



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 480 092

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01) A61K 8/73 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01) A61K 8/41 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 07.05.2008 E 08155810 (8)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 16.04.2014 EP 1992329
- (54) Título: Composición tintórea que comprende una base de oxidación aminopirazolopiridina y un polímero asociativo particular
- (30) Prioridad:

09.05.2007 FR 0754951

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **25.07.2014**

(73) Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%) 14, RUE ROYALE 75008 PARIS, FR

(72) Inventor/es:

SAUNIER, JEAN-BAPTISTE

74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Composición tintórea que comprende una base de oxidación aminopirazolopiridina y un polímero asociativo particular

La invención tiene por objeto una composición tintórea que comprende al menos una base aminopirazolopiridina y un polímero asociativo particular. La invención tiene también por objeto la utilización de esta composición para la teñido de las fibras gueratínicas, así como el procedimiento de teñido que utiliza esta composición.

Es conocido teñir las fibras queratínicas y en particular los cabellos humanos con unas composiciones de teñido que contienen unos precursores de colorantes por oxidación, generalmente denominados bases de oxidación, tales como las orto o para-fenilendiaminas, los orto o para-aminofenoles, y los compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son unos compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados a productos oxidantes, pueden dar origen, mediante un proceso de condensación oxidativa, a compuestos coloreados.

Se sabe también que se puede hacer variar los matices obtenidos con estas bases de oxidación asociándolas con acopladores o modificadores de coloración, siendo estos últimos seleccionados en particular entre las metadiaminas aromáticas, los meta-aminofenoles, los metadifenoles, y ciertos compuestos heterocíclicos tales como unos compuestos indólicos.

La variedad de las moléculas puestas en juego a nivel de las bases de oxidación y de los acopladores, permite la obtención de una gama rica de colores.

La coloración denominada "permanente" obtenida gracias a estos colorantes por oxidación debe, por otra parte, satisfacer un cierto número de exigencias. Así, no debe ser ningún inconveniente en el plano toxicológico, debe permitir obtener unos matices en la intensidad deseada y presentar una buena resistencia frente a los agentes exteriores tales como la luz, las inclemencias, el lavado, las ondulaciones permanentes, la transpiración y los roces.

Los colorantes deben asimismo permitir cubrir las canas, y finalmente ser lo menos selectivos posible, es decir permitir obtener unas diferencias de coloración lo más bajas posibles a lo largo de una misma fibra queratínica, que está en general diferentemente sensibilizada (es decir, estropeada) entre su punta y su raíz.

Ya se conoce utilizar unas bases de oxidación aminopirazolopiridina para el teñido de las fibras queratínicas, en particular en la solicitud de patente FR 2801308. Estas bases permiten obtener unos matices variados.

Por otra parte, se conoce utilizar en el campo de la coloración de las fibras queratínicas unas composiciones de teñido que utiliza unos polímeros asociativos de tipo poliuretano, en particular en el documento FR2886137 y unos polímeros asociativos celulósicos, en particular en el documento EP1323409.

El objetivo de la presente invención es obtener una composición para la coloración del cabello que presenta unas propiedades tintóreas mejoradas en término de potencia, de selectividad y de resistencia a los agentes exteriores.

Se alcanza este objetivo con la presente invención que tiene como objetivo una composición de coloración de las fibras queratínicas que comprende, en un medio de teñido apropiado,

* una o varias bases de oxidación aminopirazolopiridina seleccionada entre las bases de fórmula (I) ó (II),

$$R_{3} \xrightarrow{5} N N N R_{1}$$

$$R_{4} \xrightarrow{6} 7 R_{5}$$

$$R_{5} \qquad (I)$$

en la que:

5

10

15

20

25

30

35

40

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno; un radical -NHSO₃H; un radical hidroxilo; un radical alquilo (C_1 - C_4); un radical alcoxi (C_1 - C_4); un radical alquil (C_1 - C_4)-tio; mono-alquil (C_1 - C_4)-amino; un radical di-alquil (C_1 - C_4)-amino en el que los dos grupos alquilo pueden, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, formar un anillo que puede ser interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno o de azufre; un heterociclo; un radical nitro; un radical fenilo; un radical carbonilo; un radical alcoxi (C_1 - C_4)-carbonilo; un radical carboxamido; un radical ciano; un radical amino; un radical sulfonilo; un radical - CO_2 H, un radical - CO_3 H; un

en el que R" representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno, Q representa un átomo de oxígeno, un grupo NH o NH-alquilo (C_1-C_4) , e Y representa un radical hidroxilo, amino, alquilo de C_1-C_4 , alcoxi (C_1-C_4) , alquil (C_1-C_4) -amino, o di-alquil (C_1-C_4) -amino.

$$R'_{2}$$
 Z_{2}
 NH_{2}
 R'_{3}
 R'_{4}
 R'_{5}
 NH_{2}
 R'_{1}
 R'_{1}
 R'_{5}
 X

5

en la que

- * Z₁ y Z₂ representan independientemente
- un enlace covalente simple,
- un radical divalente seleccionado entre
- un radical -O(CH₂)_p-, designando p un número entero que va de 0 a 6
 - un radical -NR' $_6$ (CH $_2$) $_q$ (C $_6$ H $_4$) $_f$, designando q un número entero que va de 0 a 6 y designando t 0 o 1. R' $_6$ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C1-C6 eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxi.
 - * Z₁ puede también representar un radical divalente -S-, -SO-, -SO₂- cuando R'₁ es un radical metilo,
 - * R'₁ y R'₂ representan independientemente:
- 15 un hidrógeno
 - un radical alquilo de C_1 - C_{10} , eventualmente sustituido y eventualmente interrumpido por un heteroátomo o un grupo seleccionado entre O, N, Si, S, SO, SO₂,
 - un halógeno,
 - un radical SO₃H,
- un anillo de 5 a 8 eslabones, sustituido o no, saturado, insaturado o aromático, que contiene eventualmente uno o más heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO₂, -CO-, pudiendo dicho anillo ser catiónico y/o sustituido por un radical catiónico,
 - un grupo $-N^{\dagger}R_{17}R_{18}R_{19}$, siendo R_{17} , R_{18} y R_{19} , unos alquilos lineales o ramificados de C_1 - C_5 eventualmente sustituidos con uno o varios grupos hidroxi.
- cuando Z₁ con respecto a Z₂ representa un enlace covalente, entonces R'₁ con respecto a R'₂ puede también representar un radical:
 - alquilcarbonilo de C₁-C₆, eventualmente sustituido
 - -O-CO-R, -CO-O-R, NR-CO-R' o -CO-NRR' en los que R y R' representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1 - C_6 eventualmente sustituido,
- * R'₃, R'₄ y R'₅, idénticos o diferentes, representan
 - un átomo de hidrógeno,
 - un radical hidroxilo,
 - un radical alcoxi de C₁-C₆,

- un radical alquiltio de C₁-C₆,
- un radical amino,
- un radical monoalquilamino,
- un radical dialquilamino de C₁-C₆ en el que los radicales alquilo pueden formar, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 8 eslabones, saturado, insaturado, aromático o no, que puede contener uno o varios heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO₂, CO, pudiendo dicho heterociclo ser catiónico, y/o sustituido por un radical catiónico,
 - un radical alguilcarbonilo en C₁-C₆, eventualmente sustituido,
 - un radical -O-CO-R, -CO-O-R, NR-CO-R' o -CO-NRR' con R y R' tales como se han definido anteriormente,
- 10 un halógeno,

5

25

30

35

40

- un radical -NHSO₃H,
- un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente sustituido,
- un anillo carbonado saturado, insaturado o aromático, eventualmente sustituido.
- R'₃, R'₄ y R'₅, pueden formar dos a dos un anillo parcialmente saturado o no,
- * X representa un ión o un grupo de iones que permiten asegurar la electronegatividad del derivado de fórmula (II), con la condición de que al menos uno de los grupos R'₁ y R'₂ represente un radical catiónico.
 - * uno o varios acopladores.
 - * uno o varios polímeros asociativos seleccionados entre los polímeros asociativos celulósicos.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de teñido que utiliza esta composición.

Otro objeto de la invención es la utilización de la composición de la presente invención para el teñido de las fibras queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

La composición de la presente invención permite en particular obtener una composición de coloración de fibras que ratínicas que son convenientes para una utilización en coloración por oxidación y permiten obtener una coloración con matices variados, potentes, estéticos, poco selectivos y que resisten bien a las diversas agresiones que puede sufrir el cabello, tales como los champús, la luz, el sudor y las deformaciones permanentes.

Se señala que en lo sucesivo, y a menos que se de otra indicación, los límites de un intervalo de valores están comprendidos en este intervalo.

En los compuestos de fórmula (I) a (II) anteriores, y salvo que se indique lo contrario, la expresión alquilo utilizada para los radicales alquilo, así como para los grupos que contienen una parte alquilo, significa una cadena carbonada, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, sustituida o no sustituida con uno o varios heterociclos, o con uno o varios grupos fenilo o con uno o varios grupos seleccionados entre los átomos de halógeno, tal como el cloro, el bromo, el yodo y el flúor; los radicales hidroxilo, alcoxilo, amino, carbonilo, carboxamido, sulfonilo, -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, -NHSO₃H, sulfonamida, monoalquil(C₁-C₄)-amino, trialquil(C₁-C₄)-amonio, o bien incluso con un radical dialquil(C₁-C₄)-amino en el que los dos grupos alquilo pueden formar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno de dicho grupo dialquil(C₁-C₄)-amino al que están unidos, un anillo que puede ser interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno o de azufre.

Asimismo, según la invención, la expresión alcoxi utilizada para los radicales alcoxi así como para los grupos que comprenden una parte alcoxi, significa una cadena O-carbonada, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, sustituida o no sustituida con uno o varios grupos seleccionados entre los heterociclos; los átomos de halógeno tal como el cloro, el bromo, el yodo y el flúor; los radicales hidroxilo, amino, carbonilo, carboxamido, sulfonilo, -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, -NHSO₃H, sulfonamida, monoalquil(C₁-C₄)-amino, trialquil(C₁-C₄)-amonio, o bien incluso con un radical dialquil(C₁-C₄)-amino en el que los dos grupos alquilo pueden formar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno de dicho grupo dialquil(C₁-C₄)-amino al que están unidos, un anillo que puede ser interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno o de azufre.

Según la invención, se entiende por heterociclo, un anillo aromático o no que contiene 5, 6, 7 u 8 vértices, y de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre los átomos de nitrógeno, de azufre y de oxígeno. Estos heterociclos pueden ser condensados sobre otros heterociclos o sobre un grupo fenilo. Pueden ser sustituidos con un átomo de halógeno; un radical alquil(C₁-C₄); un radical alcoxi(C₁-C₄); un radical hidroxilo; un radical amino; un radical alquil(C₁-C₄)-amino; dialquil(C₁-C₄)-amino en el que los dos grupos alquilo pueden, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están

unidos, formar un anillo que puede ser interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno o de azufre. Estos heterociclos pueden, además, ser cuaternizados por un radical alquilo (C_1-C_4) .

Entre estos heterociclos eventualmente condensados, se pueden citar a título de ejemplo, los anillos: tiadiazol, triazol, isoxazol, oxazol, azafosfol, tiazol, isotiazol, imidazol, pirazol, triazina, tiazina, pirazina, piridazina, piridina, piridina, diazepina, oxazepina, benzotriazol, benzoxazol, bencimidazol, benzotiazol, morfolina, piperidina, piperazina, azetidina, pirrolidina, aziridina, 3-(2-hidroxietil)benzotiazol-3-io, y 1-(2-hidroxietil)-piridinio.

Según la invención, se entiende por fenilo, un radical fenilo no sustituido o sustituido con uno o varios radicales ciano, carbonilo, carboxamido, sulfonilo, - CO_2H , - SO_3H , - PO_3H_2 , - PO_4H_2 , hidroxilo, amino, monoalquil(C_1 - C_4)-amino, o dialquil(C_1 - C_4)-amino en el que los dos grupos alquilo pueden formar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno de dicho grupo dialquil(C_1 - C_4)-amino al que están unidos, un anillo que puede ser interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno o de azufre.

Entre los grupos se pueden citar en particular los grupos acetamida, dimetilurea, O-metilcarbamato, metilcarbamato, N-dimetilcarbamato y los esteres.

Entre los compuestos de fórmula (I) anterior, se prefieren las 3-aminopirazolo-[1,5-a]-piridinas que responden a la subfórmula siguiente, y sus sales de adición con un ácido o con una base:

en la que:

5

10

15

20

 R_1 , R_2 , R_3 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno; un radical hidroxilo; un radical alquilo (C_1-C_4) ; un radical alquil (C_1-C_4) -tio; un radical alcoxi (C_1-C_4) ; un radical -NHSO $_3$ H; un radical amino; un radical alquil (C_1-C_4) -amino; un radical di-alquil (C_1-C_4) -amino en el que los dos grupos alquilo pueden, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, formar un anillo que puede ser interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno o de azufre; un heterociclo tal como se ha definido anteriormente; un radical sulfonamida, un radical carbonilo, un radical alcoxi (C_1-C_4) -carbonilo, un radical carboxamido, o un grupo de fórmula:

en la que R''' representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno, Q representa un átomo de oxígeno, un grupo NH o NH-alquilo (C_1-C_4) , e Y representa un radical hidroxilo, amino, alquilo de C_1-C_4 , alcoxi (C_1-C_4) , alquil (C_1-C_4) -amino, o di-alquil (C_1-C_4) -amino.

Entre las 3-aminopirazolo-[1,5-a]-piridinas de fórmula (I), utilizables a título de base de oxidación en las composiciones tintóreas conformes a la invención, se pueden citar en particular:

30 la pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina;

la 2-acetilaminopirazolo-[1,5-a]piridin-3-ilamina;

la 2-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina;

el ácido 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico;

la 2-metoxi-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamino;

el (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-metanol;

```
el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-etanol;
          el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-etanol;
          el (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-metanol;
          la 3,6-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina;
 5
          la 3,4-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina;
          la pirazolo[1,5-a]piridin-3,7-diamina;
          la 7-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina;
          la pirazolo[1,5-a]piridin-3,5-diamina;
          la 5-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina;
10
          el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol;
          el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol;
          la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-ol;
          la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-4-ol;
          la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-6-ol;
15
          la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-ol;
          la 2-metoxi-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3-amina;
          la 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol;
          el hidrocloruro de la 4-etil-2-metoxi-7-metilpirazolo[1,5-a]piridin-3-amina;
          la 1-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)pirrolidin-3-ol;
20
          la 2,2'-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)imino]dietanol;
          la 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etanol;
          la N2-(2-piridin-3-iletil)pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina;
```

y sus sales de adición con un ácido o con una base.

25

40

En su gran mayoría, las 3-aminopirazolo-[1,5-a]-piridinas de fórmula (I) son unos compuestos conocidos en el campo farmacéutico, y están descritos en particular en la patente US 5,457,200. Estos compuestos pueden ser preparados según unos métodos de síntesis bien conocidos en la bibliografía y tales como se describen por ejemplo en la patente US 5,457,200.

Por anillo o heterociclo catiónico, se entiende un anillo que contiene uno o varios grupos amonio cuaternarios.

A título de ejemplo de radicales de tipo -N⁺R₁₇R₁₈R₁₉, se pueden citar los radicales trimetilamonio, trietilamonio, dimetil-etilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietil-propilamonio, betahidroxietil-dietilamonio, di(betahidroxietil)metilamonio, tri(betahidroxietil)amonio.

A título de ejemplo de heterociclo catiónico, se pueden citar los heterociclos imidazolios, piridinios, piperazinios, pirrolidinios, morfolinios, pirimidinios, tiazolios, bencimidazolios, benzotiazolios, oxazolios, benzotriazolios, pirazolios, triazolios, benzoxazolios.

A título de ejemplo de heterociclo catiónico, se pueden citar los imidazolios, los piridinios, los piperazinios, los pirrolidinios, los morfolinios, los pirimidinios, los tiazolios, los bencimidazolios, los benzotiazolios, los oxazolios, los benzotiazolios, los pirazolios, los benzotiazolios, los benzotiazolios, los pirazolios, los benzotiazolios.

Los compuestos de fórmula (II) pueden ser eventualmente salificados por unos ácidos minerales fuertes, tales como, por ejemplo HCI, HBr, HI, H₂SO₄, H₃PO₄, o unos ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, el ácido acético, láctico, tártrico, cítrico o succínico, bencenosulfónico, para-toluenosulfónico, fórmico, metanosulfónico.

Si poseen unos grupos aniónicos tales como los grupos $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_4H_2$, los compuestos de fórmula (I) pueden ser salificados por unos hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como la sosa o la potasa, por el amoniaco, por las aminas orgánicas.

Puede ser también en forma de solvatos, por ejemplo un hidrato o un solvato de alcohol lineal o ramificado tal como el etanol o el isopropanol.

En el ámbito de la invención, se entiende por derivado de fórmula (II) todas las formas mesoméricas o isoméricas.

A título de ejemplos de derivados de fórmula (II), se pueden citar los compuestos siguientes en los que X^- es tal como se ha definido anteriormente:

Sal de [2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-trimetil-amonio

5

Sal de 3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-metil-3H-imidazol-1-io

Sal de [2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-etil-dimetil-amonio

Sal de [2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-(2-hidroxi-etil)-dimetil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-trimetil-amonio

Sal de [4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-butil]-trimetil-amonio

Sal de [5-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-pentil]-trimetil-amonio

Sal de 3-[2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

Sal de 3-[3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ N-N \end{array}$$

Sal de 3-[3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-1-(2-hidroxi-etil)-3H-imidazol-1-io

Sal de 3-[2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-1-(2-hidroxi-etil)-3H-imidazol-1-io

Sal de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metilpirrolidinio

Sal de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metilpiperidinio

Sal de 4-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-4-metilmorfolin-4-io

Sal de {2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-trimetil-amonio

Sal de {2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-diisopropil-metil-amonio

Sal de 1-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-metilpirrolidinio

Sal de [1-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-pirrolidin-3-il]-trimetil-amonio

Sal de 1-[3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-1-metilpiperidinio

Sal de 4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetil-piperazin-1-io

Sal de 4-[2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-1,1-dimetil-piperazin-1-io

Sal de 4-[2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-1-metil-1-propil-piperazin-1-io

Sal de 4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-(2-hidroxi-etil)-piperazin-1-io

Sal de [4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-fenil]-trimetil-amonio

Sal de 3-[3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

Sal de 4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetil-[1,4]diazepan-1-io

Sal de [2-(3-Amino-6,7-di metil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilami no)-etil]-trimetil-amonio

Sal de 4-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetil-piperazin-1-io

Sal de 4-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-(2-hidroxi-etil)-1-metil-piperazin-1-io

Sal de [1-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-pirrolidin-3-il]-trimetil-amonio

Sal de 1-(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-metilpirrolidinio

Sal de [1-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-pirrolidin-3-il]-(2-hidroxi-etil)-dimetil-amonio

Sal de {1-[2-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-pirrolidin-3-il}-trimetil-amonio

Sal de 1-{2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metil pirrolidinio

Sal de 1-{2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metilpiperidinio

Sal de 4-{2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-4-metilmorfolin-4-io

Sal de {2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pyhdin-2-il)oxi]etil}-trimetil-amonio

Sal de {2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-diisopropil-metil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-trimetil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-propil]-trimetil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-propil]-trimetil-amonio

Sal de {2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-etil}-trimetil-amonio

Sal de {3-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-propil}-trimetil-amonio

Sal de 1-{2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-3-metil-1H-imidazol-3-io

Sal de 1-{3-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]propil}-3-metil-1H-imidazol-3-io

Sal de 1-{2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-1-metilpirrolidinio

Sal de 1-{2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil]-1-metilpiperidinio

Sal de 4-{2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino] etil]-4-metilmorfolin-4-io

Sal de {2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il) amino] etil}-diisopropil-metil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-trimetil-amonio

Sal de [2-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-trimetil-amonio

Sal de 4-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-metil-piperazin-1-io

Sal de [1-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-pirrolidin-3-il]-trimetil-amonio

Sal de 3-[2-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

Sal de [2-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-trimetil-amonio

Sal de {1-[2-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-pirrolidin-3-il)-trimetil-amonio

Sal de (3-Amino-2-metanosulfonil-pirazolo[1,5-a]piridin-4-il)-trimetil-amonio

Sal de (3-Amino-2-metoxi-pirazolo[1,5-a]piridin-4-il)-trimetil-amonio

La naturaleza del contraión no es determinante sobre el poder tintóreo de los compuestos de fórmula (II).

Cuando R'₁ o R'₂ designan un heterociclo, este heterociclo es preferentemente un heterociclo catiónico o un heterociclo sustituido con un radical catiónico. A título de ejemplo, se pueden citar los imidazoles sustituidos con un radical amonio cuaternario o los imidazolios, las piperazinas sustituidas con radical amonio cuaternario o los piperazinios, las pirrolidinas sustituidas con un radical amonio cuaternario o los pirrolidinios, los diazepanes sustituidos con radical amonio cuaternario o los diazepanios.

Según un modo de realización diferente, R'_1 o R'_2 representan un grupo $-N^{\dagger}R_{17}R_{18}R_{19}$, siendo R_{17} , R_{18} y R_{19} unos alquilos lineales o ramificados de C_1 - C_5 eventualmente sustituidos con uno o varios grupos hidroxi, tal como trialquilamonio, tri(hidroxialquil)amonio, hidroxialquil-dialquil-amonio o di(hidroxialquil)alquilamonio.

Los radicales R'_3 , R'_4 y R'_5 pueden ser independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1 - C_4 que puede estar sustituido. A título de ejemplo, se pueden citar los radicales metilo, etilo, hidroxi etilo, amino etilo, propilo, butilo. Según un modo de realización particular, R'_3 , R'_4 y R'_5 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1 - C_4 .

Según un modo de realización particular, R'4 y R'5 forman juntos un anillo parcialmente saturado o insaturado de 5 o 8 eslabones, en particular un ciclopenteno o ciclohexeno, eventualmente sustituido.

Según un modo de realización particular, el compuesto de fórmula (II) corresponde a la fórmula (II') siguiente:

$$\begin{array}{c|c} R'_3 & NH_2 \\ \hline N & Z_1 \\ \hline R'_4 & R'_5 \end{array}$$
 (II')

en la que Z₁, R'₁, R'₃, R'₄ y R'₅ son tales como se han definido anteriormente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Según un modo de realización particular de esta fórmula, Z_1 representa un enlace covalente, un radical -NR'₆(CH₂)_q o un radical -O(CH₂)_p- y R'₁ es un radical catiónico.

La o las bases de oxidación de la invención están generalmente presentes cada una en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea, preferiblemente entre el 0,005 y el 6%.

Los polímeros asociativos son unos polímeros preferentemente hidrosolubles cuyas moléculas son capaces, en un medio acuoso, de asociarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas para llevar a un grosor aumentado del medio. La invención contiene también un polímero asociativo celulósico. Por compuesto celulósico, se entiende según la invención cualquier compuesto polisacarídico que posee en su estructura unas cadenas de residuos de glucosa unidos por unos enlaces β -1,4. Además de las celulosas no sustituidas, los derivados de celulosas pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos. Entre estos derivados, se distinguen los éteres de celulosas, los ésteres de celulosas y los éteres de celulosas. Entre los ésteres de celulosas, se encuentran los ésteres inorgánicos de celulosa (nitratos, sulfatos o fosfatos de celulosa, etc.), los ésteres orgánicos de celulosa (monoacetatos, triacetatos, amidopropionatos, acetatobutiratos, acetatopropionatos o acetatotrimelitatos de celulosa, etc.) y los ésteres mixtos orgánicos/inorgánicos de celulosa tales como los acetatobutiratosulfatos y los acetatopropionatosulfatos de celulosa. Entre los éteres de celulosa, se pueden citar los ftalatos de hidroxipropilmetilcelulosa y los sulfatos de etilcelulosa.

Los compuestos celulósicos de la invención se pueden seleccionar entre las celulosas no sustituidas y los éteres de celulosa.

Entre los éteres de celulosa no iónicos, se pueden citar las alquilcelulosas, tales como las metilcelulosas y las etilcelulosas; las hidroxialquilcelulosas tales como las hidroximetilcelulosas, las hidroxietilcelulosas y las hidroxipropilcelulosas; las celulosas mixtas hidrotialquil-alquilcelulosas, tales como las hidroxipropil-metilcelulosas, las hidroxietil-metilcelulosas, las hidroxietil-etilcelulosas y las hidroxibutil-metilcelulosas.

Entre los éteres de celulosa aniónicos, se pueden citar las carboxialquilcelulosas y sus sales. A título de ejemplo, se pueden citar las carboximetilcelulosas, las carboximetilmetilcelulosas y las carboximetilhidroxietilcelulosas, y sus sales de sodio.

Entre los éteres de celulosa catiónicos, se pueden citar las hidroxietilcelulosas cuaternizadas reticuladas o no. El cuaternizante puede ser en particular el cloruro de glicidiltrimetilamonio o una amina grasa, tal como la laurilamina o la estearilamina. Como otro éter de celulosa catiónico, se puede citar el hidroxietilcelulosahidroxipropiltrimetilamonio.

Los derivados celulósicos útiles en la presente invención pueden ser unos derivados de celulosa cuaternizada de cadena grasa, que son unos polímeros asociativos de tipo catiónico.

Su estructura química comprende unas zonas hidrófilas, y unas zonas hidrófobas caracterizadas por al menos una cadena grasa.

Según la invención, se pueden citar entre ellos y en particular:

- las celulosas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, o mezclas de estos,
- las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, o mezclas de estos.

Los radicales arilo designan preferentemente los grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.

Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas de cadenas grasas de C_8 - C_{30} , los productos QUATRISOFT LM 200° , QUATRISOFT LM-X 529-18-A QUATRISOFT LM-X 529-18B $^{\circ}$ (alquilo de C_{12}) y QUATRISOFT LM-X 529-8 $^{\circ}$ (alquilo de C_{18}) comercializados por la compañía AMERCHOL, y los productos CRODACEL QM $^{\circ}$, CRODACEL QL $^{\circ}$ (alquilo de C_{12}) y CRODACEL QS $^{\circ}$ (alquilo de C_{18}) comercializados por la compañía CRODA.

Una alquilhidroxietilcelulosa cuaternizada de cadena grasa de C₈-C₃₀ particularmente preferida según la invención es la laurilhidroxietilcelulosa cuaternizada.

A título de ejemplo de éteres de celulosa catiónicas utilizables en las composiciones según la presente solicitud, se pueden citar también los que comprenden de 4000 a 10000 unidades anhidroglucosa y que están sustituidos con al menos:

(a) un sustituyente de fórmula (IV): $[R_{54}R_{55}R_{56}R_{59}N^{+}](X_{52}^{-})$

en la que R₅₄ y R₅₅ representan, independientemente el uno del otro, un grupo metilo o etilo,

 R_{56} representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, de C_8 - C_{24} o aralquilo cuya parte alquilo, lineal o ramificada, es de C_8 - C_{24} ,

 R_{59} representa un grupo divalente que permite la unión al grupo anhidroglucosa y seleccionado entre -(B) q_2 -CH $_2$ -CHOH-CH $_2$ - o -(B) q_2 -CH $_2$ -CH $_2$ -,

X₅₂ representa un anión.

 $q2 = 0 \circ 1$.

5

10

15

20

25 B designa un radical divalente (OCH₂CH₂)_{n2},

n2 va de 1 a 100.

(b) un sustituyente de fórmula (V):

 $[R_{51}R_{52}R_{53}R_{58}N^{\dagger}](X_{51})$

en la que R₅₁, R₅₂, R₅₃ representan, independientemente el uno del otro, un grupo metilo o etilo;

30 R₅₈ representa un grupo divalente que permite la unión al grupo anhidroglucosa y seleccionado entre -(A)_{p2}-CH₂-CHOH-CH₂- o -CH₂CH₂-;

X₅₁ representa un anión.

p2 = 0 o 1.

A designa un radical divalente (OCH₂CH₂)_{n3},

35 n3 va de 1 a 100.

Preferentemente, el sustituyente (a) de fórmula (IV) está presente en una media de 0,0003 a 0,08 moles, por mol de unidad anhidroglucosa.

Los éteres de celulosa catiónicos utilizables en las composiciones según la presente solicitud son preferentemente unos hidroxietilcelulosa o hidroxipropilcelulosa.

40 Los éteres de celulosa catiónicos utilizables en las composiciones según la presente solicitud comprenden preferentemente más de 4500, de manera aún más preferida más de 5000, y ventajosamente más de 6000 unidades anhidroglucosa.

Preferentemente, los éteres de celulosa catiónicos utilizables en las composiciones según la presente solicitud comprenden preferentemente hasta 9000, y de manera preferida hasta 8000, unidades de anhidroglucosa.

Estos éteres de celulosa catiónicos y su procedimiento de preparación son descritos en la solicitud WO 2005/000903, la parte de esta solicitud que se refiere a los éteres de celulosa y su procedimiento de preparación se incorpora como referencia en la presente solicitud.

Según una variante preferida, los éteres de celulosa catiónicos utilizables en las composiciones según la presente solicitud están formados de unidades (IX) y de al menos una de las unidades (VI, (VII), (VIII) siguientes:

10 con la condición de que:

ES 2 480 092 T3

el número total de unidades (VI)+(VII)+(VIII)+(IX) esté comprendido entre 4000 y 10000;

la relación [(VIII) + (IXV)] / [(VI) +(VII) + (VIII) + (IX)] vaya de 0,0003 a 0,8;

la relación [(VII) + (IX)] / [(VI) +(VII) + (VIII) + (IX)] vaya de 0,02 a 0,9;

n2 y n3, independientemente el uno del otro, sean de 0 a 5.

10

20

30

 S_{51} , S_{52} , S_{53} , S_{54} y S_{55} representen, independientemente el uno del otro, un grupo metilo o metilo;

 R_{56} represente un grupo alquilo de C_8 - C_{24} o aralquilo cuya parte alquilo es de C_8 - C_{24} , R_{56} comprenda peferentemente de 10 a 24 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, y ventajosamente de 12 a 15 átomos de carbono. Según una variante particular, R_{56} es un grupo dodecilo lineal;

 X_{51} y X_{52} representen unos aniones; preferentemente, se seleccionan, independientemente el uno del otro, entre los iones fosfato, nitrato, sulfato y halogenuro (Cl̄, Br̄, F̄, l̄).

A título de éteres de celulosa catiónicos utilizables, se pueden citar los polímeros de tipo SL-5, SL-30, SL-60 y SL-100 propuestos por la compañía Amerchol.

La composición según la presente solicitud puede comprender uno o varios éteres de celulosa catiónicos según la invención.

- 15 Entre las gomas de guar utilizadas según la presente invención, se pueden citar:
 - la goma de guar hidroxipropilada vendida bajo la denominación "JAGUAR HP8" por la compañía MEY HALL;
 - la goma de guar vendida bajo la denominación "GUARGEL D/15" por la compañía FRANÇAISE DES COLLOIDES.

Entre las gomas de celulosa no iónica utilizadas conforme a la presente invención, se pueden mencionar:

- la metilhidroxipropilcelulosa vendida bajo la denominación "METHOCELF₄M STANDARD" por la compañía DOW CHEMICAL;
- la metilcelulosa vendida bajo la denominación "METIL CELULLOSE 200" por la compañía LASERSON SABETAY;
- la hidroxietilcelulosa vendida bajo la denominación "NATROSOL HHR" por la compañía AQUALON;
- la hidroxipropilcelulosa vendida bajo la denominación "KLUCEL H" por la compañía AQUALON;
- la metilhidroxietilcelulosa vendida bajo la denominación "TILOSE MH 300" por la compañía HOECHST.
- En la composición de la presente invención, el o los polímeros asociativos celulósicos están presentes en una cantidad comprendida generalmente del 0,00001 al 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea, preferiblemente del 0,001 al 5% y aún más preferiblemente del 0,001 al 3% en peso aproximadamente de este peso.
 - La composición tintórea de la invención contiene uno o varios acopladores convencionalmente utilizados para el teñido de fibras queratínicas. Entre estos acopladores, se pueden citar en particular las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos, y sus sales de adición.
- A título de ejemplo de acoplador, se pueden citar el 2-metil-5-aminofenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino 2-metil-fenol, el 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, el 3-aminofenol, el 2,4-dicloro-3-aminofenol, el 5-amino-4-cloro-o-cresol, el 1,3-dihidroxibenceno, el 1,3-dihidroxibenceno, el 1,3-dihidroxibenceno, el 2,4-diamino 1-(β-hidroxietiloxi)benceno, el 2-amino 4-(β-hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, el 1,3-diamino-benceno, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, la 3-ureidoanilina, el 3-ureido 1-dimetilamino-benceno, el sesamol, el 1-β-hidroxietilamino-3,4-metilenodioxibenceno, el α-naftol, el 2 metil-1-naftol, el 1,5-dihidroxinaftaleno, el 2,7-naftalenodiol, el 1-acetoxi-2-metilnaftaleno, el 6-hidroxi-indol, el 4-hidroxi-indol, el 4-hidroxi N-metil-indol, la 2-amino-3-hidroxi-piridina, la 6-hidroxi-benzomorfolina, la 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, la 2,6-dihidroxi-3-4-dimetilpiridina, la 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, el 1-N-(β-hidroxietil)amino-3,4-metileno-dioxibenceno, el 2,6-bis-(β-hidroxietilamino)tolueno, el 3-metil-1-fenil-5-pirazolon-fenil-metil-pirazolono, y sus sales de adición con un ácido.
- La composición de la presente invención puede además comprender una o más bases de oxidación adicionales clásicamente utilizadas en el teñido por oxidación de las diferentes bases de oxidación de fórmula (I). A título de ejemplo, estas bases de oxidación adicionales se seleccionan entre las para-fenilendiaminas distintas de las descritas anteriormente, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los bis-para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas distintas de las bases de oxidación de fórmula (I), y sus sales de adición.

Entre las para-fenilendiaminas, se pueden citar a título de ejemplo, la para-fenilendiamina, la para-toluendiamina, la 2-cloro-para-fenilendiamina, la 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, la N,N-dimetil-para-fenilendiamina, la N,N-dietil-para-fenilendiamina, la N,N-dipropil-para-fenilendiamina, la N,N-dietil-3-metilanilina, la N,N-bis-(β -hidroxietil)para-fenilendiamina, la 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)para-fenilendiamina, la 2- β -hidroxietil-para-fenilendiamina, la 2-fluoro-para-fenilendiamina, la 2-isopropil-para-fenilendiamina, la N-(β -hidroxipropil)-para-fenilendiamina, la 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, la N,N-dimetil 3-metil-para-fenilendiamina, la N,N-(etil, β -hidroxietil)-para-fenilendiamina, la N-(β -nidroxietil)-para-fenilendiamina, la N-(β -nidroxietil)-para-fenilendiamina, la N-fenil-para-fenilendiamina, la N-fenil-para

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Entre las para-fenilendiaminas citadas anteriormente, se prefieren particularmente la para-fenilendiamina, la para-toluendiamina, la 2-isopropil-para-fenilendiamina, la 2- β -hidroxietil-para-fenilendiamina, la 2- β -hidroxietil-para-fenilendiamina, la 2,6-dietil-para-fenilendiamina, la 2,6-dietil-para-fenilendiamina, la 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, la N,N-bis-(β -hidroxietil)para-fenilendiamina, la 2-cloro-para-fenilendiamina, la 2- β -acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bis-fenilalquilendiaminas, se pueden citar a título de ejemplo, el N,N'-bis- $(\beta$ -hidroxietil)N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis- $(\beta$ -hidroxietil)N,N'-bis-(4-aminofenil)etilendiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil)tetrametilenodiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil)tetrametilenodiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil)tetrametilenodiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil)tetrametilenodiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil)tetrametilenodiamina, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los para-aminofenoles, se pueden citar a título de ejemplo, el para-aminofenol, el 4-amino 3-metilfenol, el 4-amino-3-fluorofenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-fluorofenol, el 1-hidroxi-4-metilamino-benceno, el 2-2'-metilenebis-4-aminofenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los orto-aminofenoles, se pueden citar a título de ejemplo, el 2-aminofenol, el 2-amino-5-metilfenol, el 2-amino-6-metilfenol, el 5-acetamido-2-aminofenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bases heteocíclicas, se pueden citar a título de ejemplo, los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos.

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

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar los compuestos descritos por ejemplo en las patentes DE 2359399; JP 88-169571; JP 05-63124; EP 0770375 o solicitud de patente WO 96/15765 como la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, la 2.4-dihidroxi-5.6diaminopirimidina, la 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolo-pirimidínicos tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2750048 y entre los cuales se pueden citar la pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; la 2,5-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; la pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; la 2,7-dimetil pirazolo-[1,5a]-pirimidin-3,5-diamina; el 3-aminopirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; el 3-aminopirazolo-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; el 2-(3aminopirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol, el 2-(7-aminopirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol, el 2-[(3amino-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, el 2-[(7-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il-[1,5-a]pirimidin-3-il-[1 etil)-amino]-etanol, la 5,6-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, la 2,6-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-2,5,N7,N7-tetrametilpirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, 3-amino-5-metil-7diamina. la imidazoli|propilaminopirazolo-[1,5-a]-pirimidina, y sus sales de adición con un ácido y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar los compuestos descritos en las patentes DE 3843892, DE4133957 y las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE-A-195 43 988 como el 4,5-diamino-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)pirazol, el 3,4-diaminopirazol, el 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, el 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, el 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, el 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-hidroxietil)pirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, el 4,5-diamino-1-quetil-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, el 4,5-diamino-1-metil-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, el 3,5-diamino-1-metil-3-metil-3-metil-3-metilpirazol, el 3,5-diamino-1-metil-3-metil-3-metilpirazol, el 3,5-diamino-1-metil-3-metilpirazol, el 3,5-diamino-1-metil-3-metil-3-metil-3-metil-3-metil-3-metil-3-met

Se pueden citar también las diaminopirazolinonas descritas en la solicitud de patente FR2886137 y en particular la 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol-1-ona, y sus sales.

De manera general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores utilizables en el ámbito de la invención se seleccionan en particular entre las sales de adición con un ácido tales como los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos, y las sales de adición con una base tales como la sosa, la potasa, el amoniaco, las aminas o las alcanolaminas.

5

10

15

20

25

30

35

45

50

La composición tintórea conforme a la invención puede contener además uno o varios colorantes directos que pueden ser seleccionados en particular entre los colorantes nitrados de la serie bencénica, los colorantes directos azoicos, los colorantes directos metínicos. Estos colorantes directos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica.

El medio apropiado para el teñido denominado también soporte de teñido comprende generalmente agua o una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico para solubilizar los compuestos que no serían suficientemente solubles en agua. A título de disolvente orgánico, se pueden citar por ejemplo los alcanoles inferiores de C₁-C₄, tales como el etanol y el isopropanol; los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monometiléter y el monometiléter de dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

Los disolventes están, preferentemente, presentes en unas proporciones preferentemente comprendidas entre el 1 y el 40% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso aproximadamente.

La composición tintórea conforme a la invención puede también contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido del cabello, tales como unos agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos o sus mezclas, unos polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros diferentes de los de la invención, unos agentes antioxidantes, unos agentes de penetración, unos agentes secuestrantes, unos perfumes, unos tampones, unos agentes dispersantes, unos agentes de acondicionamiento tales como, por ejemplo, unas siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, unos agentes filmógenos, unas ceramidas, unos agentes conservantes, unos agentes opacificantes.

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

Por supuesto, el experto en la técnica seleccionará este o estos eventuales compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente con la composición de teñido por oxidación conforme a la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

El pH de la composición tintórea conforme a la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Este se puede ajustar al valor deseado mediante agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en el teñido de las fibras queratínicas o también con la ayuda de sistemas de tampones clásicos.

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

40 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 (X) siguiente:

$$R_a$$
 $N \cdot W \cdot N$ R_b R_d (X)

en la que W es un resto de propileno eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C_1 - C_4 ; R_a , R_b , R_c y R_d , 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 tintórea según la invención puede presentarse en formas diversas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles o cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano.

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento en el que se aplica sobre las fibras la composición según la presente invención tal como se ha definido anteriormente, en presencia de un agente oxidante durante un

tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada. El color puede ser revelado a pH ácido, neutro o alcalino y el agente oxidante puede ser añadido a la composición de la invención justo en el momento del uso o se puede realizar a partir de una composición oxidante que lo contiene, aplicada simultánea o secuencialmente a la composición de la invención.

5 La revelación a pH ácido puede ser particularmente interesante.

Según un modo de realización particular, la composición según la presente invención está mezclada, preferentemente en el momento del uso, a una composición que contiene, en un medio apropiado para el teñido, al menos un agente oxidante, estando este agente oxidante presente en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración. La mezcla obtenida se aplica después sobre las fibras queratínicas. Después de un tiempo de reposo de 3 a 50 minutos aproximadamente, preferentemente de 5 a 30 minutos aproximadamente, las fibras queratínicas son aclaradas, lavadas con champú, aclaradas de nuevo y después secadas.

Los agentes oxidantes clásicamente utilizados para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y persulfatos, los perácidos y las enzimas oxidasas entre las cuales se pueden citar las peroxidasas, las óxido-reductasas de 2 electrones tales como las uricasas y las oxigenasas de 4 electrones como las lacasas. Es particularmente preferido el peróxido de hidrógeno.

La composición oxidante puede también contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido del cabello y tales como se han definido anteriormente.

El pH de la composición oxidante que contiene el agente oxidante es tal que después de la mezcla con la composición tintórea, el pH de la composición resultante aplicada sobre las fibras queratínicas varía preferentemente entre 3 y 12 aproximadamente, y aún más preferiblemente entre 5 y 11. Se puede ajustar al valor deseado mediante agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en el teñido de las fibras queratínicas y tales como se han definido anteriormente.

La composición lista para su uso que se aplica finalmente sobre las fibras queratínicas puede presentarse en diversas formas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles o cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano.

La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimentos o "kits" de teñido en el que un primer compartimento contiene la composición tintórea de la presente invención definida anteriormente y un segundo compartimento contiene un agente oxidante. Este dispositivo puede estar equipado de un medio que permite liberar sobre el cabello la mezcla deseada, tales como los dispositivos descritos en la patente FR-2 586 913 a nombre de la solicitante.

A partir de este dispositivo, es posible teñir las fibras queratínicas a partir de un procedimiento que comprende la mezcla de una composición tintórea que comprende una o varias bases de oxidación de fórmula (I) y/o (II), uno o varios acopladores y uno o varios tensioactivos según la invención con un agente oxidante, y la aplicación de la mezcla obtenida sobre las fibras queratínicas durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención, sin presentar no obstante un carácter limitativo.

Ejemplo 1

10

15

20

25

30

35

La composición 1 comprende los colorantes siguientes

En moles por 100 g de composición	B2	C2
Composición 1	0,008	0,008
B2= Clorhidrato de 2-[(3-aminopirazolo[1,5	i-a]piridin-2-il)c	xi]etanol,
C2= 2-Cloro 6-metil-3-aminofenol		

40 introducidos en el medio siguiente:

Mezcla de alcoholes lineales de C_{18} a C_{24} ($C_{18}/C_{20}/C_{22}/C_{24}$:7/57/30/6 - contenido en alcohol > 95 %)	3,0 g
Alcohol estearílico oxietilenado (2 OE)	4,5 g
Alcohol estearílico oxietilenado (21 OE)	1,75 g
Ácido oleico	2,6 g
Natrosol plus grade 330CS vendido por la compañía Aqualon	1,0 g

Ácido poliacrílico reticulado		0,4 g
Hidroxipropilmetilcelulosa		0,2 g
Monoetalnolamida de ácido esteárico		3,0 g
Merquat 100 en solución acuosa al 40%		4 g
Polímero catiónico de fórmula (W)		2 g
Propilenglicol		2 g
Metabisulfita de sodio		0,71 g
EDTA (ácido etilendiamina tetra-acético)		0,2 g
Terc-butilhidroquinona		0,3 g
Monoetanolamina		1 g
Amoniaco a 20% de NH ₃		11 g
Perfume	C.S	
Afua desmineralizada	c.s.p	

Modo de aplicación

La composición se diluye extemporáneamente con 1,5 veces su volumen de agua oxigenada a 25 volúmenes y cuyo pH es de 3.

5 La mezcla así realizada se aplica sobre cabellos blancos naturales al 90% blancos, a razón de 30 g por 3 g de cabellos durante 30 minutos.

El cabello es después aclarado, lavado con un champú estándar y secado.

Resultado

La coloración capilar se evalúa visualmente.

	Altura de tono	Reflejo
Composición 1	Rubio oscuro	Rojo violáceo

Este matiz es fuerte y uniforme

Ejemplo 2

10

La composición 2 comprende los colorantes siguientes:

En moles para 100 g de composición	В3	C3
Composición 2	0,008	0,008
B3= Clorhidrato de cloruro de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanaminio		
C3= 2-Metil-5-beta-hidroxietilaminofenol		

15 introducidos en el medio siguiente:

Alcohol decílico oxietilenado a 12 moles O.E	7,5 g
Alcohol oleocetílico oxietilenado a 30 moles O.E	6,0 g
Alxohol láurico oxietilenado a 12 moles O.E	7,5 g
Ácido láurico	2,5 g
Alcohol cetilestearílico (C ₁₆ /C ₁₈ 50/50)	10,0 g
Ácido poliacrílico reticulado (a 5 g% en agua)	8.0 g

ES 2 480 092 T3

Sílice pirogenada hidrófoba		1,0 g
Propilenglicol		10,0 g
Monoetanolamina pura		5,0 g
Polímero SL-60 Amerchol		0,25 g
Monoestearato de glicerol		1,0 g
Tiolactato deamonio al 58% en solución acuosa		0,8 g
Agua desmineralizada	c.s.p	100 g

Modo de aplicación

La composición se diluye extemporáneamente con 1,5 veces su peso de agua oxigenada a 9 volúmenes y cuyo pH es de 3.

La mezcla así realizada se aplica sobre unos cabellos blancos naturales al 90% blancos, a razón de 30 g por 3 g de cabellos durante 20 minutos.

El cabello es después aclarado, lavado con un champú estándar y secado.

Resultados

La coloración capilar se evalúa visualmente.

	Altura de tono	Reflejo
Composición 2	Rubio oscuro	Púrpura Irisado Cromático

Este matiz es fuerte y uniforme

Ejemplo 3

La composición 3 comprende los colorantes siguientes:

En moles para 100 g de composición	B4	C4
Composición 3	0,0055	0,0055
B4= Clorhidrato de 2-[(3-aminopirazolo	[1,5-a]piridin-2-il)ox	i]etanol
C4 = 2,4-Diaminofenoxietanol		

15 Esta composición colorante se ha introducido en el soporte siguiente:

Alcohol cetilestearílico (C ₁₆ /C ₁₈ 50/50)		16,2 g
Ácido oleico		2,7 g
Alcohol oleocetílico oxietilenado a 30 moles O.E		3,6 g
Alcohol oleico		2,7 g
Óxido de titanio (anastaso no trado revestido de Polidimetilsiloxano (98/2)		0,18 g
Policondensado tetrametilhexametilenodiamina/dicloro-1,3-propileno en solución acuosa	a al 60%	6,66 g
Polímero SL-100 Amerchol		0,15 g
Monoetanolamina pura		0,63 g
Metabisulfito de sodio		0,71 g
E.D.T.A		2,4 g
Amoniaco al 20% de NH ₃		11 g
Agua desmineralizada c.	s.p	100 g

ES 2 480 092 T3

Modo de aplicación

La composición se diluye extemporáneamente con 1,5 veces su peso de agua oxigenada a 20 volúmenes y cuyo pH es de 3.

5 La mezcla así realizada se aplica sobre los cabellos blancos naturales al 90% de blancos, a razón de 30 g por 3 g de cabellos durante 15 minutos.

El cabello es después aclarado, lavado con un champú estándar y secado.

Resultados

La coloración capilar se evalúa visualmente.

	Altura de tono	Reflejo
Composición 3	Rubio oscuro	Rojo irisado

10

Este matiz es fuerte y uniforme.

REIVINDICACIONES

1. Composición tintórea que comprende, en un medio de teñido apropiado, al menos una base de oxidación aminopirazolopiridina seleccionada entre las bases de fórmula (I) o (II),

$$R_{3} \xrightarrow{5} N - N - N$$

$$R_{4} \xrightarrow{6} 7 R_{5}$$

$$(I)$$

5 en la que:

10

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno; un radical -NHSO₃H; un radical hidroxilo; un radical alquilo(C_1 - C_4); un radical alcoxi(C_1 - C_4); un radical alquilo(C_1 - C_4)-tio; mono-alquilo(C_1 - C_4)-amino; un radical di-alquilo(C_1 - C_4)-amino en el que los dos grupos alquilo pueden, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, formar un anillo que puede ser interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno o de azufre; un heterociclo; un radical nitro; un radical fenilo; un radical carbonilo; un radical alcoxi(C_1 - C_4)-carbonilo; un radical carboxamido; un radical ciano; un radical amino; un radical sulfonilo; un radical - CO_2 H, un radical - CO_3 H; un radical - CO_3 H; un radical - CO_4 H; o un grupo:

en el que R''' representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno, Q representa un átomo de oxígeno, un grupo NH o NH-alquilo (C₁-C₄), e Y representa un radical hidroxilo, amino, alquilo de C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄), alquil(C₁-C₄)-amino, o di-alquil(C₁-C₄)-amino.

$$R'_{2}$$
 Z_{2}
 NH_{2}
 R'_{3}
 R'_{4}
 R'_{5}
 R'_{1}
 R'_{1}
 X

en la que

- * Z₁ y Z₂ representan independientemente
- un enlace covalente simple,
 - un radical divalente seleccionado entre
 - un radical -O(CH₂)₀-, designando p un número entero que va de 0 a 6
 - un radical -NR' $_6$ (CH $_2$) $_q$ (C $_6$ H $_4$) $_t$ -, designando q un número entero que va de 0 a 6 y t designando 0 o 1. R' $_6$ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C $_1$ -C $_6$ eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxi.
 - * Z₁ puede también representar un radical divalente -S-, -SO-, -SO₂- cuando R'₁ es un radical metilo,
 - * R'₁ y R'₂ representan independientemente:
 - un hidrógeno

25

30

- un radical alquilo de C₁-C₁₀, eventualmente sustituido y eventualmente interrumpido por un heteroátomo o un grupo seleccionado entre O, N, Si, S, SO, SO₂,

- un halógeno,

- un radical SO₃H,
- un anillo de 5 a 8 eslabones, sustituido o no, saturado, insaturado o aromático, que contiene eventualmente uno o más heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO₂, -CO-, pudiendo el anillo ser catiónico y/o sustituido por un radical catiónico,
- un grupo -N $^{+}R_{17}R_{18}R_{19}$, siendo R_{17} , R_{18} y R_{19} , unos alquilos lineales o ramificados de C_1 - C_5 eventualmente sustituidos con uno o varios grupos hidroxi.
- cuando Z_1 con respecto a Z_2 representa un enlace covalente, entonces R'_1 con respecto a R'_2 puede también representar un radical:
- 10 alquilcarbonilo de C₁-C₆, eventualmente sustituido
 - -O-CO-R, -CO-O-R, NR-CO-R' o -CO-NRR' en los que R y R' representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1 - C_6 eventualmente sustituido,
 - * R'₃, R'₄ y R'₅, idénticos o diferentes, representan
 - un átomo de hidrógeno.
- 15 un radical hidroxilo,
 - un radical alcoxi de C₁-C₆,
 - un radical alquiltio de C₁-C₆,
 - un radical amino,
 - un radical monoalquilamino,
- un radical dialquilamino de C₁-C₆ en el que los radicales alquilo pueden formar, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 8 eslabones, saturado, insaturado, aromático o no, que puede contener uno o varios heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO₂, CO, pudiendo dicho heterociclo ser catiónico, y/o estar sustituido por un radical catiónico,
 - un radical alquilcarbonilo en C₁-C₆, eventualmente sustituido,
- un radical -O-CO-R, -CO-O-R, NR-CO-R' o -CO-NRR' con R y R' tales como se han definido anteriormente,
 - un halógeno,
 - un radical -NHSO₃H,
 - un radical alguilo de C₁-C₄ eventualmente sustituido,
 - un anillo carbonado saturado, insaturado o aromático, eventualmente sustituido.
- R'₃, R'₄ y R'₅, pueden formar dos a dos un anillo parcialmente saturado o no,
 - * X representa un ión o un grupo de iones que permiten asegurar la electronegatividad del derivado de fórmula (II), con la condición de que al menos uno de los grupos R'₁ y R'₂ represente un radical catiónico.
 - * uno o varios acopladores,
 - * uno o varios polímeros asociativos seleccionados entre los polímeros asociativos celulósicos.
- 35 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que los compuestos de fórmula (I) se seleccionan entre los compuestos de subfórmula siguiente, y sus sales de adición con un ácido o con una base:

en la que:

5

 R_1 , R_2 , R_3 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno; un radical hidroxilo; un radical alquilo(C_1 - C_4); un radical alquilo(C_1 - C_4)-tio; un radical alcoxi(C_1 - C_4); un radical -NHSO $_3$ H; un radical amino; un radical alquilo(C_1 - C_4)-amino; un radical di-alquilo(C_1 - C_4)-amino en el que los dos grupos alquilo pueden, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, formar un anillo que puede ser interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno o de azufre; un heterociclo tal como se ha definido antes; un radical sulfonamida, un radical carbonilo, un radical alcoxi(C_1 - C_4)-carbonilo, un radical carboxamido, o un grupo de fórmula:

- en la que R''' representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno, Q representa un átomo de oxígeno, un grupo NH o NH-alquilo(C₁-C₄), e Y representa un radical hidroxilo, amino, alquilo de C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄), alquil(C₁-C₄)-amino, o di-alquil(C₁-C₄)-amino.
 - 3. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que las 3-aminopirazolo-[1,5-a]-piridinas de fórmula (I), se seleccionan entre:
- 15 la pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina;
 - la 2-acetilaminopirazolo-[1,5-a]piridin-3-ilamina;
 - la 2-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina;
 - el ácido 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico;
 - la 2-metoxi-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamino;
- el (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-metanol;
 - el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-etanol;
 - el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-etanol;
 - el (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-metanol;
 - la 3,6-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina;
- la 3,4-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina;
 - la pirazolo[1,5-a]piridin-3,7-diamina;
 - la 7-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina;
 - la pirazolo[1,5-a]piridin-3,5-diamina;
 - la 5-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina;
- el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol;
 - el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol;
 - la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-ol;
 - la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-4-ol;

- la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-6-ol;
- la 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-ol;

5

20

y sus sales de adición con un ácido o con una base.

- 4. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que, en la fórmula (II), Z₁ y/o Z₂ representa un enlace covalente, un radical -NR'₆(CH₂)₀- o un radical -O(CH₂)₀ y R'₁ y/o R'₂ es un radical catiónico.
- 5. Composición según la reivindicación 4 en la que R'₁ o R'₂ designan los imidazoles sustituidos con un radical amonio cuaternario o los imidazolios, las piperazinas sustituidas con radical amonio cuaternario o los piperazinios, las pirrolidinas sustituidas con un radical amonio cuaternario o los pirrolidinios, los diazepanes sustituidos con radical amonio cuaternario o los diazepanios.
- 10 6. Composición según la reivindicación 4 en la que R'₁ y R'₂ representan independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo trialquilamonio, tri(hidroxialquil)amonio, hidroxialquil-dialquil-amonio o di(hidroxialquil)alquilamonio.
 - 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que los radicales R'₃, R'₄ y R'₅ de la fórmula (II) representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ que puede estar sustituido.
- 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el compuesto de fórmula (II) corresponde a

en la que Z₁, R'₁, R'₃, R'₄ y R'₅ son tales como se definen en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

- 9. Composición según la reivindicación 8 en la que Z_1 representa un enlace covalente, un radical -NR'₆(CH₂)_q- o un radical -O(CH₂)_p- y R'₁ es un radical catiónico.
- 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el compuesto de fórmula (II) se selecciona entre:

Sal de [2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-trimetil-amonio

Sal de 3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-metil-3H-imidazol-1-io

Sal de [2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-etil-dimetil-amonio

Sal de [2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-(2-hidroxi-etil)-dimetil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-trimetil-amonio

Sal de [4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-butil]-trimetil-amonio

Sal de [5-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-pentil]-trimetil-amonio

Sal de 3-[2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

Sal de 3-[3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

$$NH_2$$
 NH_2
 NH_2

Sal de 3-[3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-1-(2-hidroxi-etil)-3H-imidazol-1-io

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{N-N} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{X} \\ \end{array}$$

Sal de 3-[2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-1-(2-hidroxi-etil)-3H-imidazol-1-io

Sal de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metilpirrolidinio

Sal de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metilpiperidinio

Sal de 4-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-4-metilmorfolin-4-io

Sal de {2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-trimetil-amonio

Sal de {2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-diisopropil-metil-amonio

$$NH_2$$

Sal de 1-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-metilpirrolidinio

Sal de [1-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-pirrolidin-3-il]-trimetil-amonio

Sal de 1-[3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-1-metilpiperidinio

Sal de 4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetil-piperazin-1-io

Sal de 4-[2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-1,1-dimetil-piperazin-1-io

Sal de 4-[2-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-1-metil-1-propil-piperazin-1-io

Sal de 4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-(2-hidroxi-etil)-piperazin-1-io

Sal de [4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-fenil]-trimetil-amonio

Sal de 3-[3-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

Sal de 4-(3-Amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetil-[1,4]diazepan-1-io

Sal de [2-(3-Amino-6,7-di metil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-trimetil-amonio

Sal de 4-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetil-piperazin-1-io

 $Sal\ de\ 4-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-(2-hidroxi-etil)-1-metil-piperazin-1-io$

Sal de [1-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-pirrolidin-3-il]-trimetil-amonio

Sal de 1-(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-metilpirrolidinio

Sal de [1-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-piridin-3-il (2-hidroxi-etil)-dimetil-amonio

Sal de {1-[2-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-pirrolidin-3-il}-trimetil-amonio

Sal de 1-{2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metil pirrolidinio

Sal de 1-{2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metilpiperidinio

Sal de 4-{2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-4-metilmorfolin-4-io

$$NH_2$$
 N^+
 X^-

Sal de {2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pyhdin-2-il)oxi]etil}-trimetil-amonio

Sal de {2-[(3-amino-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-diisopropil-metil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-trimetil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-6,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-propil]-trimetil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-propil]-trimetil-amonio

Sal de {2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-etil}-trimetil-amonio

Sal de {3-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-propil}-trimetil-amonio

Sal de 1-{2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-3-metil-1H-imidazol-3-io

Sal de 1-{3-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]propil}-3-metil-1H-imidazol-3-io

Sal de 1-{2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-1-metilpirrolidinio

Sal de 1-{2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil]-1-metilpiperidinio

Sal de 4-{2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino] etil]-4-metilmorfolin-4-io

Sal de {2-[(3-amino-7,8-dihidro-6H-ciclopenta[e]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il) amino]etil}-diisopropil-metil-amonio

Sal de [3-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-propil]-trimetil-amonio

Sal de [2-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-ilamino)-etil]-trimetil-amonio

Sal de 4-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1-metil-piperazin-1-io

Sal de [1-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-pirrolidin-3-il]-trimetil-amonio

Sal de 3-[2-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

Sal de [2-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-trimetil-amonio

Sal de {1-[2-(3-Amino-4-dimetilamino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-iloxi)-etil]-pirrolidin-3-il)-trimetil-amonio

Sal de (3-Amino-2-metanosulfonil-pirazolo[1,5-a]piridin-4-il)-trimetil-amonio

5

10

15

20

Sal de (3-Amino-2-metoxi-pirazolo[1,5-a]piridin-4-il)-trimetil-amonio

- 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los éteres de celulosa no iónicos se seleccionan entre las alquilcelulosas, las hidroxialquilcelulosas y las hidroxialquil-alquilcelulosas.
- 12. Composición según la reivindicación 11, caracterizada por que las hidroxialquilcelulosas se seleccionan entre las hidroximetilcelulosas, las hidroxietilcelulosas y las hidroxipropilcelulosas.
- 13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las celulosas son unas celulosas modificadas por un grupo hidrófobo, pudiendo estas celulosas ser catiónicas o no catiónicas.
- 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los derivados de celulosa son unas celulosas cuaternizadas que comprenden al menos una cadena grasa (C_8 - C_{30}) seleccionada del grupo formado por las celulosas y las hidroxietilcelulosas, cuaternizadas modificadas por unos grupos alquilo, o arilalquilo, o alquilarilo que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, o mezclas de estos.
- 15. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un acoplador seleccionado entre las metafenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los metadifenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos, y sus sales de adición.
- 16. Procedimiento de teñido por oxidación de las fibras queratínicas, caracterizado por que se aplica sobre las fibras una composición tintórea tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en presencia de un agente oxidante durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.
 - 17. Dispositivo de varios compartimentos en el que un primer compartimento contiene una composición tintórea tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 y un segundo compartimento contiene un agente oxidante.