EJEMPLOS DE TINCIÓN

#### Tinción en medio neutro

- 20 Las composiciones de tinte (A) y (B) que se muestran a continuación se preparan a partir de los compuestos de tinte (1a) y (1b) que se han sintetizado previamente.

(\*): soporte de tinte (1) pH = 7 con el soporte de tinte constituido por:

Composición	A	B
Compuesto (1a)	$10^{-3}$ mol	
Compuesto (1b)		$10^{-3}$ mol
Soporte de tinte (1)	(*)	(*)
Agua desmineralizada, qs	100 g	100 g

Alcohol etílico 96°	20,8 g
Sal pentasódica de ácido dietilenotriaminapentaacético en forma de una solución acuosa al 40%	0,48 g AM
Poliglicósido de alquilo C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> en forma de una solución acuosa al 60%	3,6 g AM
Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol que contiene 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,28 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,46 g

- 25 Las composiciones (A) y (B) se aplican a mechones de cabello gris que contienen el 90% de pelos blancos. Después de un tiempo de espera de 30 minutos, los mechones se aclaran, se lavan con un champú convencional, se aclaran de nuevo y después se secan.

Los tonos obtenidos se proporcionan en la tabla que se indica a continuación:

Composición	(A)	(B)
Tono obtenido después del tratamiento	Amarillo pálido	Naranja pálido

Tinción en medio básico

- 5 Las composiciones de tinte (C) y (D) que se muestran a continuación se preparan a partir de los compuestos (1a) y (1b), respectivamente.

Composición	(C)	(D)
Compuesto (1a)	$10^{-3}$ mol	
Compuesto (1b)		$10^{-3}$ mol
Soporte de tinte (2)	(*)	(*)
Agua desmineralizada, qs	100 g	100 g
(*) : soporte de tinte (2) pH = 9,5 con el soporte de tinte constituido por:		

Alcohol etílico 96°	20,8 g
Sal pentasódica de ácido dietileno-triaminapentaacético en forma de una solución acuosa al 40%	0,48 g AM
Poliglicósido de alquilo C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> en forma de una solución acuosa al 60%	3,6 g AM
Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol que contiene 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
NH <sub>4</sub> Cl	4,32 g
Amoniaco acuoso que contiene el 20% de NH <sub>3</sub>	2,94 g

- 10 Las composiciones (C) y (D) se aplican a mechones de cabello gris que contienen el 90% de pelos blancos. Después de un tiempo de espera de 30 minutos, los mechones se aclaran, se lavan con un champú convencional, se aclaran de nuevo y después se secan.

Los tonos obtenidos se proporcionan en la tabla que se indica a continuación:

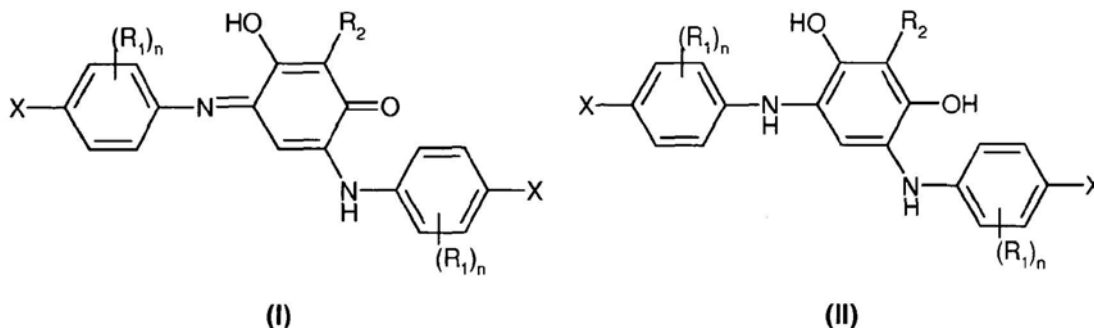
15

Composición	(C)	(D)
Tono obtenido después del tratamiento	Naranja pálido	Naranja pálido



## REIVINDICACIONES

1. El compuesto de fórmula (I) o (II):



5 sales del mismo con un ácido orgánico o mineral, isómeros geométricos del mismo, tautómeros del mismo y solvatos del mismo, tales como los hidratos; en los que en la fórmula (I) o (II):

•  $R_1$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan:

- 10 - un átomo de cloro;  
 - un radical alquilo ( $C_1-C_3$ ) opcionalmente sustituido con uno o más grupo hidroxilo;  
 - a radical alcoxi ( $C_1-C_3$ ) opcionalmente sustituido con uno o más grupo hidroxilo;

•  $R_2$  representa un radical alquilo ( $C_1-C_3$ );

•  $X$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan:

- 15 - un radical hidroxilo;  
 - un radical  $-NR_3R_4$ , representando  $R_3$  y  $R_4$ , independientemente entre sí:  
 i) un átomo de hidrógeno;  
 ii) un radical alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos entre hidroxilo, alcoxi ( $C_1-C_3$ ), amino, alquilamino ( $C_1-C_3$ ), dialquilamino ( $C_1-C_3$ ), aminocarbonilo,  $-COOH$  carboxílico,  $-SO_3H$  sulfónico, trialquilamonio ( $C_1-C_3$ ) y alquil ( $C_1-C_3$ )imidazolío;  
 - un radical pirrolidinilo opcionalmente sustituido con un grupo elegido entre hidroxilo, alcoxi ( $C_1-C_3$ ), amino, alquilamino ( $C_1-C_3$ ), dialquilamino ( $C_1-C_3$ ), trialquilamonio ( $C_1-C_3$ ) y alquil ( $C_1-C_3$ )imidazolío;  
 - un radical piperidina opcionalmente sustituido con un grupo elegido entre hidroxilo, alcoxi ( $C_1-C_3$ ), amino, alquilamino ( $C_1-C_3$ ), dialquilamino ( $C_1-C_3$ ), trialquilamonio ( $C_1-C_3$ ) y alquil ( $C_1-C_3$ )imidazolío;

•  $n$  representa un número entero entre 0 y 3 inclusive;

20 entendiéndose que cuando  $X$  y/o  $R_3$  y/o  $R_4$  comprenden un grupo catiónico, la neutralidad eléctrica de los compuestos de fórmula (I) se consigue con un contraión aniónico o una mezcla de contraiones que son cosméticamente aceptables, por ejemplo cloruros, bromuros y sulfatos.

2. El compuesto de fórmula (I) o (II) de acuerdo con la reivindicación anterior, para las que  $n$  es cero.

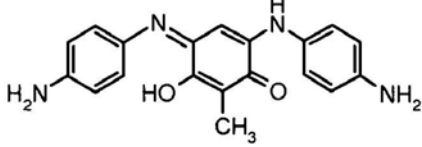
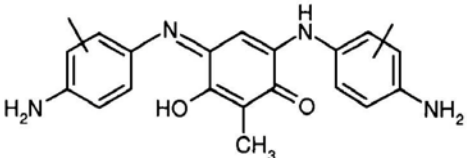
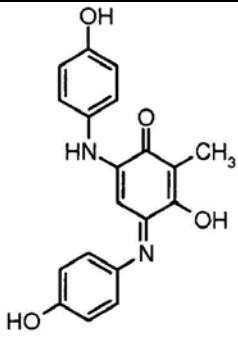
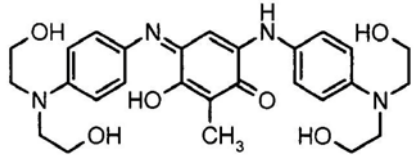
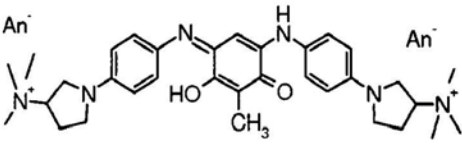
35 3. El compuesto de fórmula (I) o (II) de acuerdo con la reivindicación 1, para las que  $n$  es 1 y  $R_1$  representa un radical alquilo ( $C_1-C_3$ ).

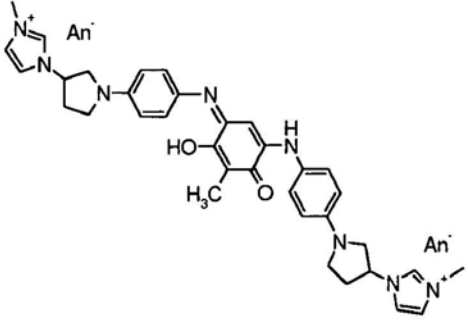
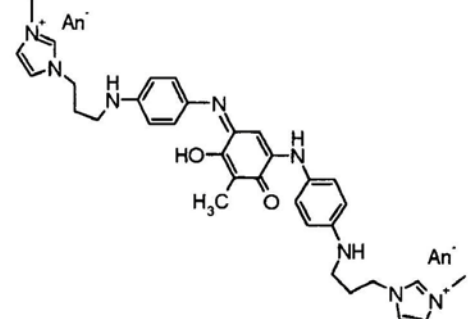
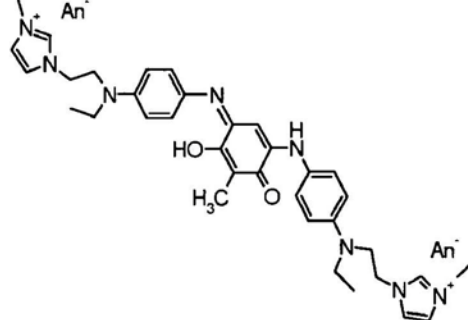
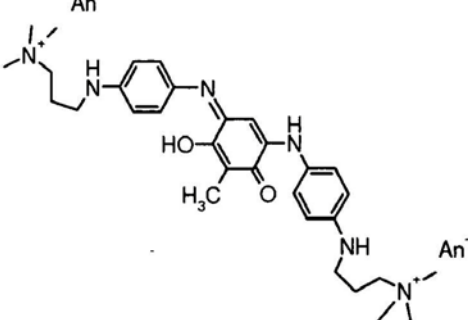
40 4. El compuesto de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para las que  $X$  representa un radical hidroxilo.

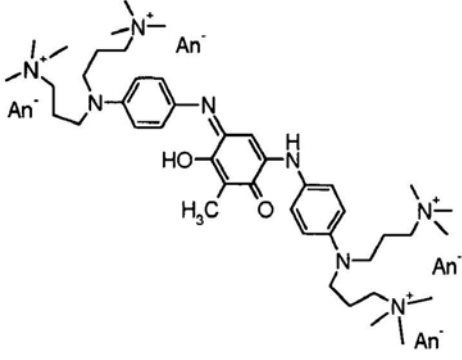
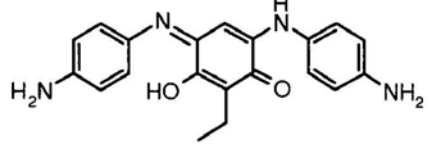
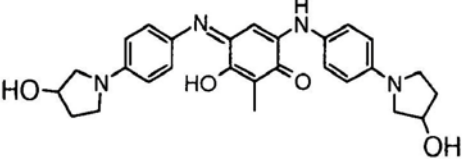
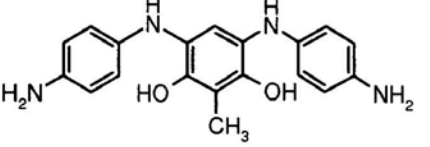
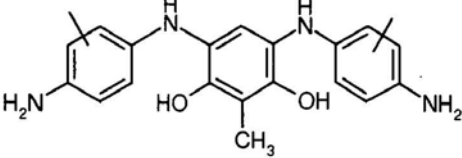
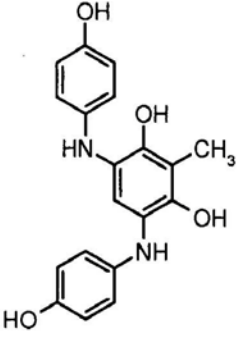
45 5. El compuesto de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para las que  $X$  representa un radical  $-NR_3R_4$  representando  $R_3$  y  $R_4$ , independientemente entre sí, i) un átomo de hidrógeno o ii) un radical alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos entre hidroxilo, alcoxi ( $C_1-C_3$ ), amino, alquilamino ( $C_1-C_3$ ), dialquilamino ( $C_1-C_3$ ), aminocarbonilo,  $-COOH$  carboxílico,  $-SO_3H$  sulfónico, trialquilamonio ( $C_1-C_3$ ) y alquil ( $C_1-C_3$ )imidazolío.

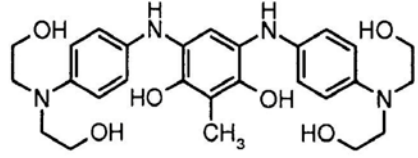
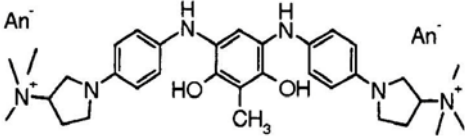
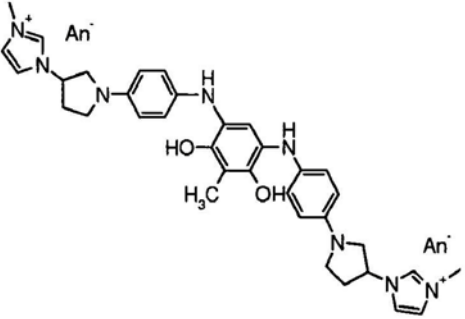
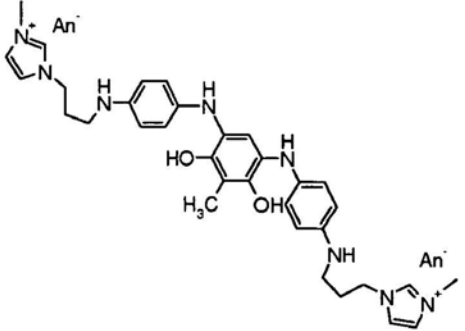
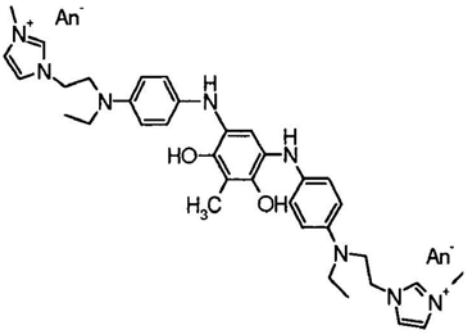
50 6. El compuesto de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para las que  $X$  representa un grupo pirrolidinilo opcionalmente sustituido con un grupo trialquilamonio ( $C_1-C_3$ ) o alquil ( $C_1-C_3$ )imidazolío.

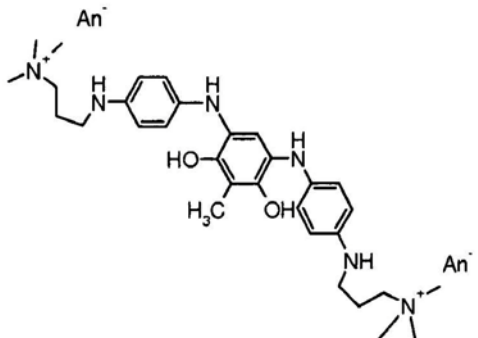
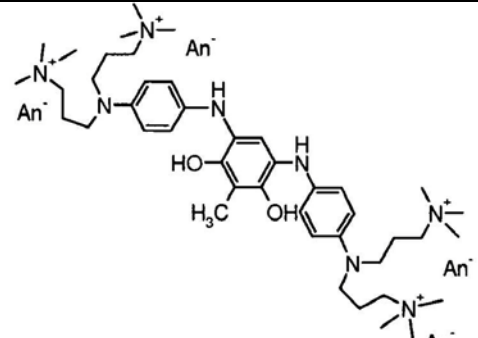
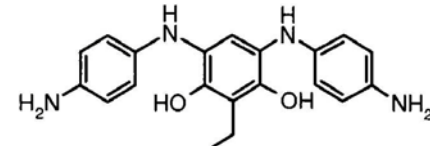
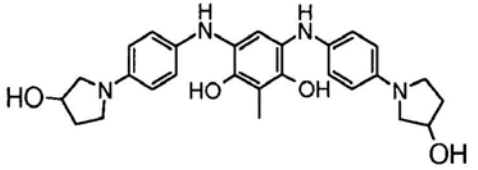
7. El compuesto de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se elige entre los siguientes compuestos:

 <p>(1a)</p>	6-(4-Aminofenilamino)-4-(4-aminofenilimino)-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona
 <p>(1b)</p>	6-(4-Aminometilfenilamino)-4-(4-aminometilfenilimino)-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona
 <p>(1c)</p>	3-Hidroxi-6-(4-hidroxi-fenilamino)-4-(4-hidroxi-fenilimino)-2-metilciclohexa-2,5-dienona
 <p>(1d)</p>	6-{4-[Bis(2-hidroxi-etil)amino]-fenilamino}-4-{4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenilimino}-3-hidroxi-2-metilciclohexa-2,5-dienona
 <p>(1e)</p>	Sal de 1-(4-{[-2-hidroxi-3-metil-4-oxo-5-({4-[3-(trimetilamonio)pirrolidin-1-il]fenil}amino)ciclohexa-2,5-dieno-1-ilideno]amino}fenil)-N,N,N-trimetilpirrolidin-3-amino

 <p>(1f)</p>	<p>Sal de 1-[1-(4-{-2-hidroxi-3-metil-5-({4-[3-(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io-1-il)pirrolidin-1-il]fenil}amino)-4-oxociclohexa-2,5-dieno-1-ilideno]amino)-fenil]pirrolidin-3-il]-3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io</p>
 <p>(1q)</p>	<p>Sal de 1-(3-{{4-{{-2-hidroxi-3-metil-5-{{4-{{[3-(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io-1-il)propil]amino}-fenil}amino]-4-oxociclohexa-2,5-dieno-1-ilideno}amino}fenil}-amino}propil)-3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io</p>
 <p>(1h)</p>	<p>Sal de 1-(2-{etil[4-{{-5-{{4-{{etil[2-(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io-1-il)etil]amino}fenil}-amino]-2-hidroxi-3-metil-4-oxociclohexa-2,5-dieno-1-ilideno}amino}fenil]amino} etil)-3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io</p>
 <p>(1i)</p>	<p>Sal de 3-{{4-{{-2-hidroxi-3-metil-4-oxo-5-{{4-{{[3-(trimetil-amonio)propil]amino}fenil}-amino]ciclohexa-2,5-dieno-1-ilideno}amino}fenil]amino}-<i>N,N,N</i>-trimetilpropan-1-aminio</p>

 <p>(1j)</p>	<p>Sal de 3-[[4-({-5-[(4-{bis[3-(trimetilamonio)propil]-amino}fenil)amino]-2-hidroxi-3-metil-4-oxociclohexa-2,5-dieno-1-ilideno)amino}fenil][3-(trimetilamonio)propil] amino]-N,N,N-trimetilpropan-1-aminio</p>
 <p>(1k)</p>	<p>6-(4-Aminofenilamino)-4-(4-aminofenilimino)-3-hidroxi-2-etilciclohexa-2,5-dienona</p>
 <p>(1l)</p>	<p>3-Hidroxi-6-[4-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)fenilamino]-4-[4-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)fenil-imino]-2-metilciclohexa-2,5-dienona</p>
 <p>(2a)</p>	<p>4,6-Bis[(4-aminofenil)amino]-2-metilbenceno-1,3-diol</p>
 <p>(2b)</p>	<p>4,6-Bis[(4-aminometilfenil)-amino]-2-metilbenceno-1,3-diol</p>
 <p>(2c)</p>	<p>4,6-Bis[(4-hidroxi)fenil]amino]-2-metilbenceno-1,3-diol</p>

 <p>(2d)</p>	<p>4,6-Bis((4-[bis(2-hidroxietil)-amino]fenil)amino)-2-metilbenceno-1,3-diol</p>
 <p>(2e)</p>	<p>Sal de 1,1'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenileno)]bis(<i>N,N,N</i>-trimetilpirrolidin-3-aminio)</p>
 <p>(2f)</p>	<p>Sal de 1,1'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenilenopirrolidina-1,3-diil)]-bis(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io)</p>
 <p>(2g)</p>	<p>Sal de 1,1'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenilenoiminopropano-3,1-diil)]-bis(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io)</p>
 <p>(2h)</p>	<p>Sal de 1,1'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenileno(etilimino)etano-2,1-diil)]-bis(3-metil-1<i>H</i>-imidazol-3-io)</p>

 <p>(2i)</p>	<p>Sal de 3,3'-[(4,6-dihidroxi-5-metil-1,3-fenileno)bis(imino-4,1-fenilenoimino)]bis(<i>N,N,N</i>-trimetilpropan-1-aminio)</p>
 <p>(2j)</p>	<p>Sal de 3,3',3'',3'''-[(4,6-dihidroxi-5-metilbenceno-1,3-diil)bis(iminobenceno-4,1-diilnitrilo)]tetraquis(<i>N,N,N</i>-trimetilpropan-1-aminio)</p>
 <p>(2k)</p>	<p>4,6-Bis[(4-aminofenil)amino]-2-etilbenceno-1,3-diol</p>
 <p>(2l)</p>	<p>4,6-Bis[4-(3-hidroxipirrolidin-1-il)fenilamino]-2-metilbenceno-1,3-diol</p>

con An<sup>-</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, representando un contraión aniónico.

- 5 8. Composición de tinte que comprende, en un medio cosmético adecuado, al menos un compuesto de fórmula **(I)** o **(II)** de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
9. Composición de acuerdo con la reivindicación precedente, en la que el compuesto de fórmula **(I)** o **(II)** está presente en una cantidad de entre el 0,001% y el 30% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 10 10. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en la que, cuando la composición comprende al menos un compuesto de fórmula **(I)**, la composición tiene un pH de entre 6 y 11.
11. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en la que, cuando la composición comprende al menos un compuesto de fórmula **(II)**, la composición tiene un pH de entre 6 y 11.
- 15 12. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que también comprende al menos un

agente de oxidación.

13. Composición de acuerdo con la reivindicación anterior, en la que el agente de oxidación se elige entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, perácidos y enzimas de oxidasa.

5 14. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, que también comprende al menos un adyuvante elegido entre  
10 tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o mezclas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o mezclas de los mismos, espesantes minerales u orgánicos, antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes acondicionadores, agentes formadores de película, ceramidas, agentes conservantes, opacificantes y polímeros conductores

15 15. Proceso para la tinción de de fibras de queratina, en el que se aplica una composición de tinte adecuada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14 a los materiales.

16. Uso de un compuesto de fórmula **(I)** o **(II)** como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la tinción de fibras de queratina.