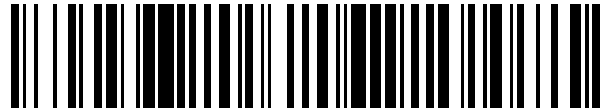


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 188**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

C07D 471/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2010 E 10161248 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2248515**

54 Título: **Utilización para la coloración de las fibras queratínicas de un compuesto de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina**

30 Prioridad:

30.04.2009 FR 0952895

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

18.03.2016

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**FADLI, AZIZ y
BLAIS, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 564 188 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

Utilización para la coloración de las fibras queratínicas de un compuesto de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina

5 La presente invención tiene por objeto la utilización para la coloración de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, de un compuesto de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina.

10 Se conoce teñir las fibras queratínicas con unas composiciones tintóreas que contienen unos colorantes directos. Estos compuestos son unas moléculas coloreadas y colorantes que tienen una afinidad para las fibras. Se conoce por ejemplo utilizar unos colorantes directos del tipo nitrados bencénicos, unos colorantes antraquinónicos, unas nitropiridinas, unos colorantes de tipo azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetano.

15 Habitualmente, estos colorantes son aplicados sobre las fibras, eventualmente en presencia de un agente oxidante, si se desea obtener un efecto simultáneo de decoloración de las fibras. Una vez transcurrido el tiempo de exposición, las fibras se aclaran, eventualmente se lavan y se secan.

20 Las coloraciones que resultan de la utilización de colorantes directos son unas coloraciones frecuentemente cromáticas que son, no obstante, temporales o semi-permanentes ya que la naturaleza de las interacciones que unen los colorantes directos a las fibras queratínicas y su desorción de la superficie y/o del núcleo de la fibra, son responsables de su baja potencia tintórea y de su mala resistencia relativa a los lavados y a la transpiración. Estos colorantes directos son además, generalmente, sensibles a la luz ya que la resistencia del cromóforo frente a ataques fotoquímicos es bajo, lo que conduce a un apagado de la coloración de los cabellos en el tiempo. La sensibilidad de estos colorantes a la luz depende de su distribución uniforme o en agregados en y/o sobre la fibra queratínica.

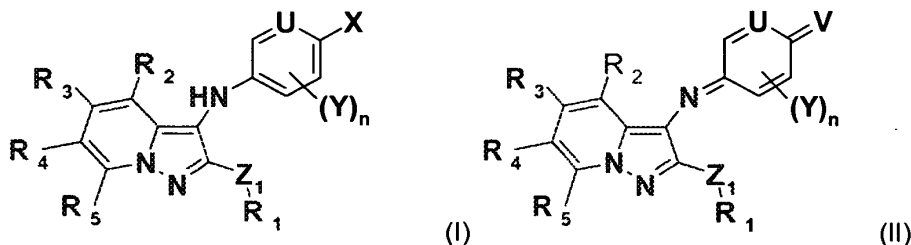
30 Para obtener el mismo resultado, es también posible utilizar la forma reducida no coloreada de estos colorantes y aplicarla sobre las fibras queratínicas en presencia de oxidante para generar la forma oxidada coloreada y colorante. La coloración obtenida puede entonces ser difuminada y después reformada rápidamente pasando de una forma a otra.

35 Así, se conoce de la solicitud de patente francesa FR 2 917 737 utilizar unos compuestos de tipo azometínico con unidad pirazolinona y sus formas reducidas para obtener una coloración de las fibras queratínicas que puede eliminarse y después reformarse fácilmente.

El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos colorantes directos que permitan teñir las fibras queratínicas de manera reversible llevando al mismo tiempo a buenas propiedades tintóreas.

40 En particular, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar unos colorantes directos que permitan obtener una coloración con matices variados, potente, cromática, estética, poco selectiva y que resista bien a las diversas agresiones que pueda sufrir el cabello, tales como los champúes, la luz, el sudor y las deformaciones permanentes, y que pueda eliminarse fácilmente.

45 Este objetivo se alcanza con la presente invención, que tiene por objeto la utilización para la coloración de las fibras queratínicas de al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II), que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, así como sus sales de adición con un ácido y sus solvatos:



en las que:

55 * Z_1 representa un átomo de oxígeno, un grupo NR_6 , cuando Z_1 representa NR_6 entonces R_1 y R_6 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado, insaturado o aromático, de 5 a 8 miembros, eventualmente sustituido,

Z₁ puede también representar un radical divalente S, SO, SO₂ cuando R₁ es un radical metilo,

* R₁ y R₆ representan independientemente:

5 - un átomo de hidrógeno,

- un radical alquilo de C₁-C₁₀ eventualmente sustituido, pudiendo el sustituyente eventualmente ser un (hetero)ciclo saturado, insaturado o aromático de 5 a 8 miembros, eventualmente sustituido,

10 - un (hetero)ciclo saturado, insaturado o aromático de 5 a 8 miembros, eventualmente sustituido,

* R₂, R₃, R₄, R₅, independientemente, representan:

15 - un átomo de hidrógeno,

- un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente sustituido,

20 - un grupo seleccionado entre NH₂, NHR₁₀, NR₁₁R₁₂, OH, OR₉, con R₉ y R₁₀ representando un alquilo de C₁-C₆ lineal o ramificado, eventualmente sustituido, R₁₁ y R₁₂ idénticos o diferentes representan un alquilo de C₁-C₆ lineal o ramificado, eventualmente sustituido, pudiendo formar R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado, insaturado, o aromático, de 5 a 8 miembros que contiene eventualmente uno o varios otros heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO₂, CO, estando el heterociclo eventualmente sustituido,

25 * R₂, R₃, R₄, R₅, pueden formar de dos en dos con unos radicales adyacentes un (hetero)ciclo saturado o insaturado, eventualmente sustituido,

* n es un número entero comprendido entre 0 y 3;

30 * U representa CR o N;

* R representa

35 - un átomo de hidrógeno,

- un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;

- un radical alcoxi de C₁-C₄ eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;

- un radical (di)alquil(C₁-C₄)amino cuya parte alquilo está eventualmente sustituida con un radical hidroxilo;

40 * X representa:

- un radical hidroxilo;

45 - un grupo NR'₁R''₁ con R'₁ y R''₁ seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₂), amino, (di)alquil(C₁-C₂)amino; un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi de (C₁-C₂);

50 cuando R'₁ y R''₁ son diferentes del hidrógeno, R'₁ y R''₁ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que comprende 5 a 7 miembros, cuyos átomos de carbono pueden estar sustituidos con un átomo de oxígeno o de nitrógeno, estando este heterociclo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxi, carboxamido, alcoxi de (C₁-C₂), alquilo de C₁-C₄ eventualmente sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi, sulfonilo;

55 cuando X representa un grupo NHR'₁ y que U representa un grupo CR en el que R designa un radical alcoxi, entonces X y U pueden formar un anillo de 6 miembros del tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilos de C₁-C₄;

60 * V representa

- o un átomo de oxígeno;

65 - o un grupo NR'₁ con R'₁ seleccionado entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₂), amino, (di)alquil(C₁-

C₂)amino; un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi de (C₁-C₂);

5 cuando V representa un grupo NR'₁ y U representa un grupo CR en el que R designa un radical alcoxi, entonces V y U pueden formar un anillo de 6 miembros del tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilos C₁-C₄;

* Y, idénticos o diferentes, representan:

10 - un radical hidroxilo;

- un radical alquilo de C₁-C₄;

15 - un radical hidroxialquilo de C₁-C₄;

- un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, de yodo, de flúor o de bromo;

20 - un átomo de oxígeno sustituido con un radical seleccionado entre un radical alquilo de C₁-C₄, un radical arilo y un radical heteroarilo, pudiendo estos estar sustituidos con uno o varios radicales hidroxilo;

- un grupo NR'₂R'₃;

R'₂ y R'₃, idénticos o diferentes, se pueden seleccionar entre

25 - un átomo de hidrógeno;

- un radical alquilcarbonilo de C₁-C₄ eventualmente sustituido con un grupo amonio cuaternario tal como por ejemplo un trialquilamonio o con un heterociclo nitrogenado catiónico o no como, por ejemplo, un grupo imidazol, un grupo tiazol, un grupo piridina, un grupo piperidina, un grupo pirrolidina, un grupo pirimidina, un grupo pirazina, un grupo imidazolio, un grupo piridinio, un grupo tiazolio, un grupo pirrolidinio, un grupo piperidinio, un grupo pirimidinio, siendo estos heterociclos nitrogenados ellos mismos eventualmente sustituidos con uno o varios radicales alquilo de C₁-C₄;

35 - un radical aminocarbonilo;

- un radical alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi de (C₁-C₂), amino, (di)alquil(C₁-C₂)amino;

40 - un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi de (C₁-C₂);

45 R'₂ y R'₃ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que comprende de 5 a 7 miembros, cuyos átomos de carbono pueden estar sustituidos con un átomo de oxígeno o de nitrógeno, estando este heterociclo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxilo, (di)alquilcarboxamido, alcoxi de (C₁-C₂), alquilo de C₁-C₄ eventualmente sustituidos por uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxilo, sulfonilo;

50 - dos radicales Y llevados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un grupo cíclico o heterocíclico, saturado o insaturado, aromático o no aromático, que comprende de 5 a 6 miembros, por ejemplo un anillo benceno, pirrol, pirrolidina, pirazol, furano, pirrolidina, morfolino o imidazol, eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C₁-C₄.

55 La presente invención tiene también por objeto los nuevos compuestos seleccionados entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos

60 La presente invención tiene igualmente por objeto una composición para la coloración de las fibras queratínicas que comprende, en un medio apropiado para el tinte, al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponde a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

65 La presente invención tiene también por objeto un procedimiento para la coloración de las fibras queratínicas que utiliza unos compuestos seleccionados entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo

azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos

5 La presente invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimientos para la realización del procedimiento conforme a la invención.

Salvo que se indique de otra manera, los límites de las gamas de valores que son dados en el ámbito de la invención están incluidos en estas gamas.

10 En el ámbito de la invención, salvo que se indique lo contrario, se entiende por radical alquilo, los radicales alquilo lineales o ramificados, que pueden estar sustituidos o no sustituidos. Salvo que se de una lista explícita, pueden estar sustituidos por cualquier sustituyente clásico en el campo de la coloración y que no cambie las propiedades colorantes de los compuestos de la fórmula (I) y/o (II).

15 Un radical alcoxi es un radical alquilo-O-, siendo el radical alquilo tal como se ha definido anteriormente.

Un radical (di)alquilamino es un radical amino que puede estar sustituido con uno o dos radicales alquilo.

20 Un radical (di)alquilcarboxamido es un radical carboxamido que puede estar sustituido con uno o dos radicales alquilo.

25 Asimismo, cuando los radicales (hetero)cíclicos definidos por la fórmula (I) y/o (II) están sustituidos, pueden estar sustituidos por cualquier radical clásico en el campo de la coloración que no cambie las propiedades de colorante de los compuestos de la fórmula (I) y/o (II). A título de ejemplos de sustituyentes de los anillos o heterociclos, se pueden citar los radicales alquilo, los radicales alquilo sustituidos, los radicales hidroxilo, alcoxi, amino, alquilamino, dialquilamino, tio, alquiltio, carboxilo, alquilcarboxilo, sulfonilo, amido, etc.

30 El heterociclo nitrogenado formado por R_1 y R_6 puede contener uno u varios otros heteroátomos, en particular un heteroátomo seleccionado entre N, O, S, SO, SO_2 , -CO- y sus combinaciones. Puede estar además sustituido o no, en particular como se describió anteriormente.

35 En las fórmulas (I) y (II) anteriores, cuando R_1 y/o R_6 representan un radical alquilo sustituido, entonces los sustituyentes se seleccionan en particular entre los halógenos, los radicales -OH, -OR₉, -NH₂, -NHR₁₀, -NR₁₁R₁₂, -COR₁₃, -O-CO-R₁₃, -CO-OR₁₄, -NR₁₅-CO-R₁₆, -CO-NR₁₅R₁₆, -SO₃H, los radicales cíclicos saturados o insaturados que contienen eventualmente un heteroátomo seleccionado entre N, S, O, pudiendo el anillo estar el mismo sustituido, en los que R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ idénticos o diferentes son tales como se han definido anteriormente; R₁₃, R₁₄, R₁₅ y R₁₆, idénticos o diferentes, representan un hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₆. En las fórmulas (I) y (II) anteriores, cuando R_1 y/o R_6 representan un radical alquilo sustituido, entonces los sustituyentes se seleccionan también entre los radicales -OSO₂R, representando R un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₄ o un radical aromático eventualmente sustituido. A título de ejemplo, se pueden citar los radicales -OH, -OR₉, -NH₂, -NHR₁₀, -NR₁₁R₁₂, -COR₁₃, los radicales cíclicos de tipo imidazol, piperazina, pirrolidina, piridina, piperidina, morfolina, pirimidina.

45 Según un modo de realización particular de la invención, los compuestos de la fórmula (I) o (II) anterior son tales que Z₁ representa un átomo de oxígeno, un radical NR₆ o un radical NR₆ que forma con R_1 un heterociclo.

50 El radical R₆ se puede seleccionar entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₆ o un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un radical hidroxilo, un radical amino, un radical alquil(C₁-C₄)amino, un radical dialquil(C₁-C₄)amino, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un heterociclo nitrogenado, por ejemplo piperazinilo, imidazolilo, pirrolidinilo, piridinilo, morfolinilo y piperidinilo.

Según este modo de realización, Z₁ representa preferentemente un átomo de oxígeno o un radical NH.

55 Según la invención, el radical R₁ puede ser seleccionado entre un radical alquilo de C₁-C₆, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un hidroxilo, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un amino o (di)alquil(C₁-C₄)amino, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un heterociclo nitrogenado, por ejemplo piperazinilo, imidazolilo, pirrolidinilo, piridinilo, morfolinilo, piperidinilo. Por ejemplo R₁ se selecciona entre un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un amino o un alquil(C₁-C₄)amino.

60 Preferentemente, el radical R₁ representa un radical alquilo de C₁-C₆, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un hidroxilo, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un amino o (di)alquil(C₁-C₄)amino, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido por un heterociclo nitrogenado seleccionado entre imidazolilo, pirrolidinilo o piperidinilo.

Según el modo de realización particular en el que R_1 y R_6 forman juntos un heterociclo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, entonces el heterociclo se puede seleccionar entre los imidazoles, las piperazinas, las pirrolidinas, los diazepanes, pudiendo estos heterociclos estar sustituidos o no.

- 5 Cuando R_2 , R_3 , R_4 y R_5 representan un radical alquilo sustituido, entonces este radical alquilo puede estar en particular sustituido con un grupo seleccionado entre OH, OR₉, NH₂, NHR₁₀, NR₁₁R₁₂ o SR₉, en los que R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} idénticos o diferentes son tales como se han definido anteriormente.

A título de ejemplo, se pueden citar los radicales metilo, etilo, hidroxietilo, aminoetilo, propilo, butilo.

- 10 Según una variante, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄ tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terciobutilo, o R_4 y R_5 forman juntos un anillo de 5 a 8 miembros. Según un modo de realización particular, R_4 y R_5 forman juntos un anillo saturado o insaturado de 5 a 8 miembros, en particular de 5 a 6 miembros, por ejemplo un ciclopentano o ciclohexano, eventualmente sustituido.

- 15 Preferentemente, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄ tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terciobutilo.

- 20 Según un modo de realización particular de la invención, U representa CR o N, y R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, un radical alcoxi de C₁-C₄ eventualmente sustituido con un radical hidroxilo, un radical (di)alquil(C₁-C₄)amino cuya parte alquilo está eventualmente sustituida con un radical hidroxilo.

- 25 Preferentemente, U representa CR o N, y R representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, un radical metoxi, un radical 2-hidroxietoxi, un radical metilamino, un radical dimetilamino o hidroxietilamino o un radical dihidroxietilamino o un radical metil(hidroxietil)amino.

De manera aún más preferida, U representa CR o N, y R representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, un radical 2-hidroxietoxi.

- 30 Según un modo de realización particular de la invención, X representa un radical hidroxilo; un grupo NR'₁R''₁ con R'₁ y R''₁ seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo. Preferentemente, X representa un radical hidroxilo; un grupo NR'₁R''₁ con R'₁ y R''₁ seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno; un radical metilo; un radical 2-hidroxietilo.

- 35 Según otro modo de realización, cuando R'₁ y R''₁ forman un heterociclo entonces este heterociclo se puede seleccionar entre los heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina, morfolina; pudiendo dichos anillos estar sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxilo, (di)alquilcarboxamido, alcoxi de (C₁-C₂), alquilo de C₁-C₄ eventualmente sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxilo, sulfonilo. A título de ejemplo, estos heterociclos se seleccionan entre la pirrolidina, la 2,5-dimetilpirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, el ácido 4-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, la 2,4-dicarboxipirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina-2-carboxamido, la 2-carboxamidopirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina-2-carboxamido, la 2-(dietilcarboxamido)pirrolidina, la 2-hidroximetilpirrolidina, la 3,4-dihidroxipirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3,4-dihidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-metilaminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina, la 4-amino-3-hidroxipirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina-4-(2-hidroxietil)amino-pirrolidina, la piperidina, la 2,6-dimetilpiperidina, la 2-carboxipiperidina, la 2-carboxamidopiperidina, la 2-hidroximetilpiperidina, la 3-hidroxipiperidina, la 3-hidroxipiperidina, la 4-hidroxipiperidina, la 3-hidroximetilpiperidina, la homopiperidina, la 2-carboxihomopiperidina, la 2-carboxamidohomopiperidina, la homopiperazina, la N-metil-homopiperazina, la N-(2-hidroxietil)-homopiperazina, la morfolina.

- Más preferiblemente, estos heterociclos se seleccionan entre la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, la piperidina, la 4-hidroxipiperidina, la homopiperidina, la homopiperazina, la N-metil homopiperazina, la N-(2-hidroxietil)-homopiperazina, la morfolina.

- 60 Conforme a un modo de realización aún más preferido de la invención, los radicales R₁ y R''₁ forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo de 5 miembros tal como la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina.

Según un modo particular de la invención, V representa:

- un átomo de oxígeno;

65

- un grupo NR'₁ en el que R'₁ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo.

Preferentemente, V representa un átomo de oxígeno o un grupo NH.

5 Según otro modo de realización particular de la invención, X y U, o respectivamente V y U, forman un anillo de 6 miembros del tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilos de C₁-C₄, preferentemente no sustituido.

10 Según otro modo de realización particular de la invención, Y, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo; un radical alquilo de C₁-C₄; un átomo de halógeno; un átomo de oxígeno sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ que puede estar sustituido con uno o varios radicales hidroxilo; un grupo NR'₂R'₃;

15 R'₂ y R'₃, idénticos o diferentes, se pueden seleccionar entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilcarbonilo de C₁-C₄; un radical aminocarbonilo; un radical alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo;

20 R'₂ y R'₃ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado que comprende de 5 a 7 miembros.

25 En un modo de realización particular de la invención, estos heterociclos se seleccionan entre los heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina, morfolina; dichos anillos que pueden estar sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxilo, (di)alquilcarboxamido, alcoxi de (C₁-C₂), alquilo de C₁-C₄ eventualmente sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxilo, sulfonilo.

30 Dos radicales Y portados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un grupo cíclico o heterocíclico, saturado o insaturado, aromático o no aromático, que comprende 5 o 6 miembros.

Preferentemente, Y, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo; un radical metilo; un átomo de cloro; un radical 2-hidroxietoxi; un radical amino; un radical (2-hidroxietil)amino.

35 Por sales de adición, se entienden las sales de ácidos orgánicos o minerales fisiológicamente aceptables de los compuestos de fórmula (I) y/o (II).

40 Los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II), correspondientes a los compuestos de la fórmula (I), pueden ser eventualmente salificados por unos ácidos minerales fuertes, tales como por ejemplo HCl, HBr, HI, H₂SO₄, H₃PO₄, o los ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, el ácido acético, láctico, tártrico, cítrico o succínico, bencenosulfónico, para-toluenosulfónico, fórmico, o metanosulfónico.

45 En el ámbito de la invención, se entiende por derivado de la fórmula (I) y/o (II) todas las formas mesómeras, taurómeras o isómeras.

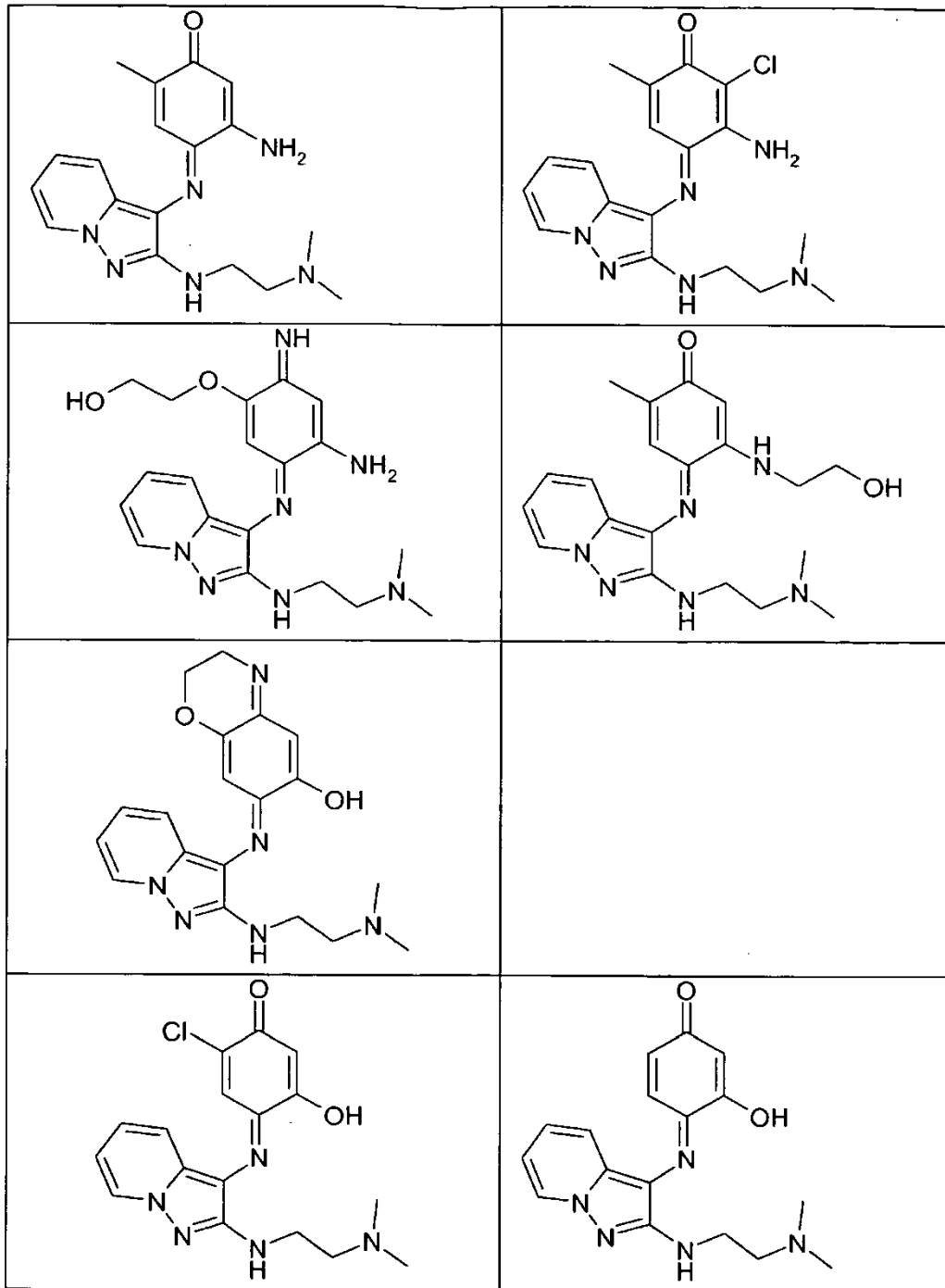
Pueden también estar en forma de solvatos, por ejemplo un hidrato o un solvato de alcohol lineal o ramificado, tal como el etanol o el isopropanol.

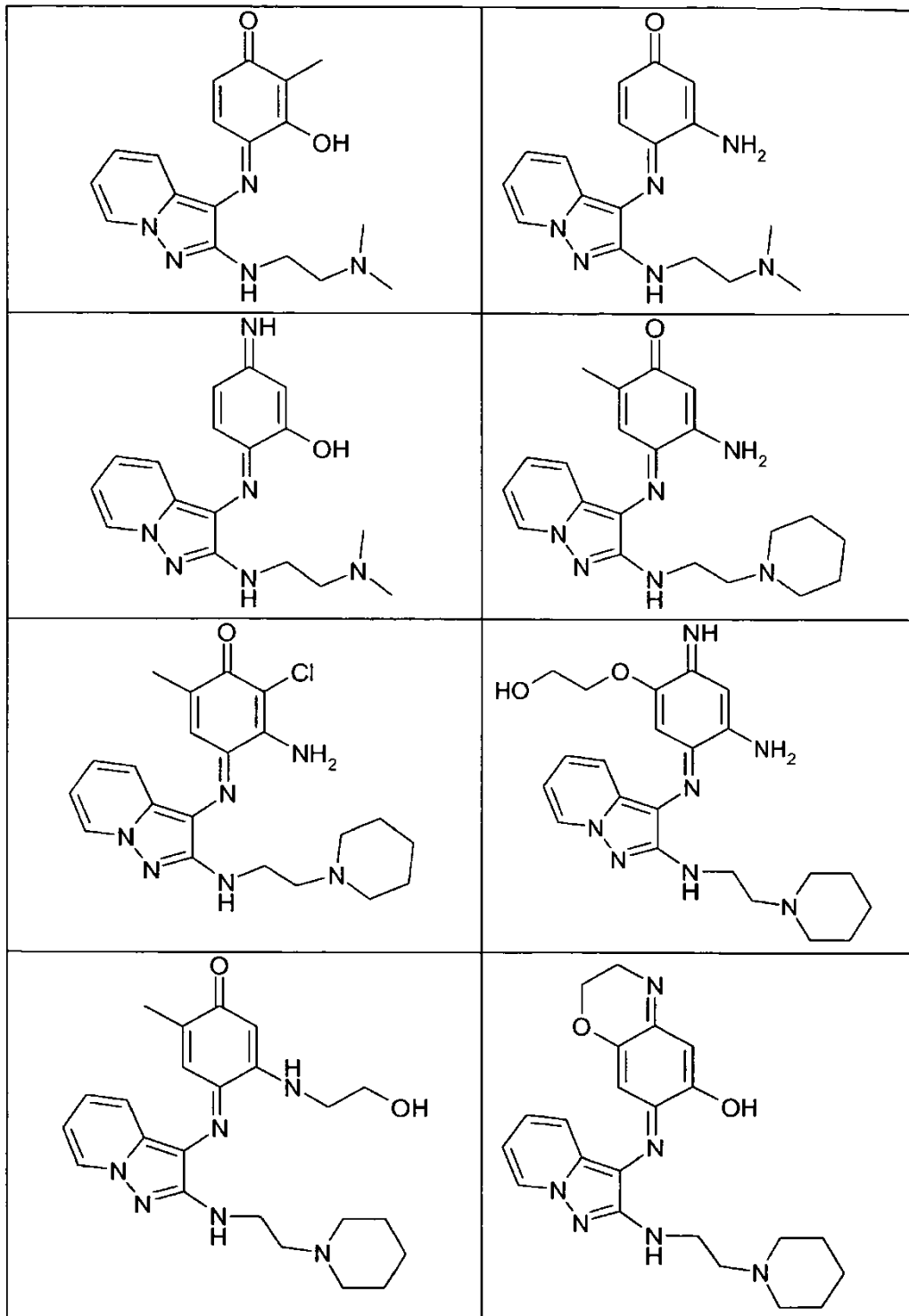
50 La presente invención permite en particular obtener rápidamente unas coloraciones cromáticas y resistentes a las diversas agresiones que puede sufrir el cabello, en particular a los champús y a la luz, que pueden ser eliminadas y reformadas también rápidamente.

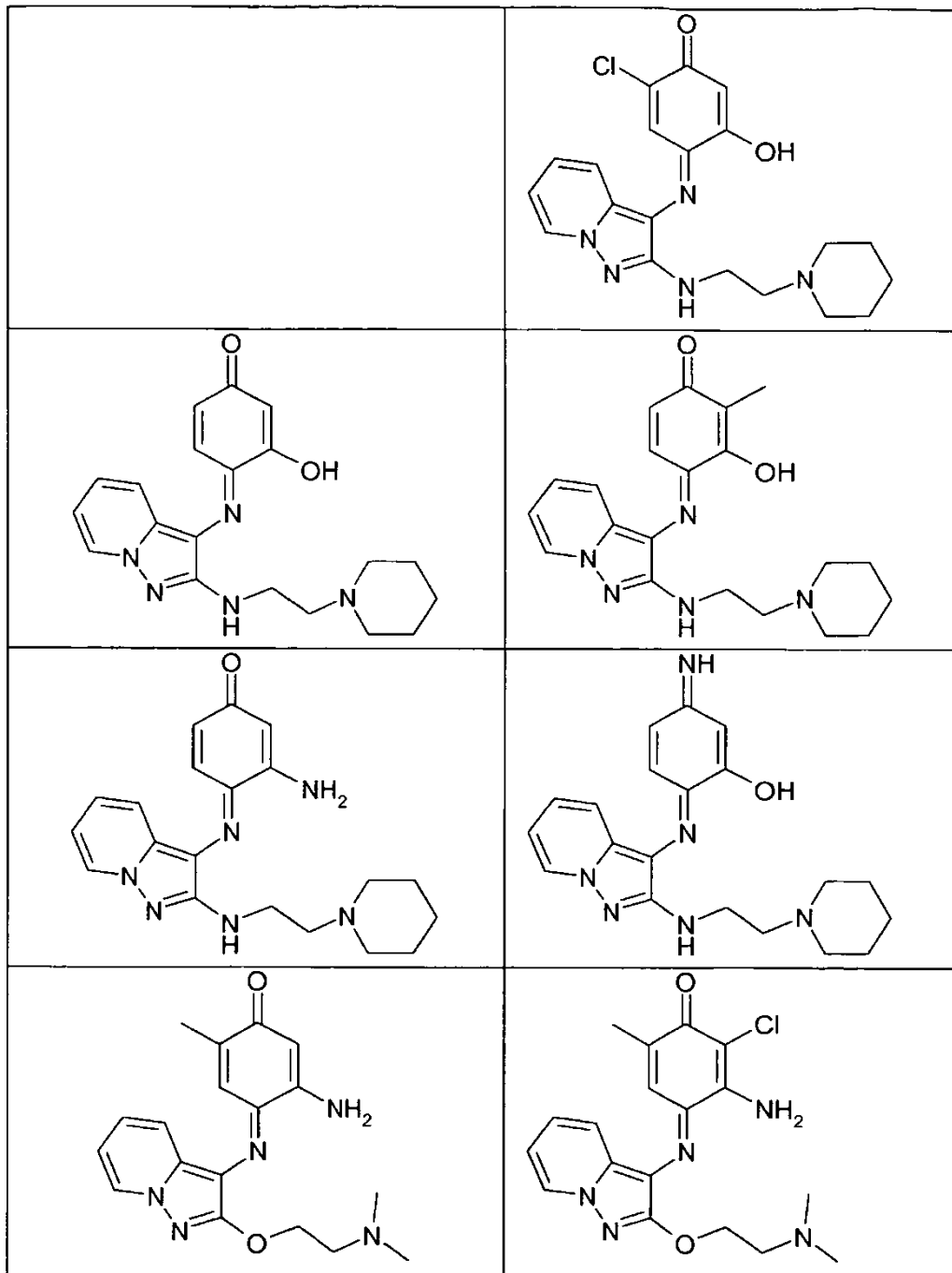
55 Los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I) son incoloros o poco coloreados y los derivados azometínicos con unidad pirazolopiridina correspondientes a la fórmula (II), son unas especies coloreadas y colorantes. Es posible modificar la estructura de los compuestos de la fórmula (I) para obtener los compuestos de la fórmula (II) por adición de un agente oxidante, y, a la inversa, es posible modificar la estructura de los compuestos de la fórmula (II) para obtener los compuestos de la fórmula (I) por adición de un agente reductor. Esta modificación de estructura puede ser facilitada por modificación del pH y/o de la temperatura. La formación de los compuestos de la fórmula (I) está así favorecida por un pH ácido y/o una disminución de la temperatura, la formación de los compuestos de la fórmula (II) está favorecida por un pH básico y/o una subida de la temperatura. Tal comportamiento permite en particular modificar fácilmente la coloración de las fibras queratínicas.

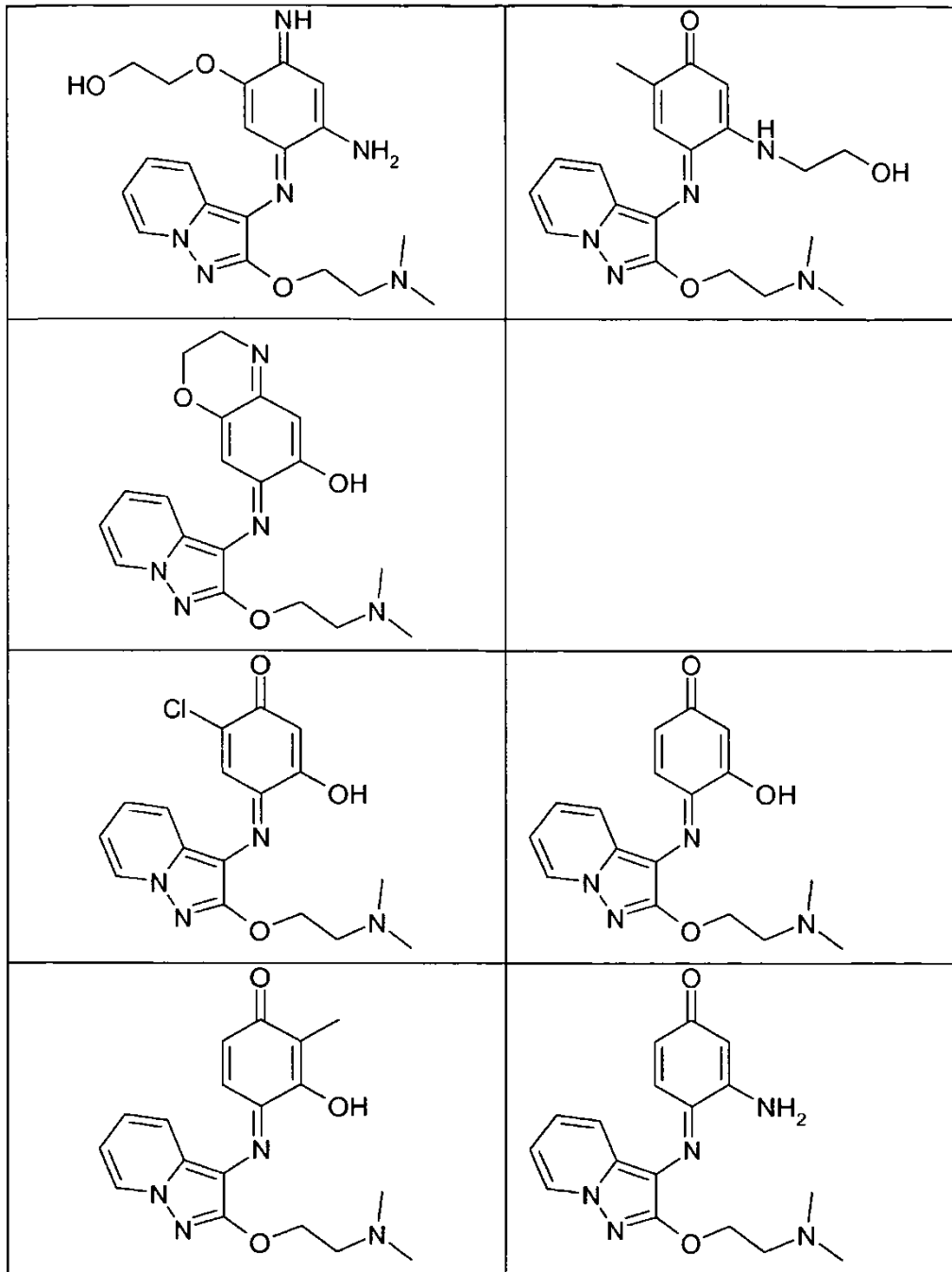
60 A título de ejemplos de colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (I) y/o (II), se pueden citar los compuestos presentados a continuación:

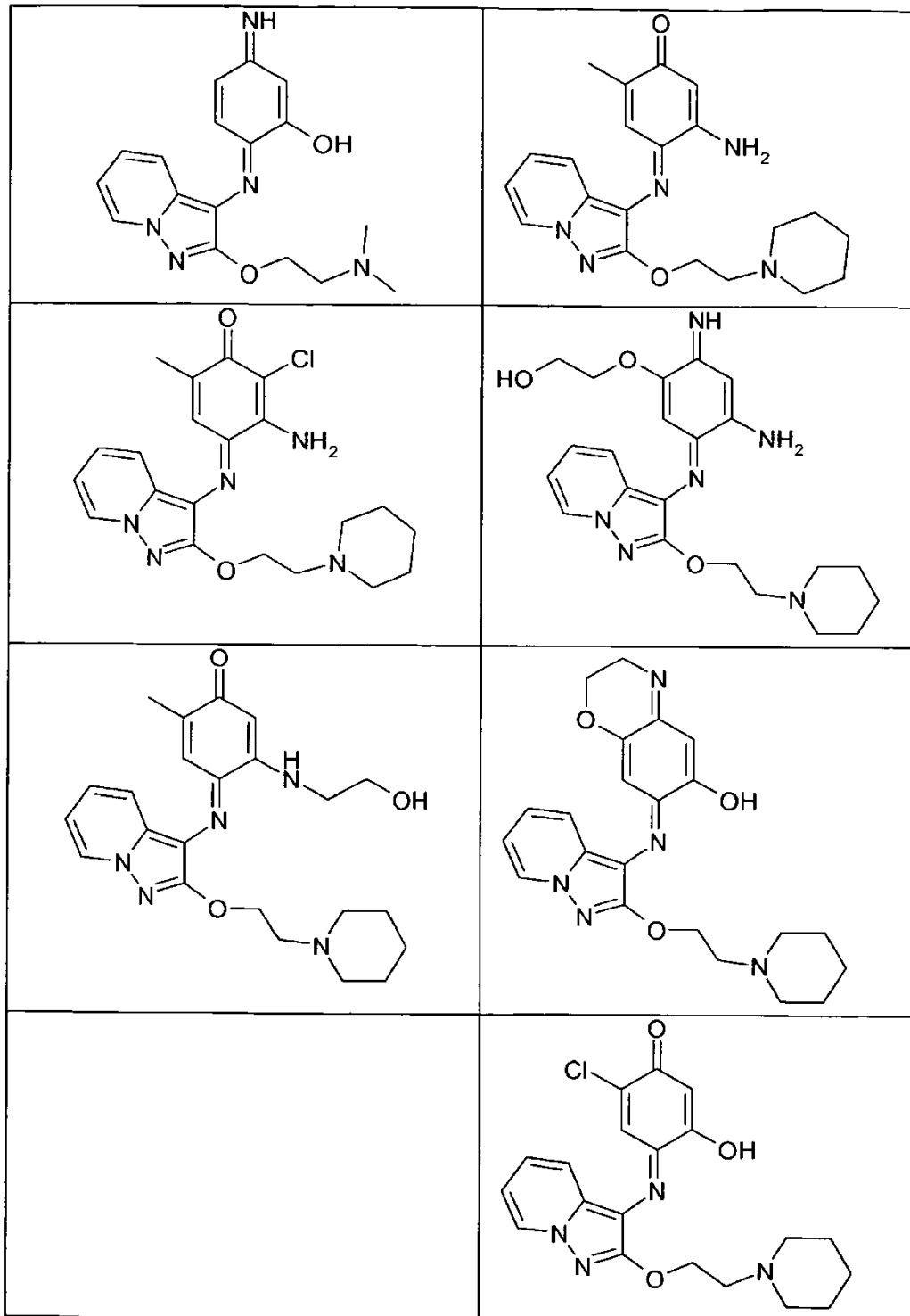
65

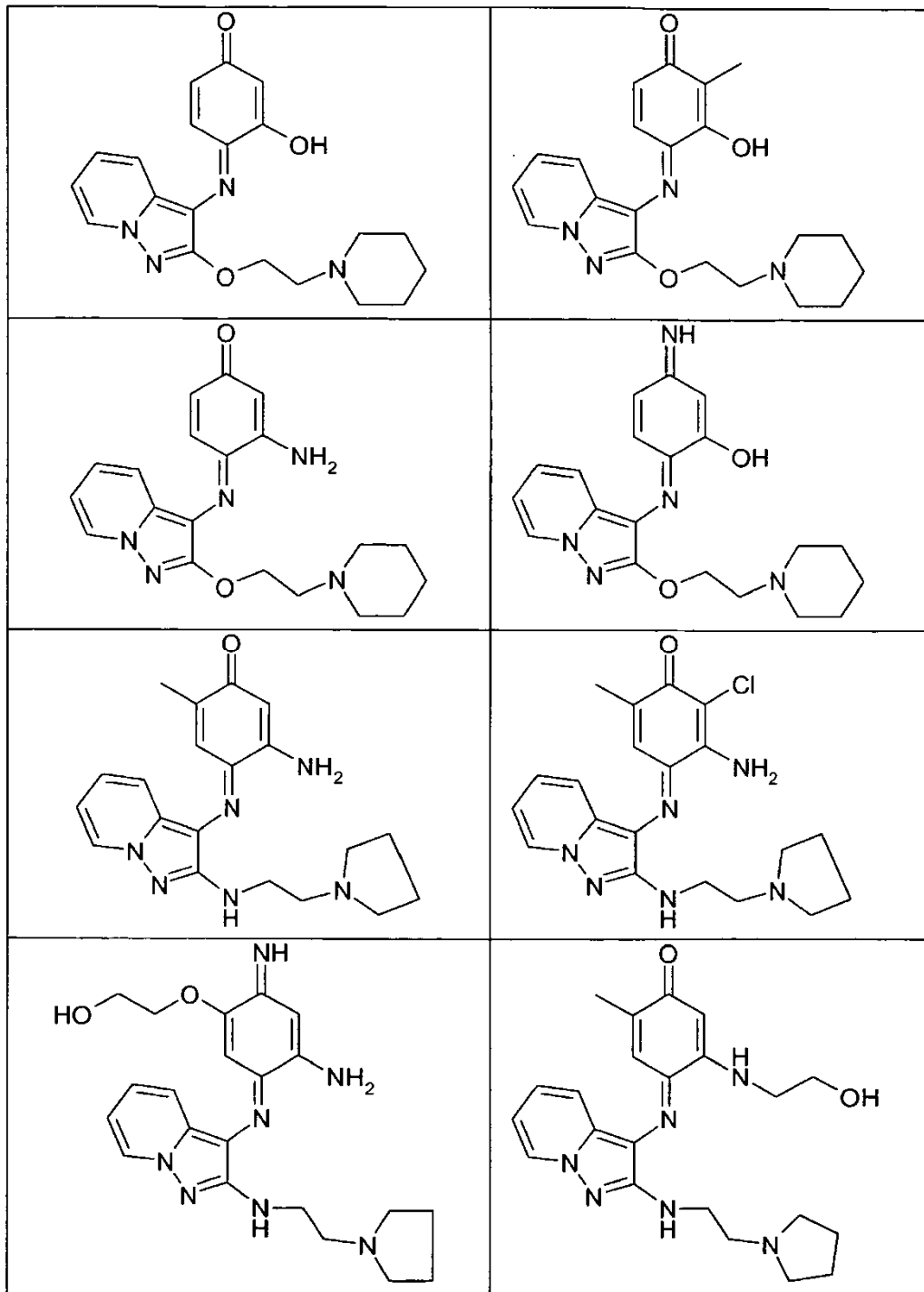


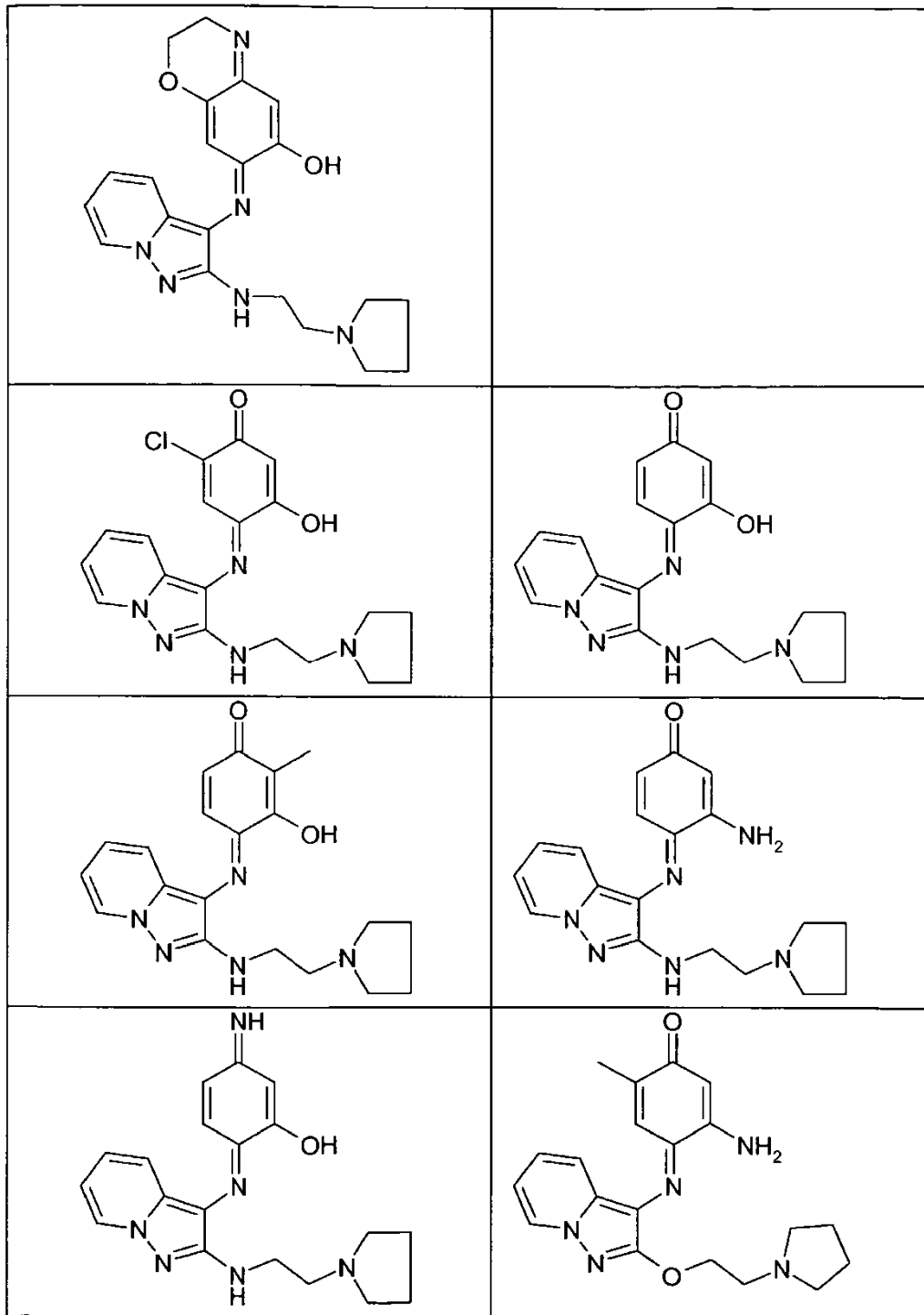


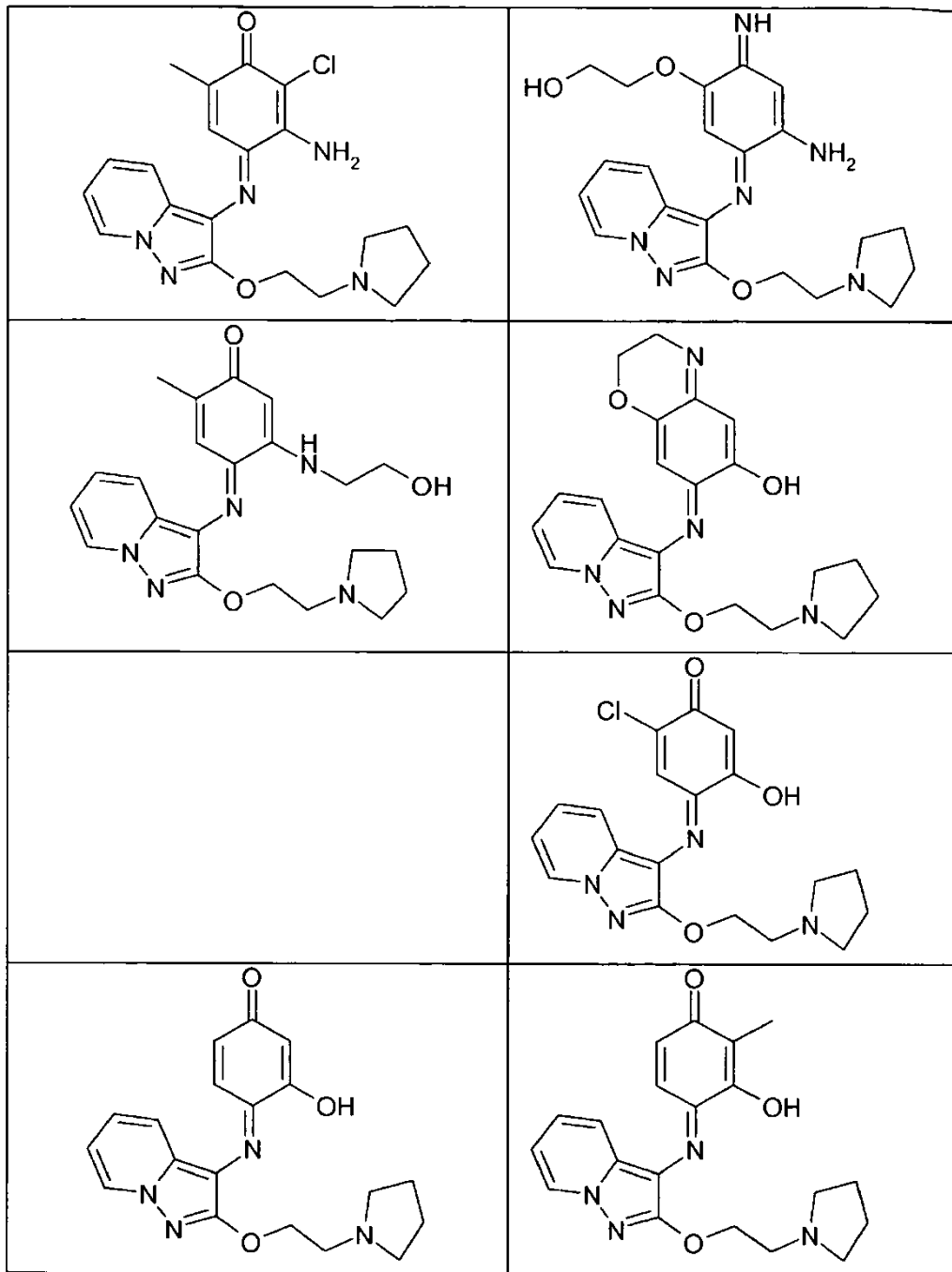


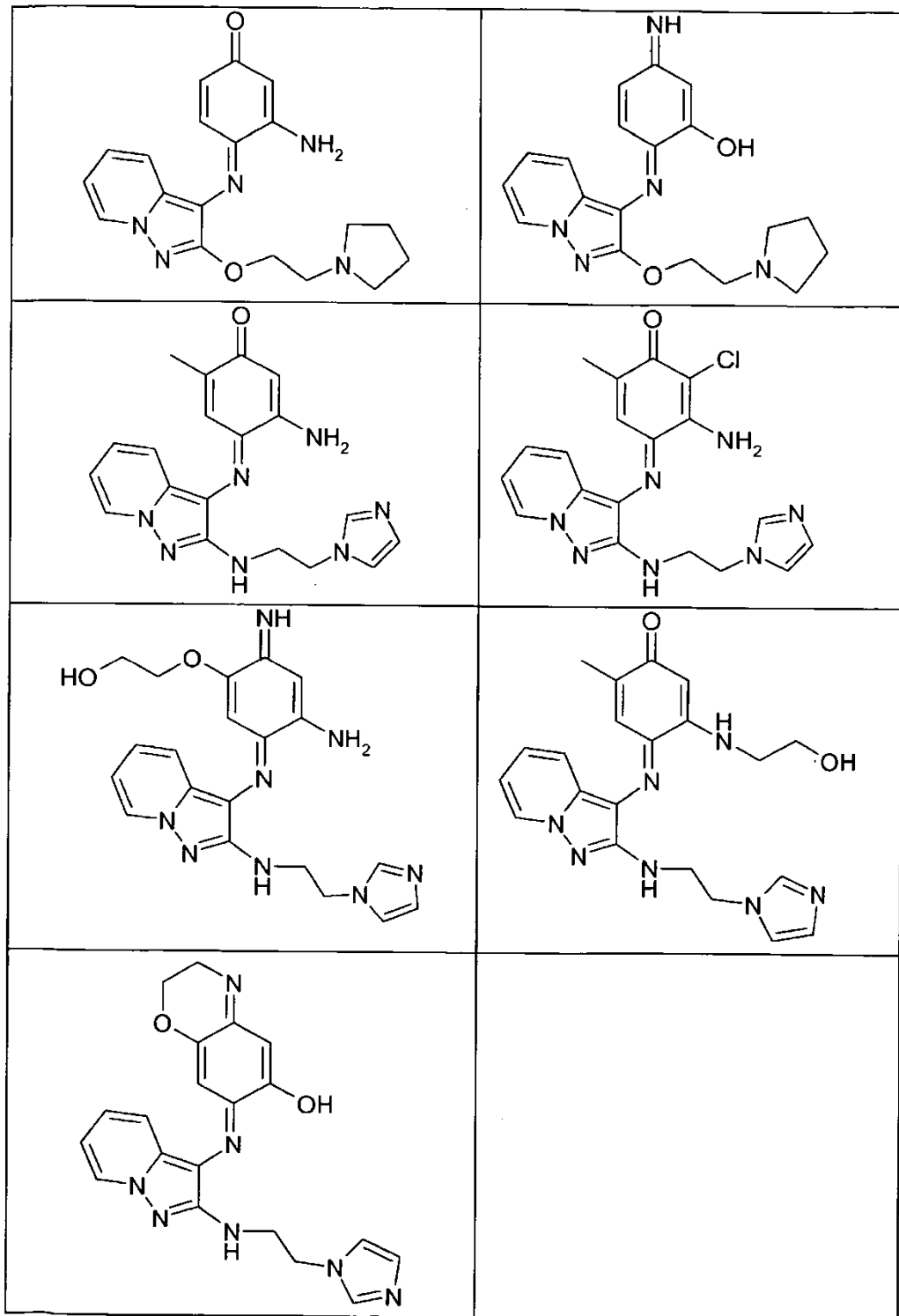


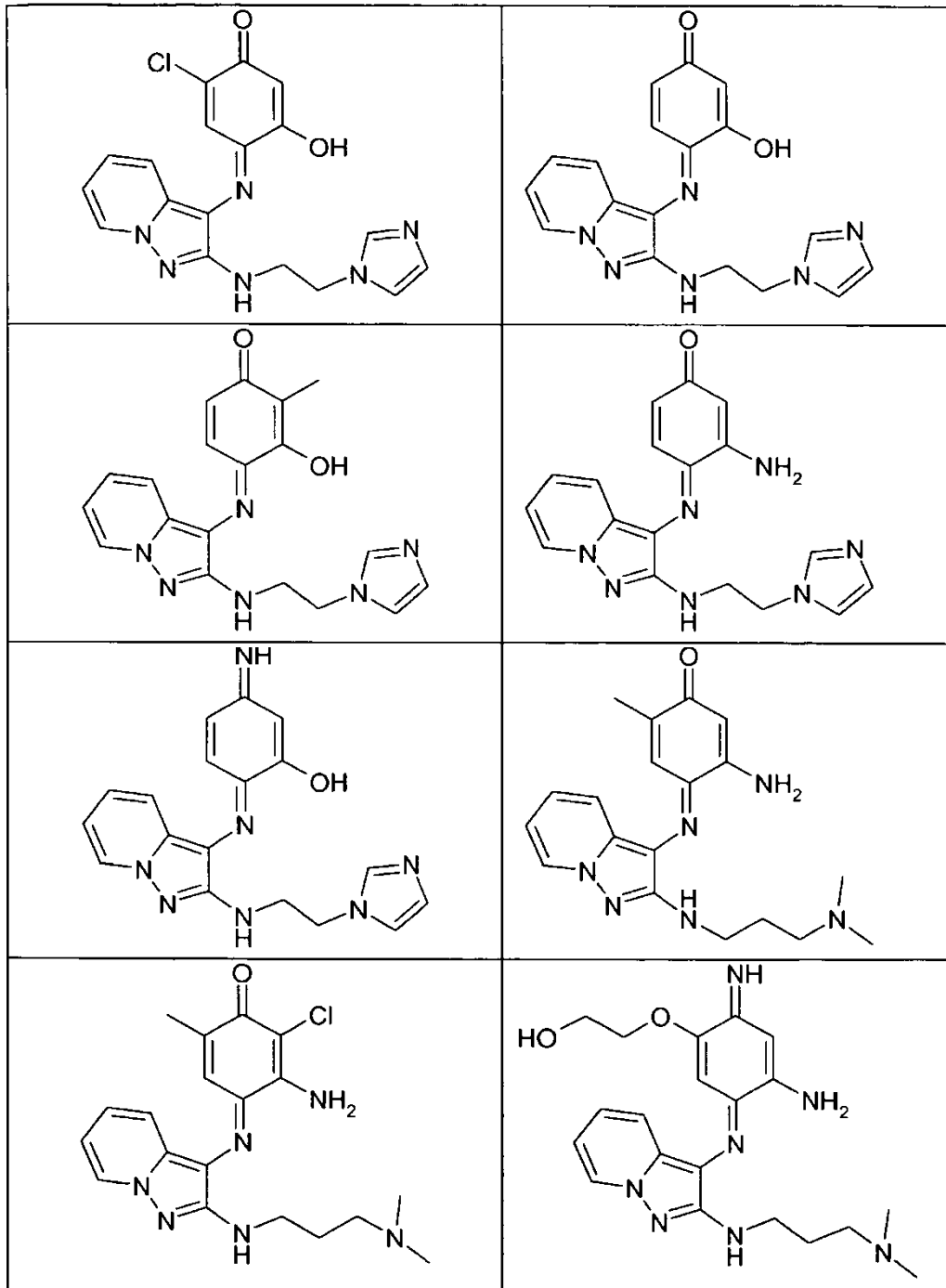


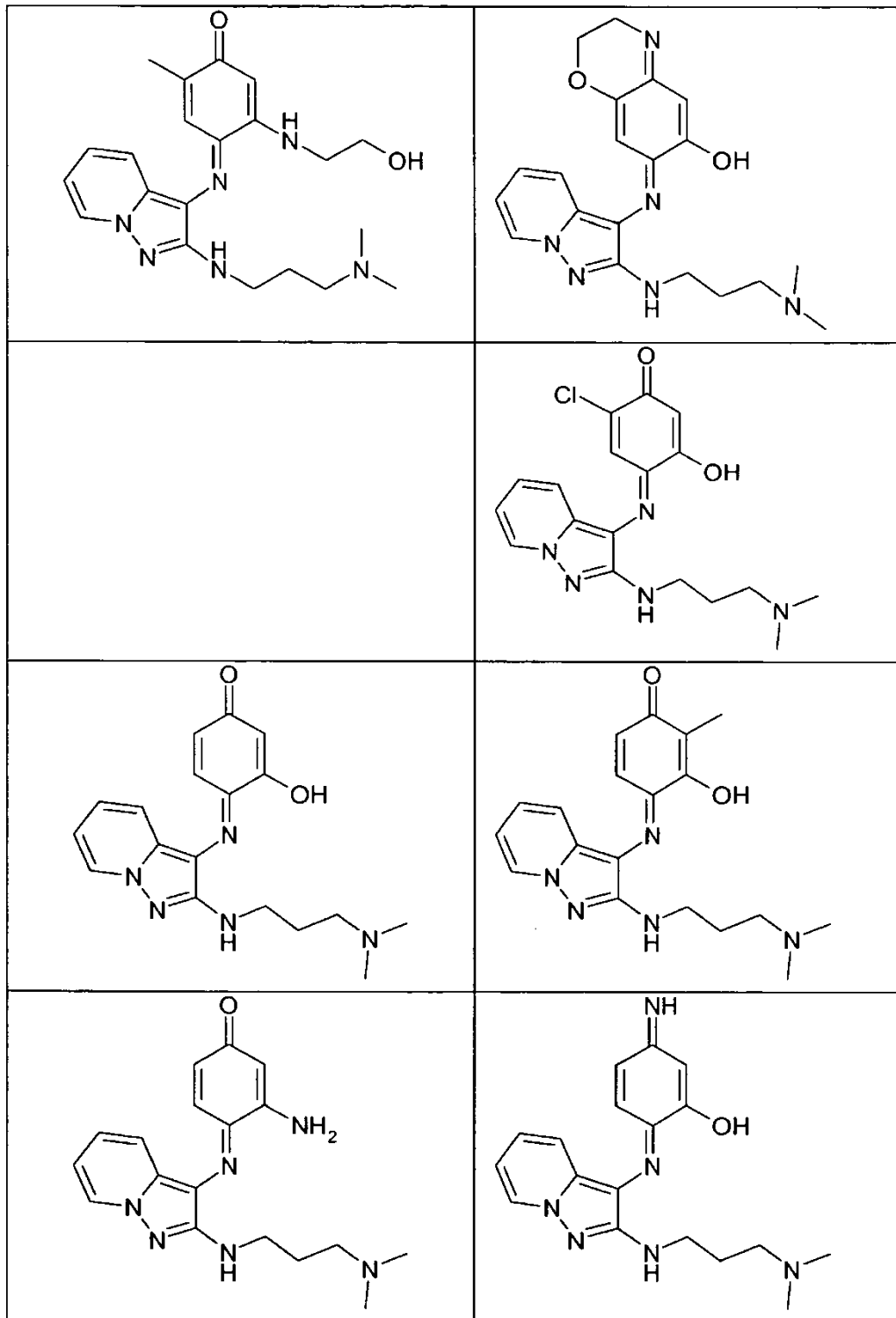


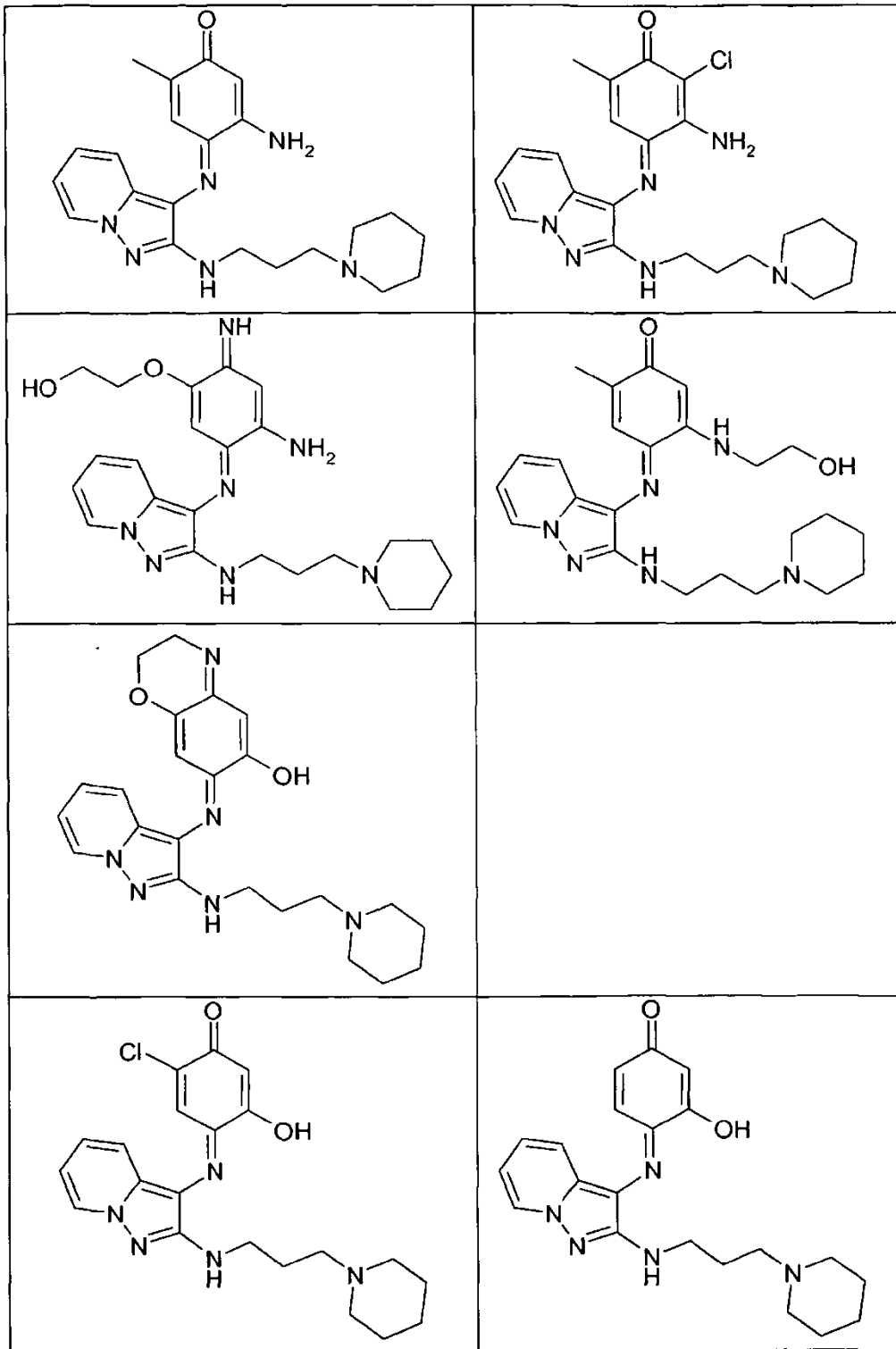


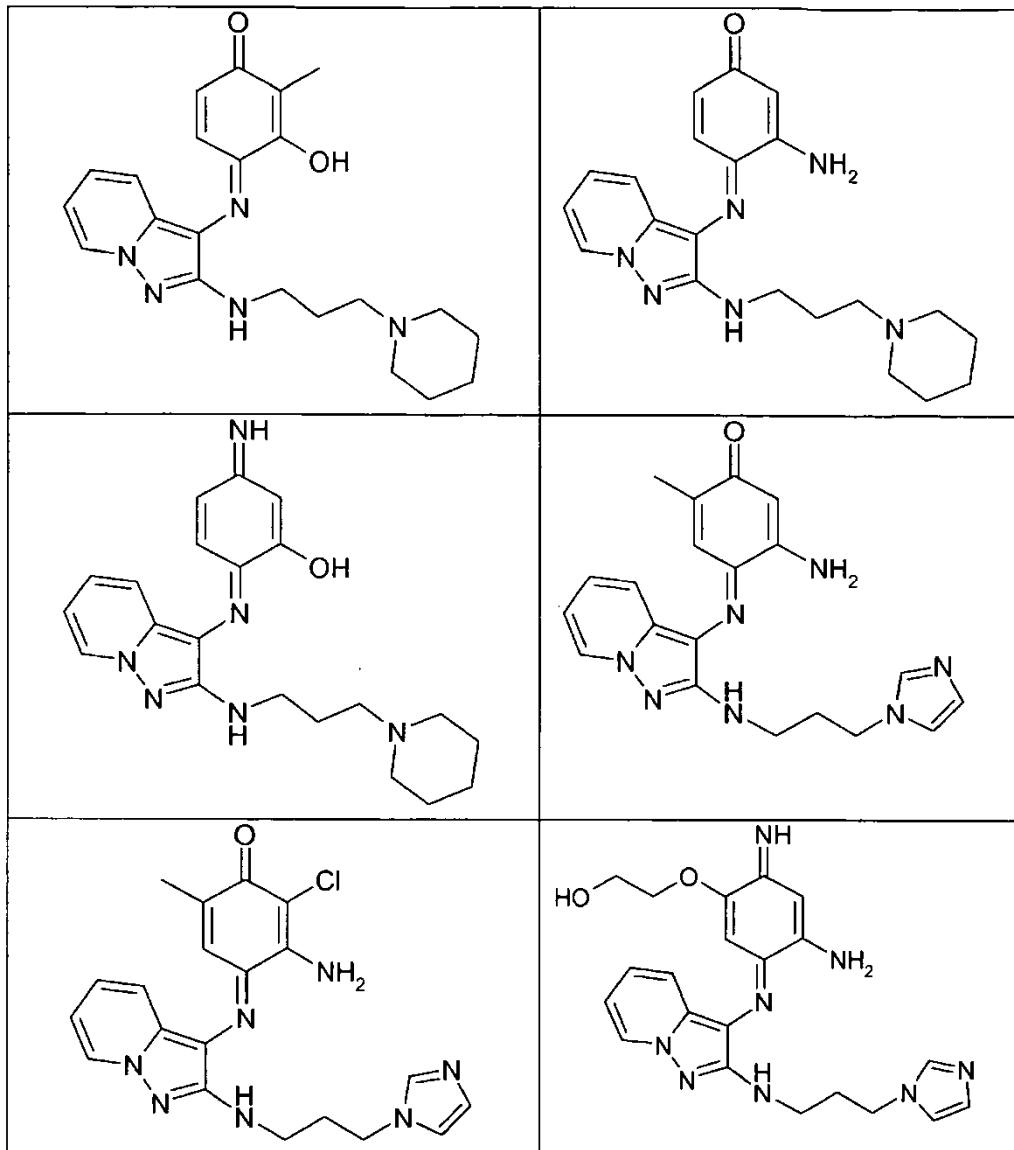


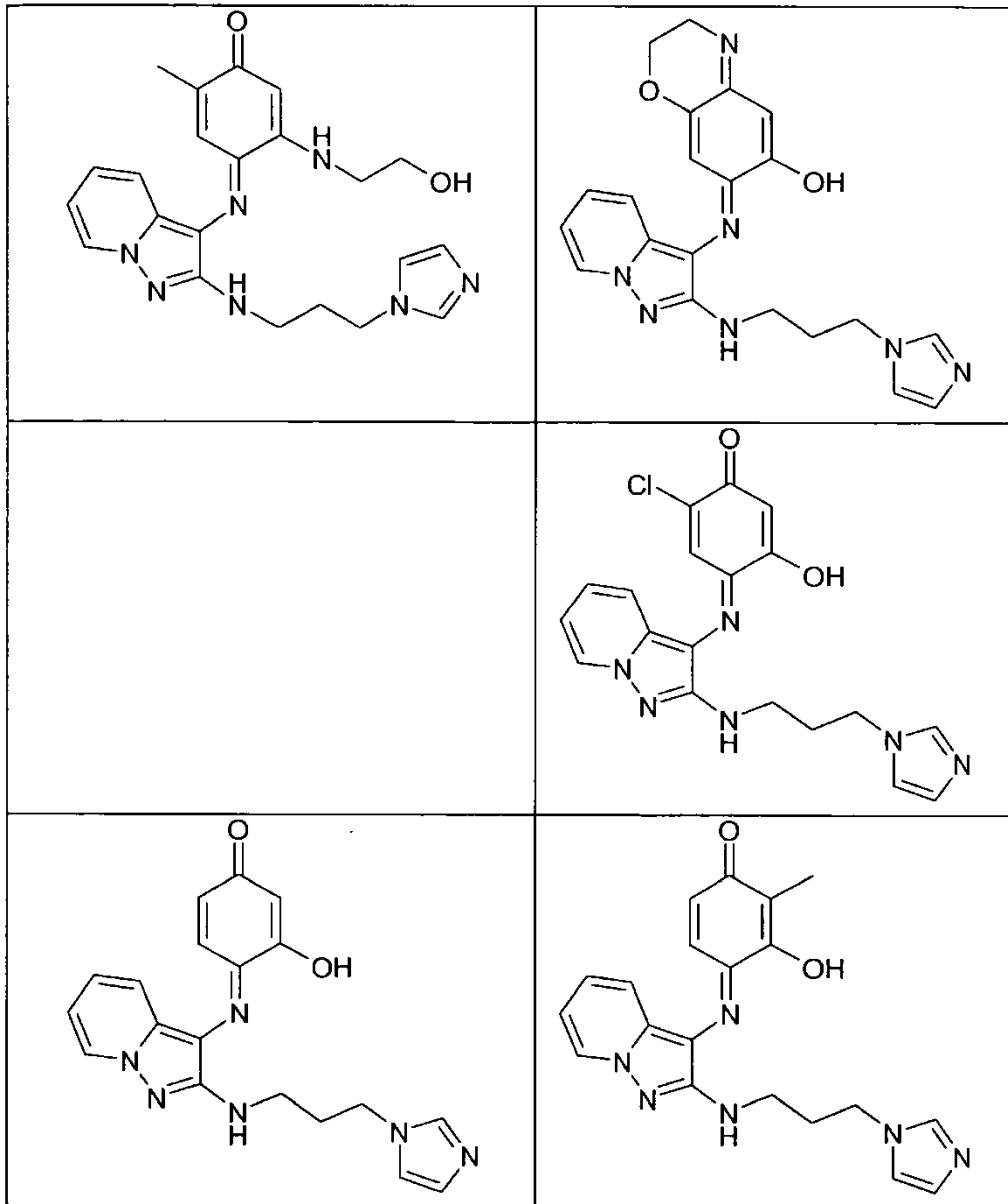


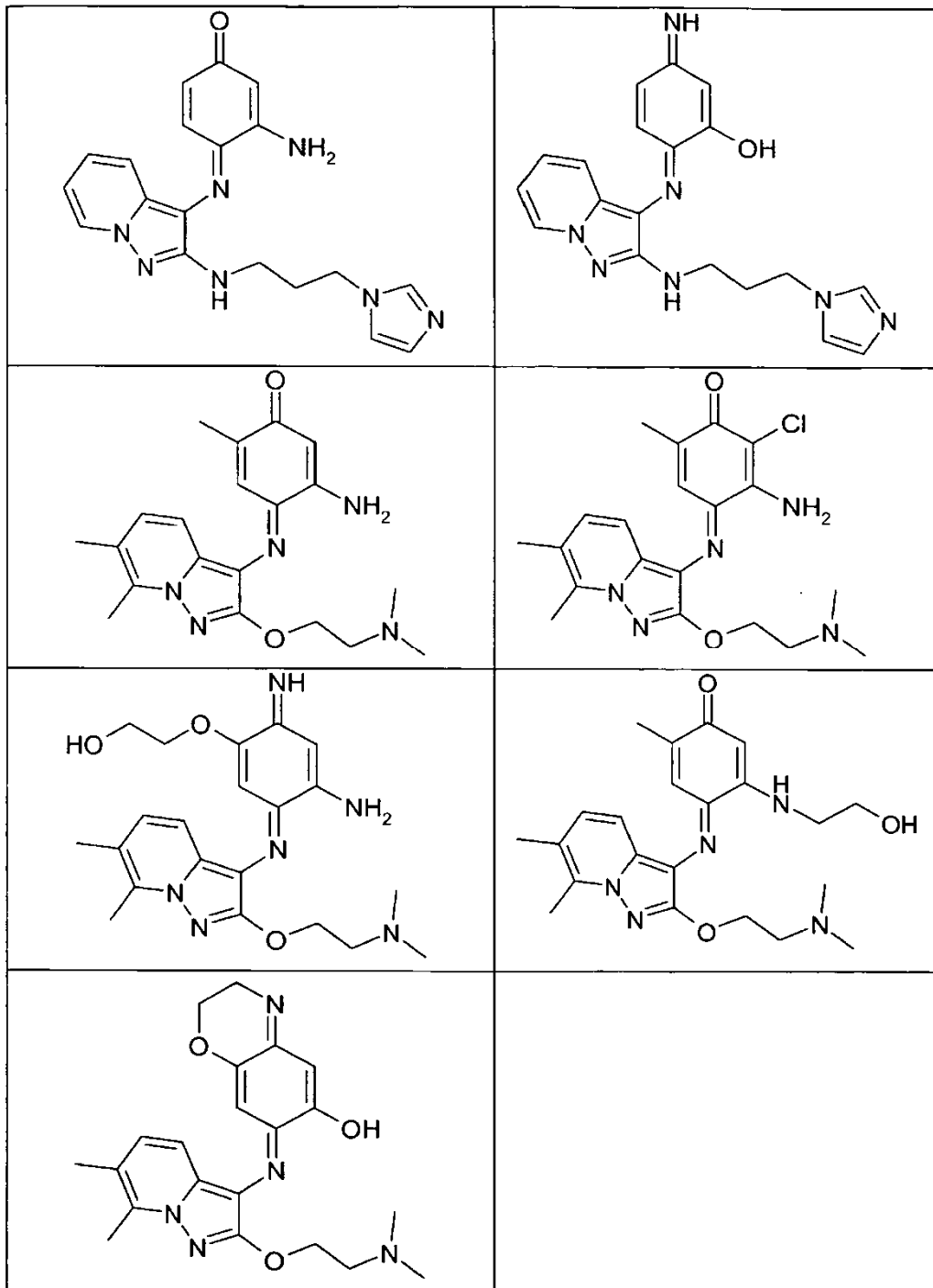


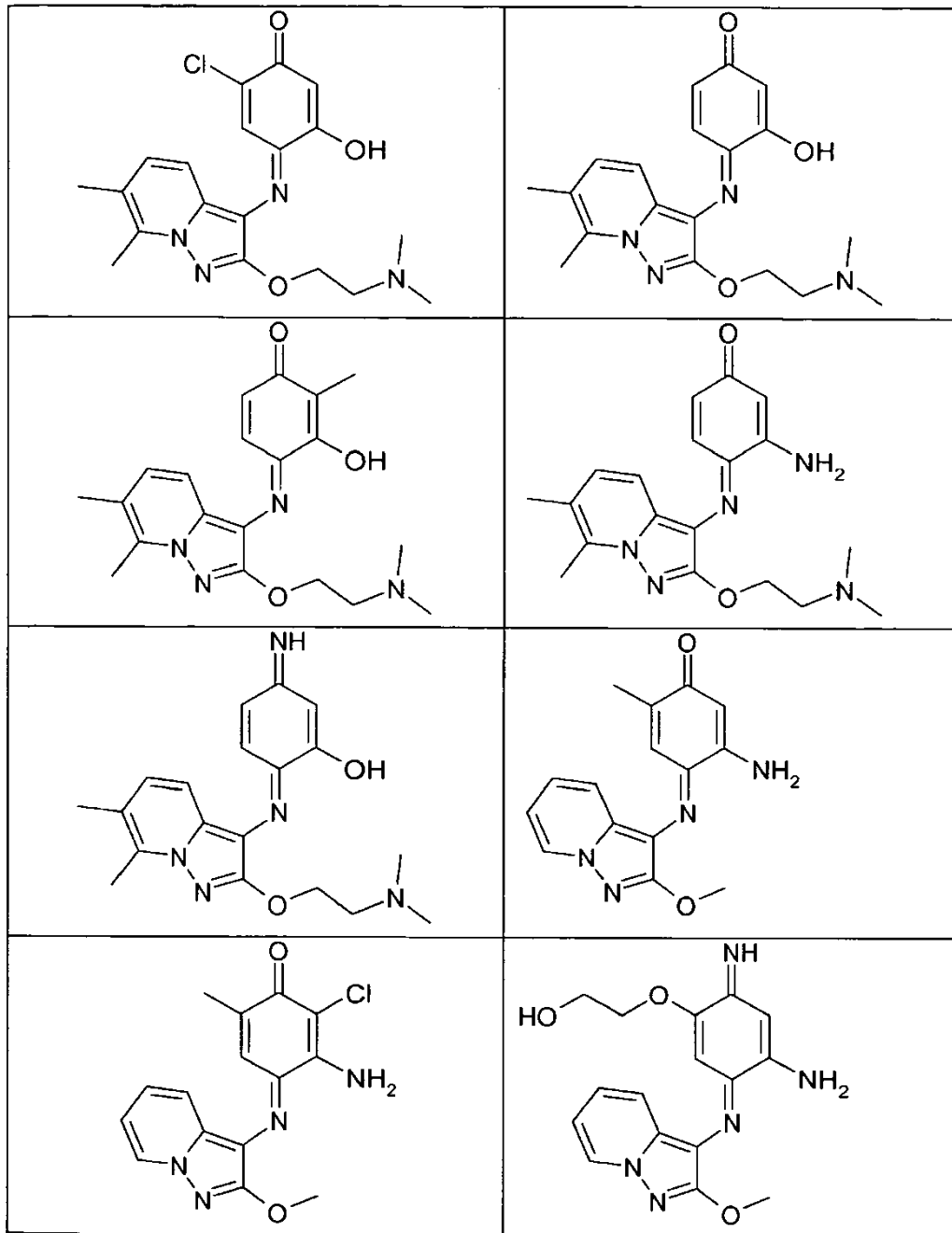


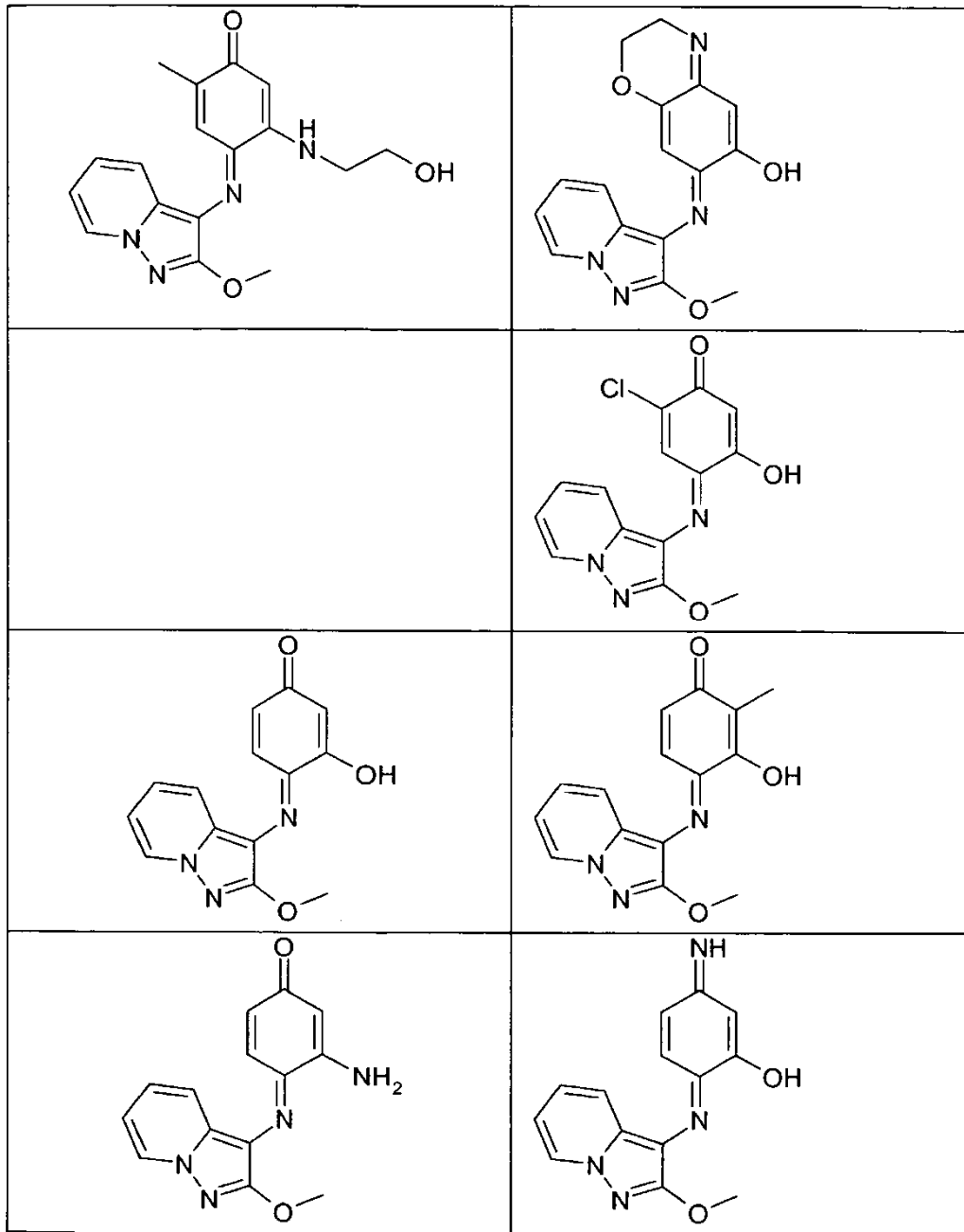


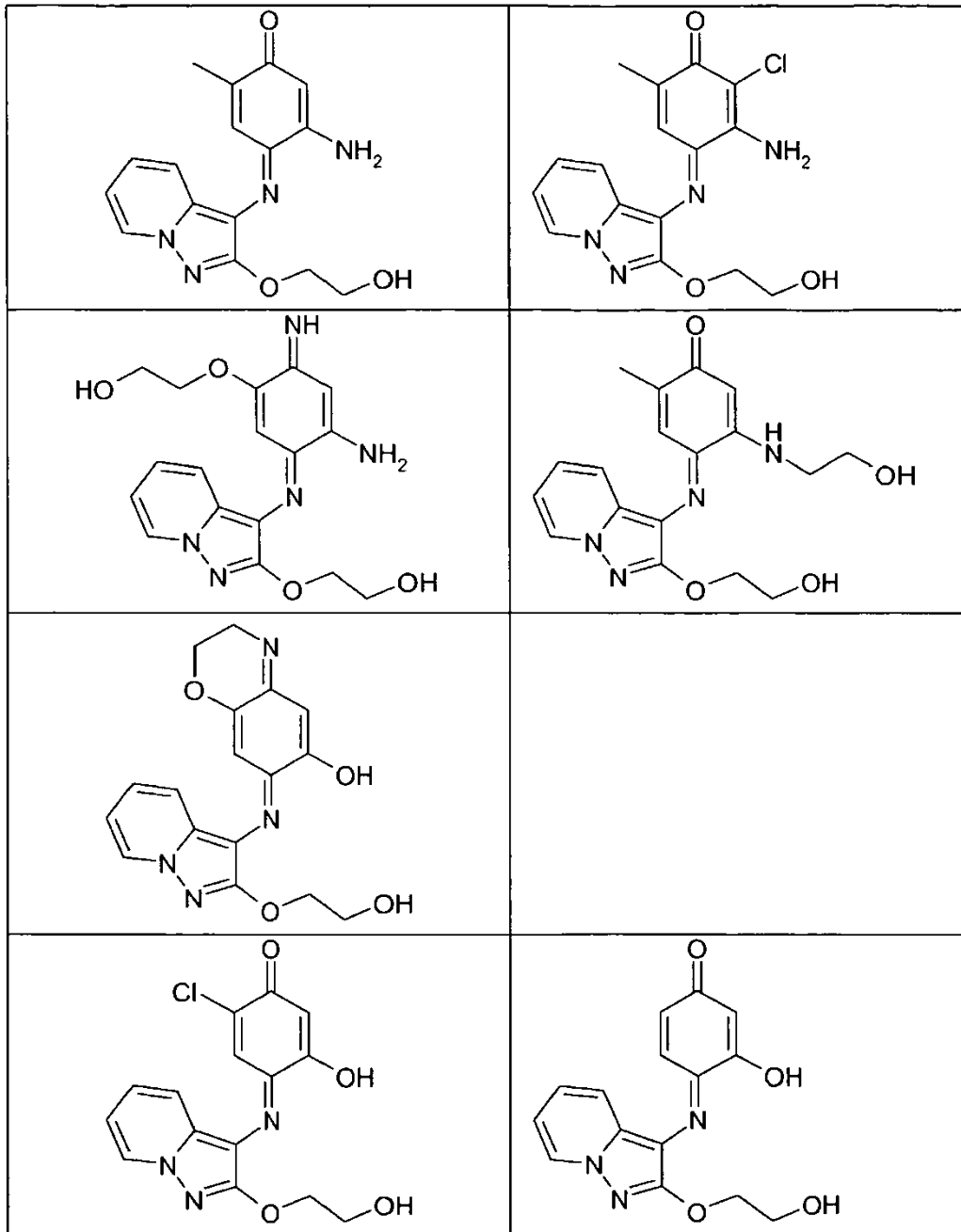


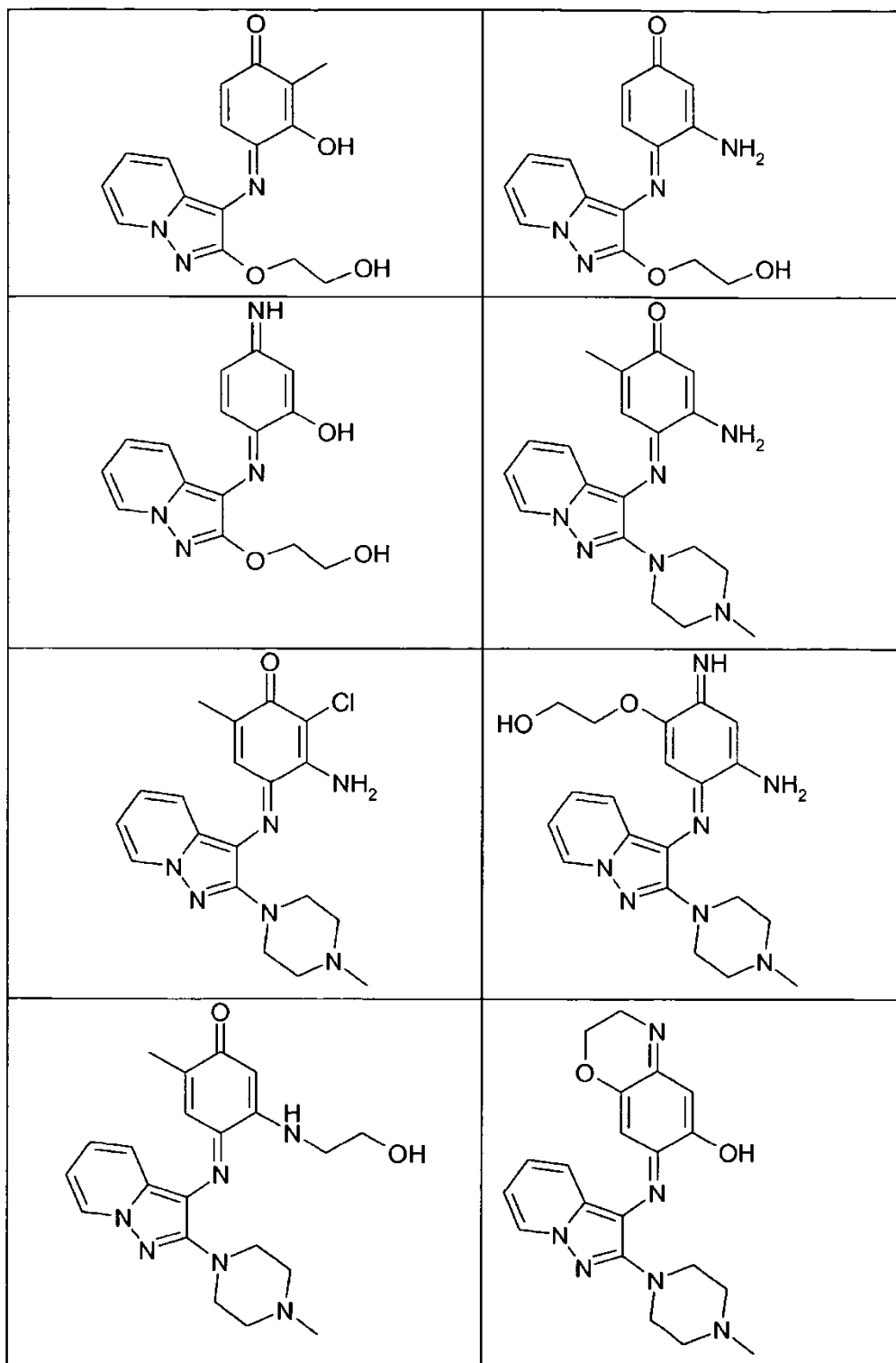


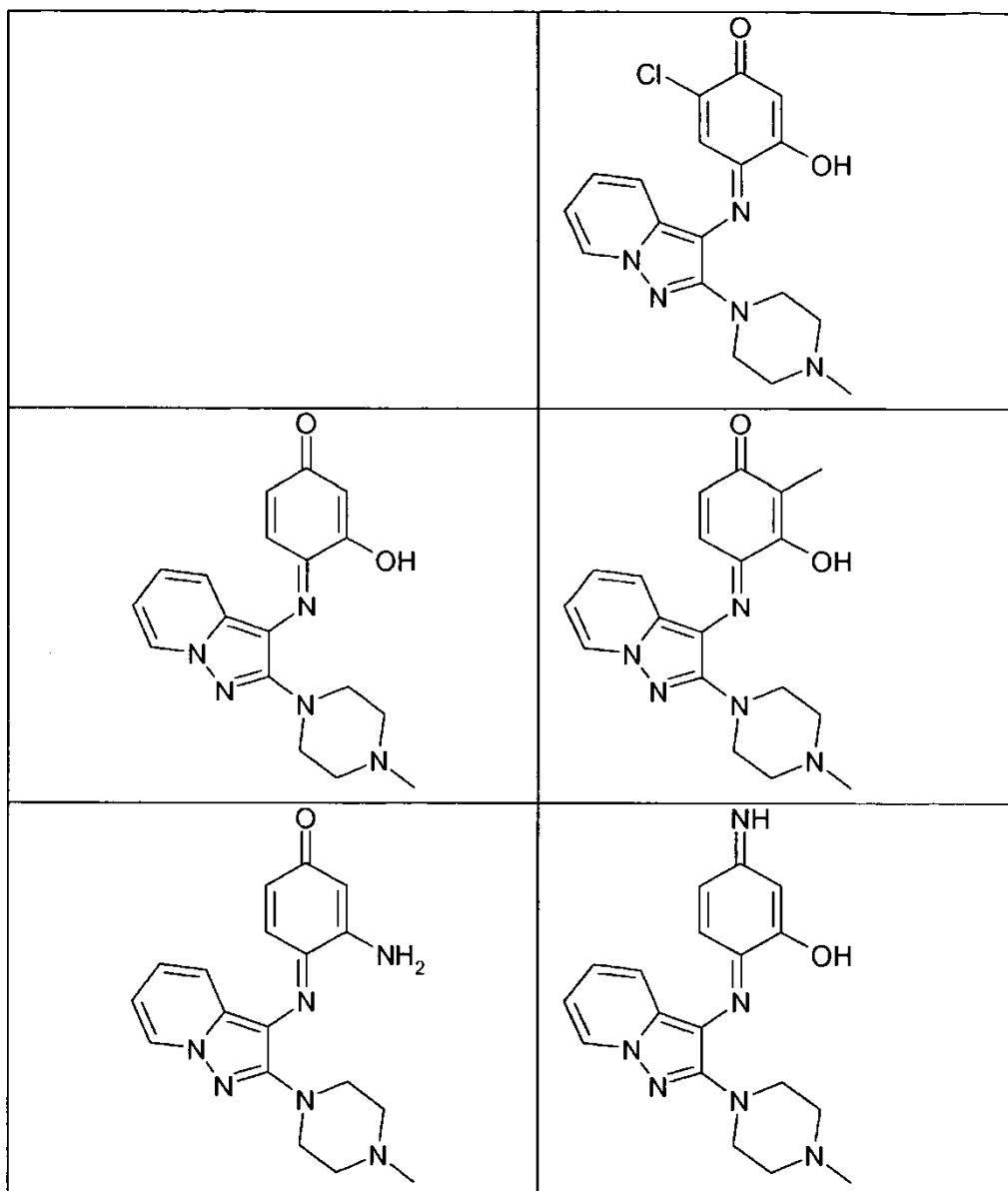






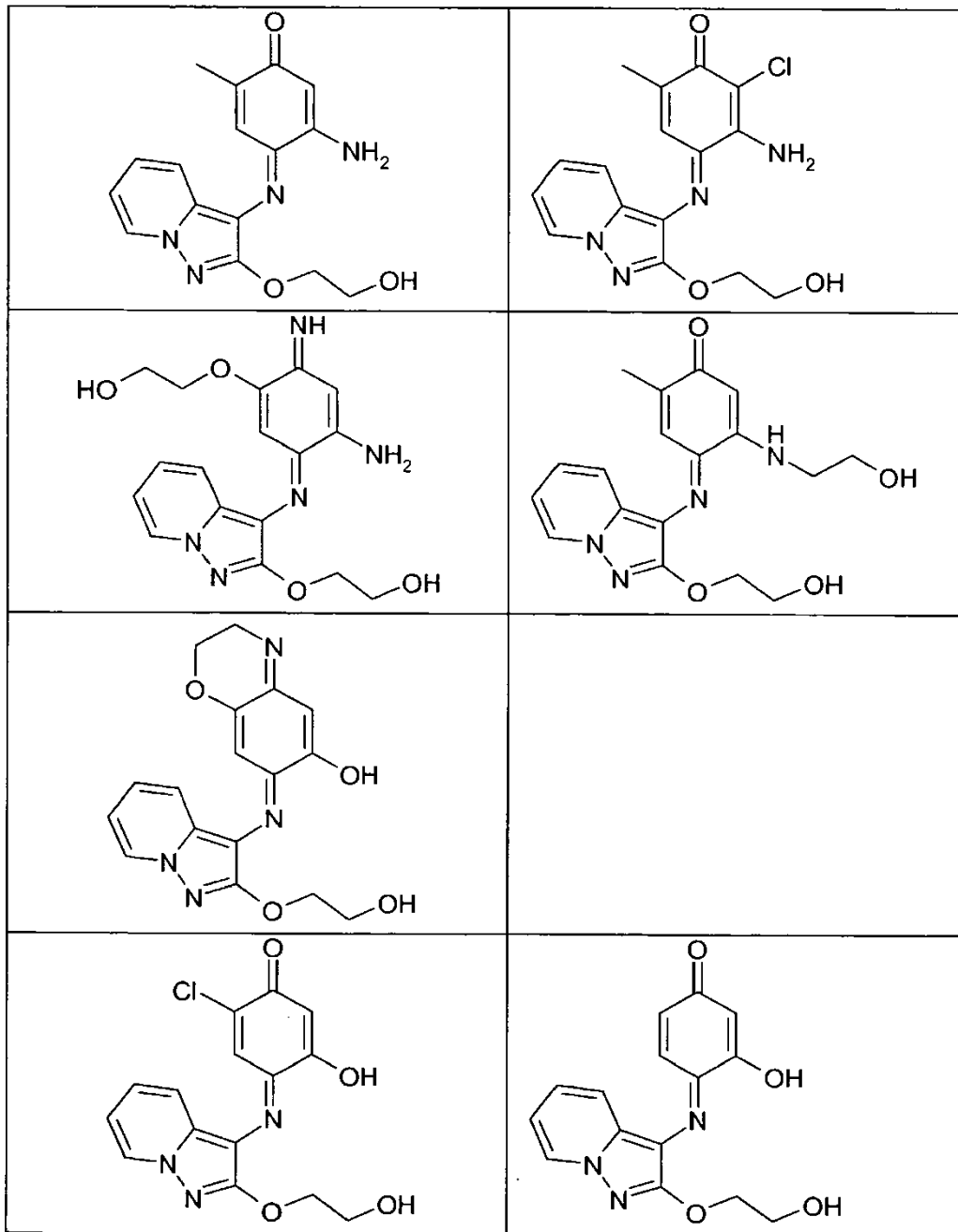


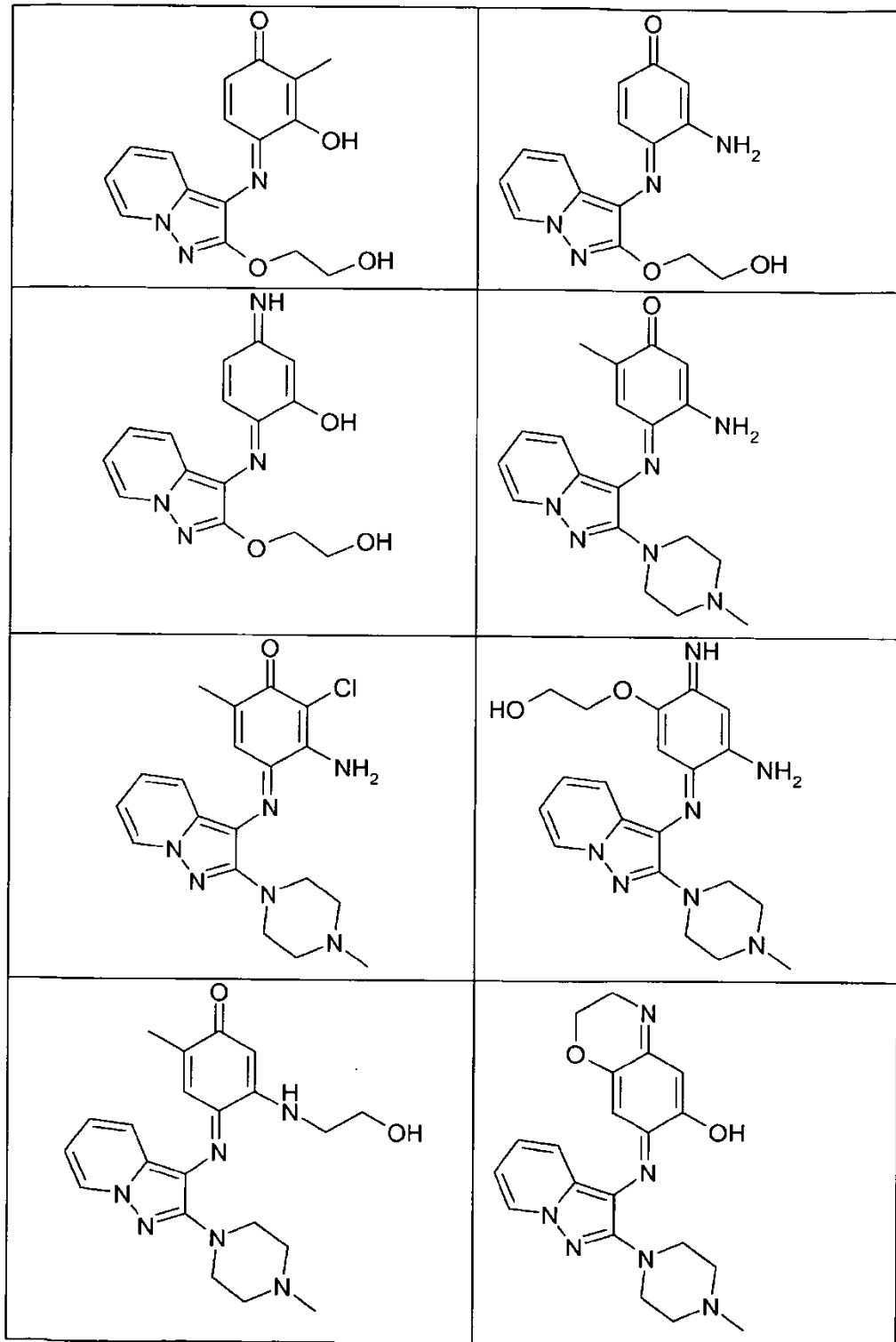


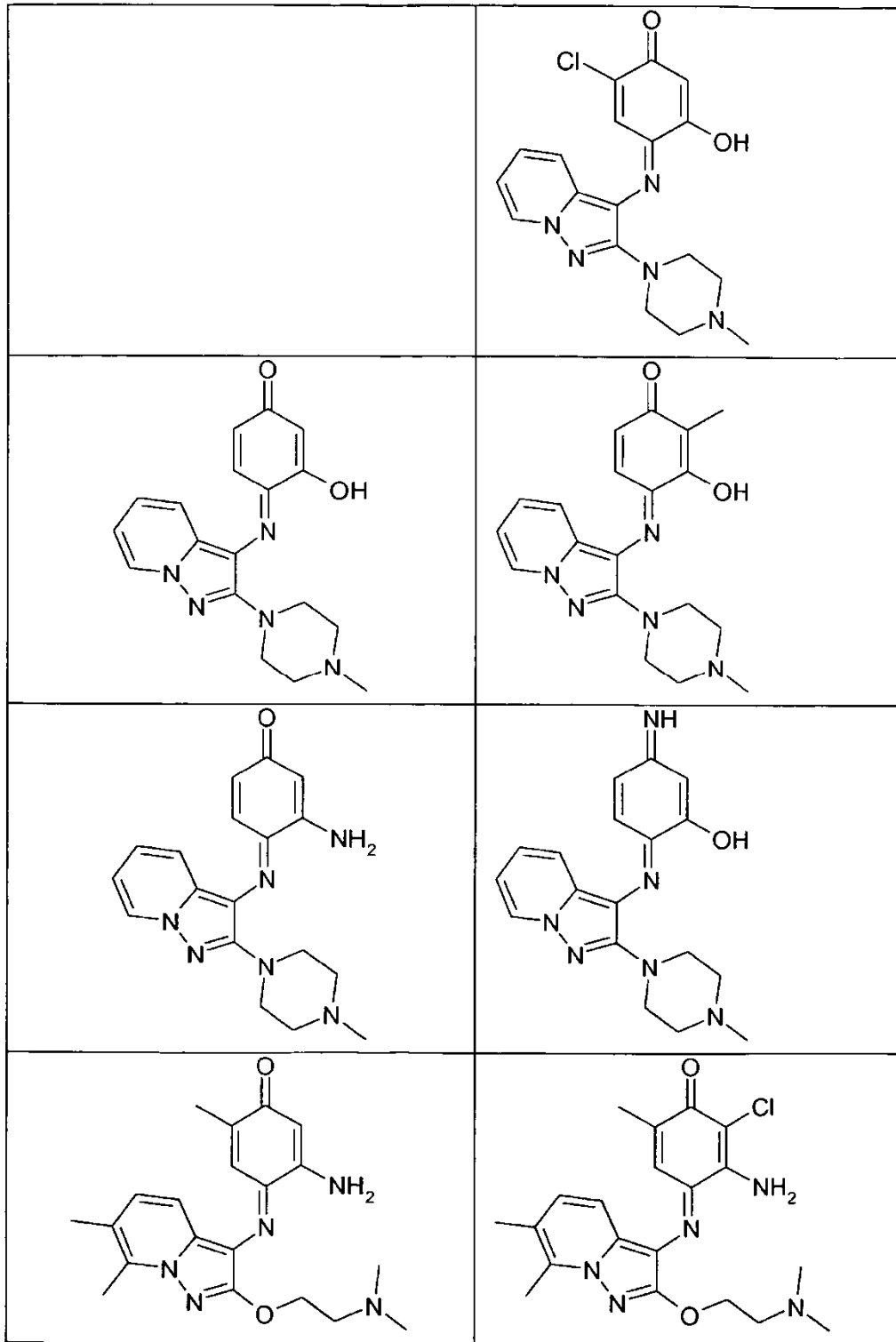


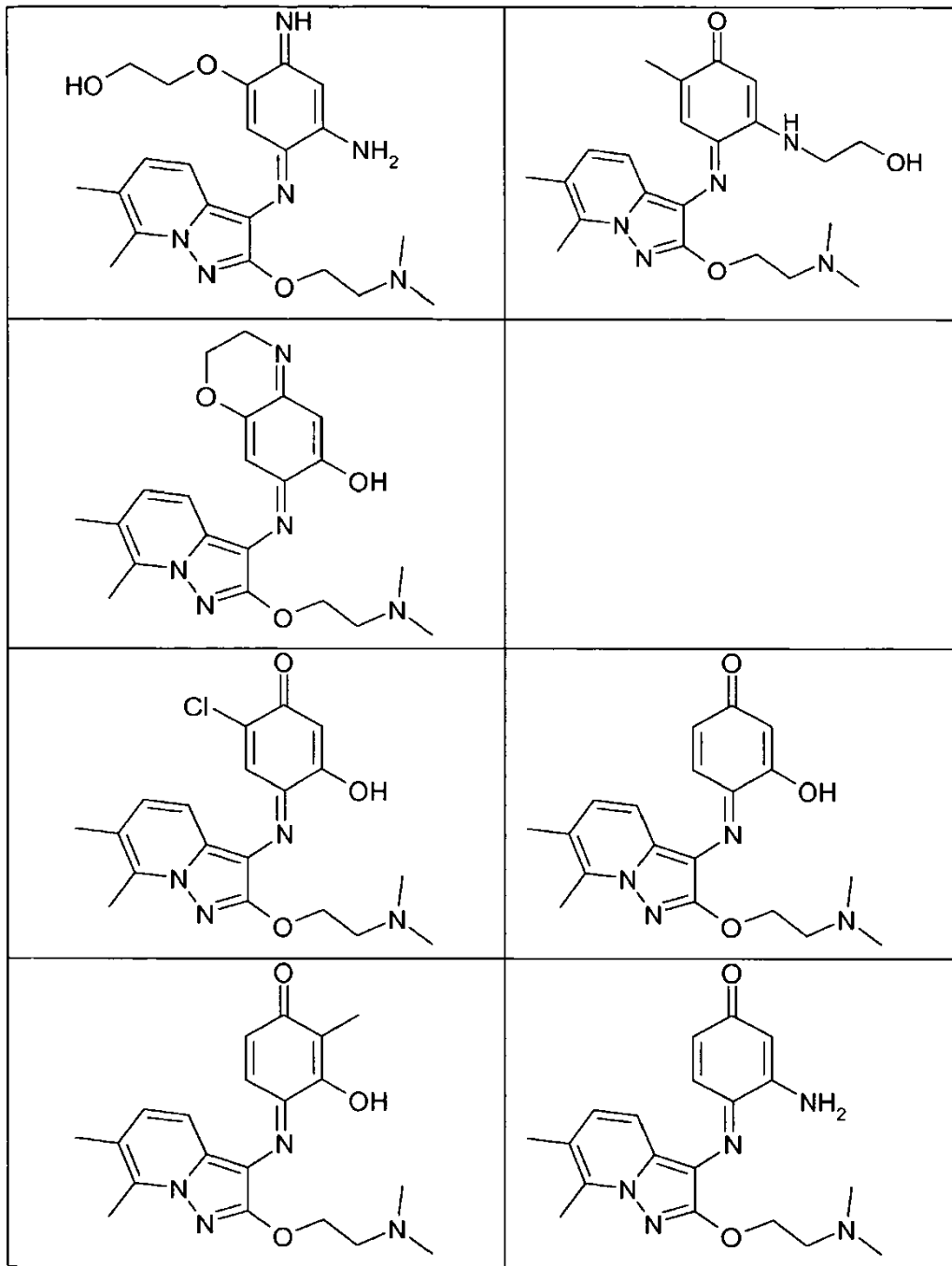
así como sus isómeros, tautómeros, mesómeros, solvatos y sales de adición.

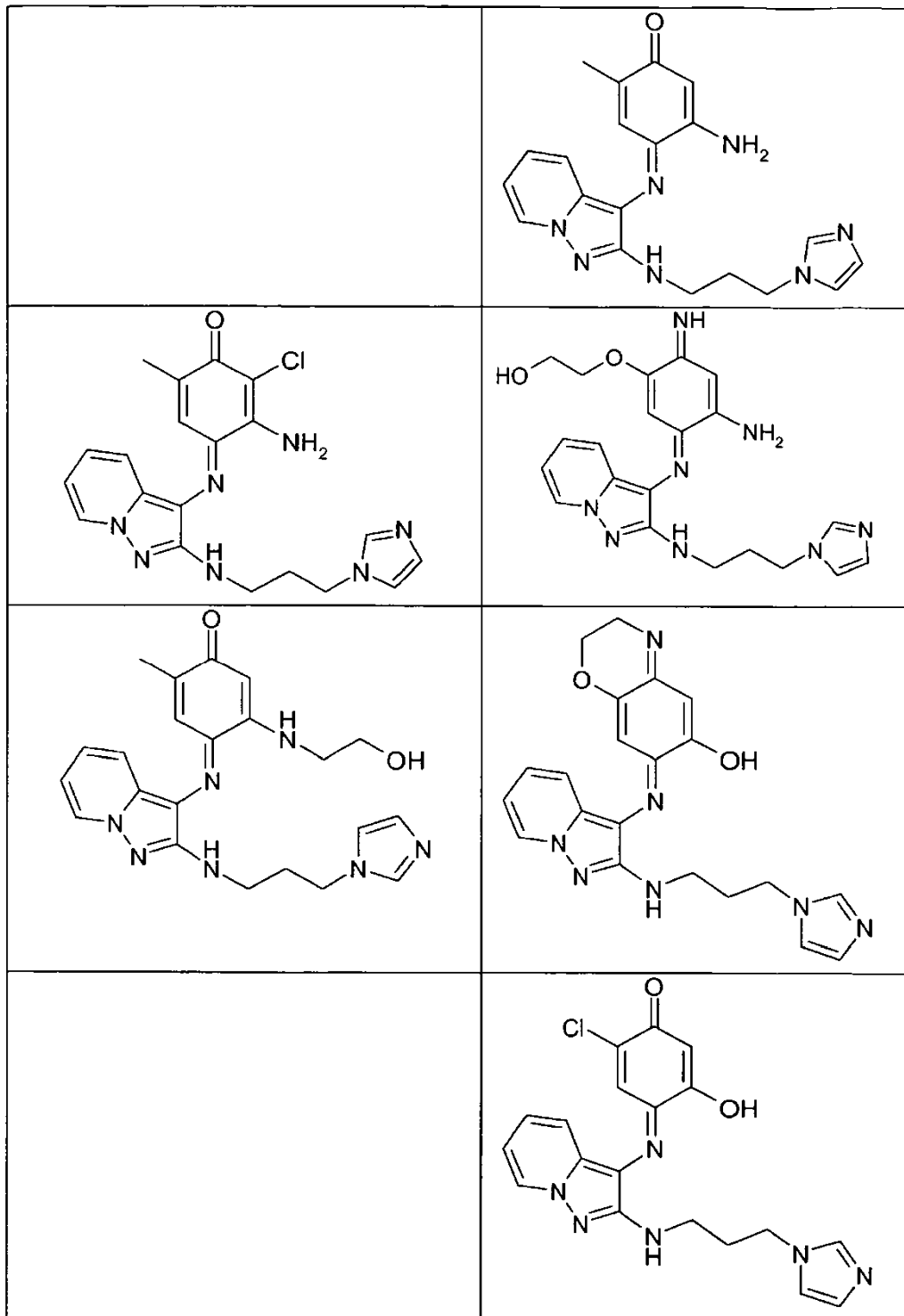
- 5 Preferentemente, los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) se seleccionan entre los compuestos siguientes:

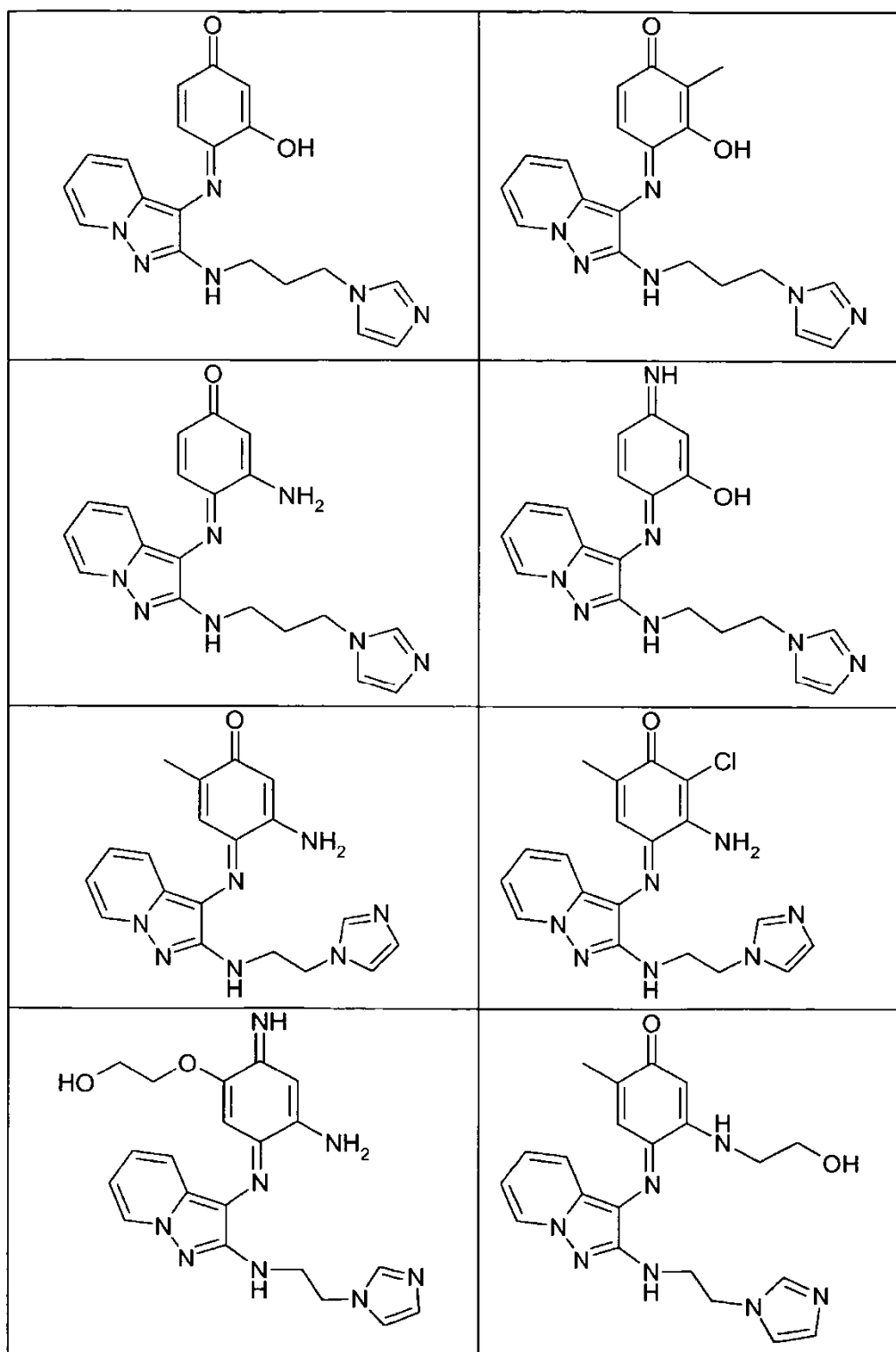


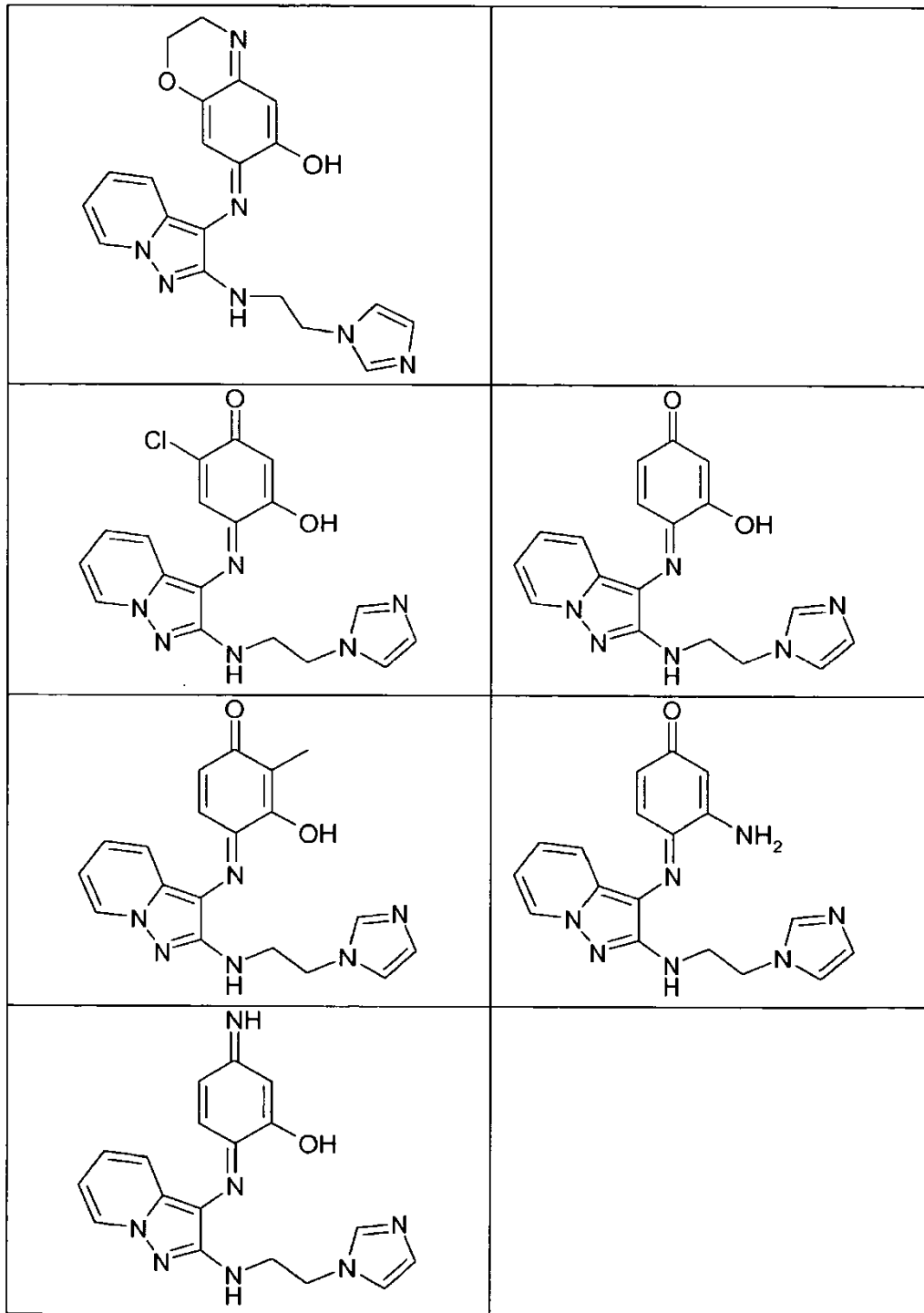


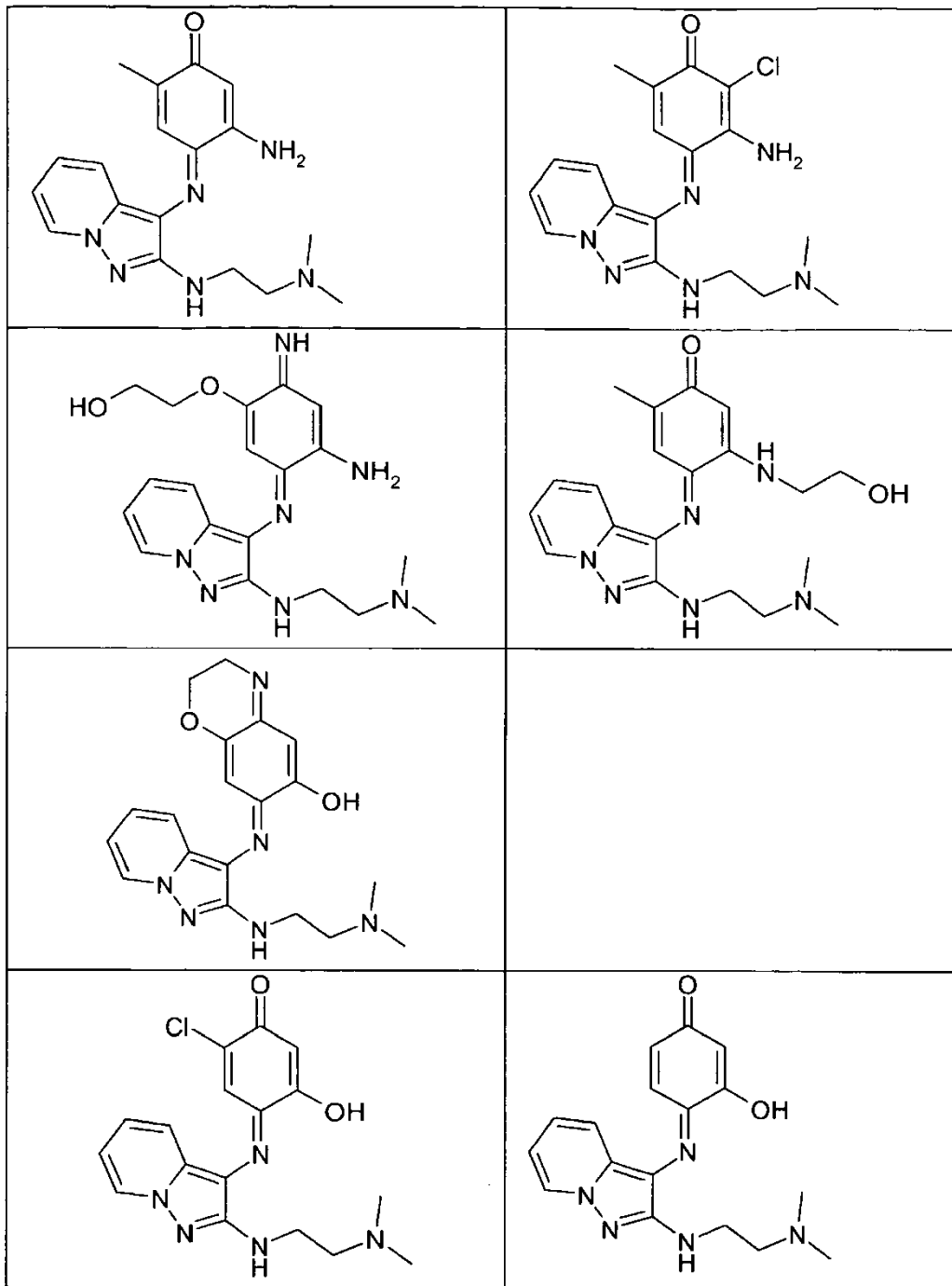


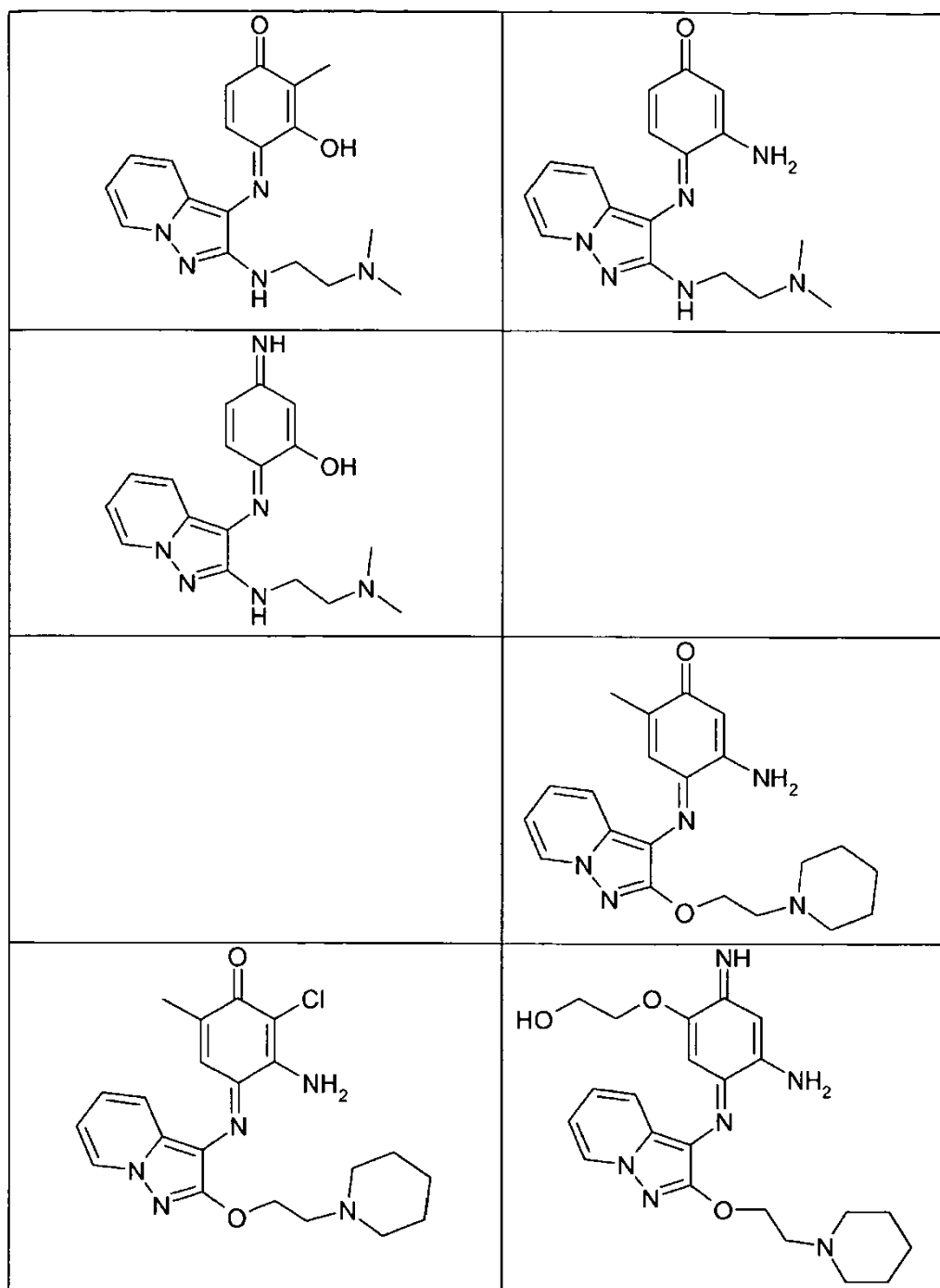


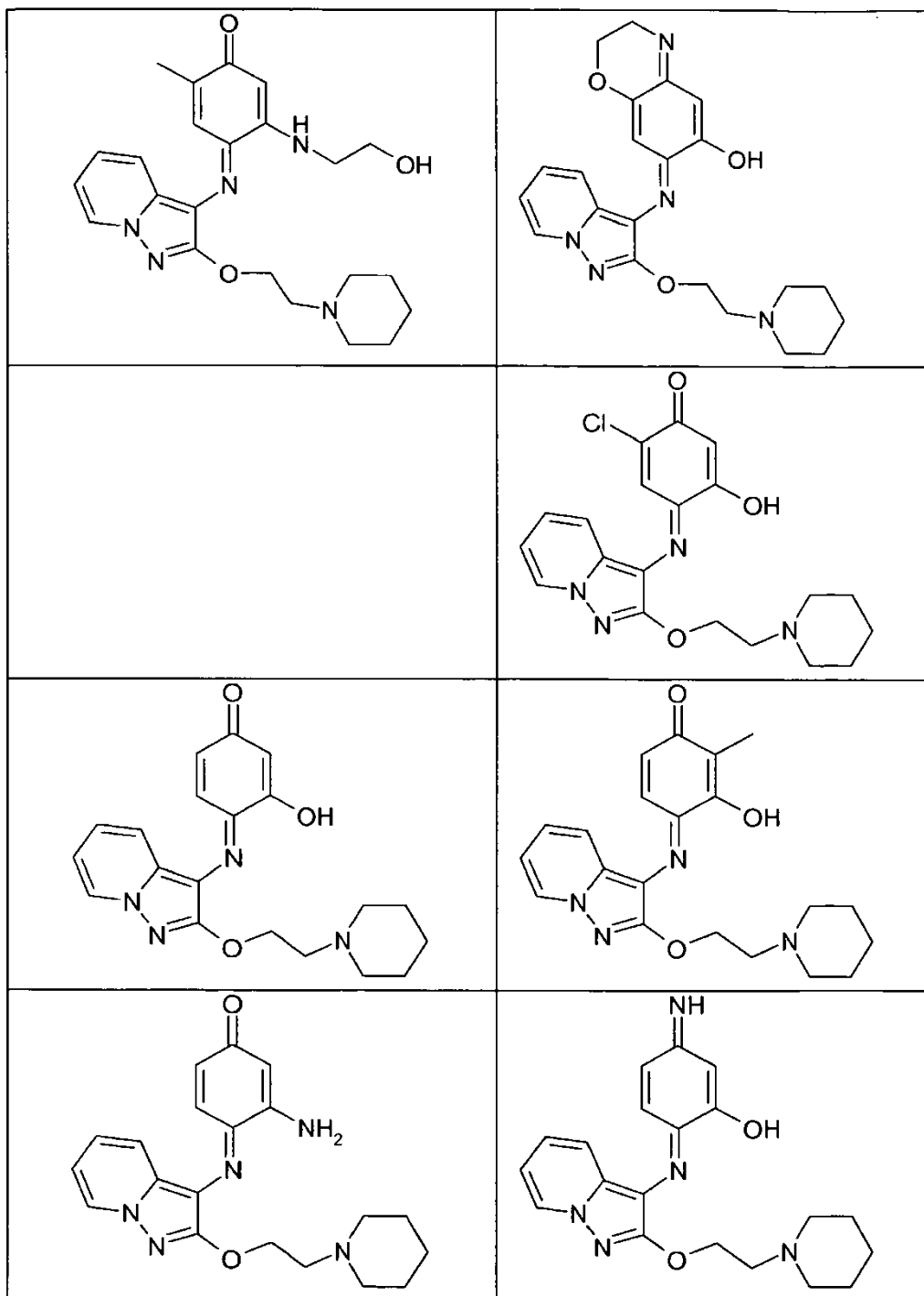


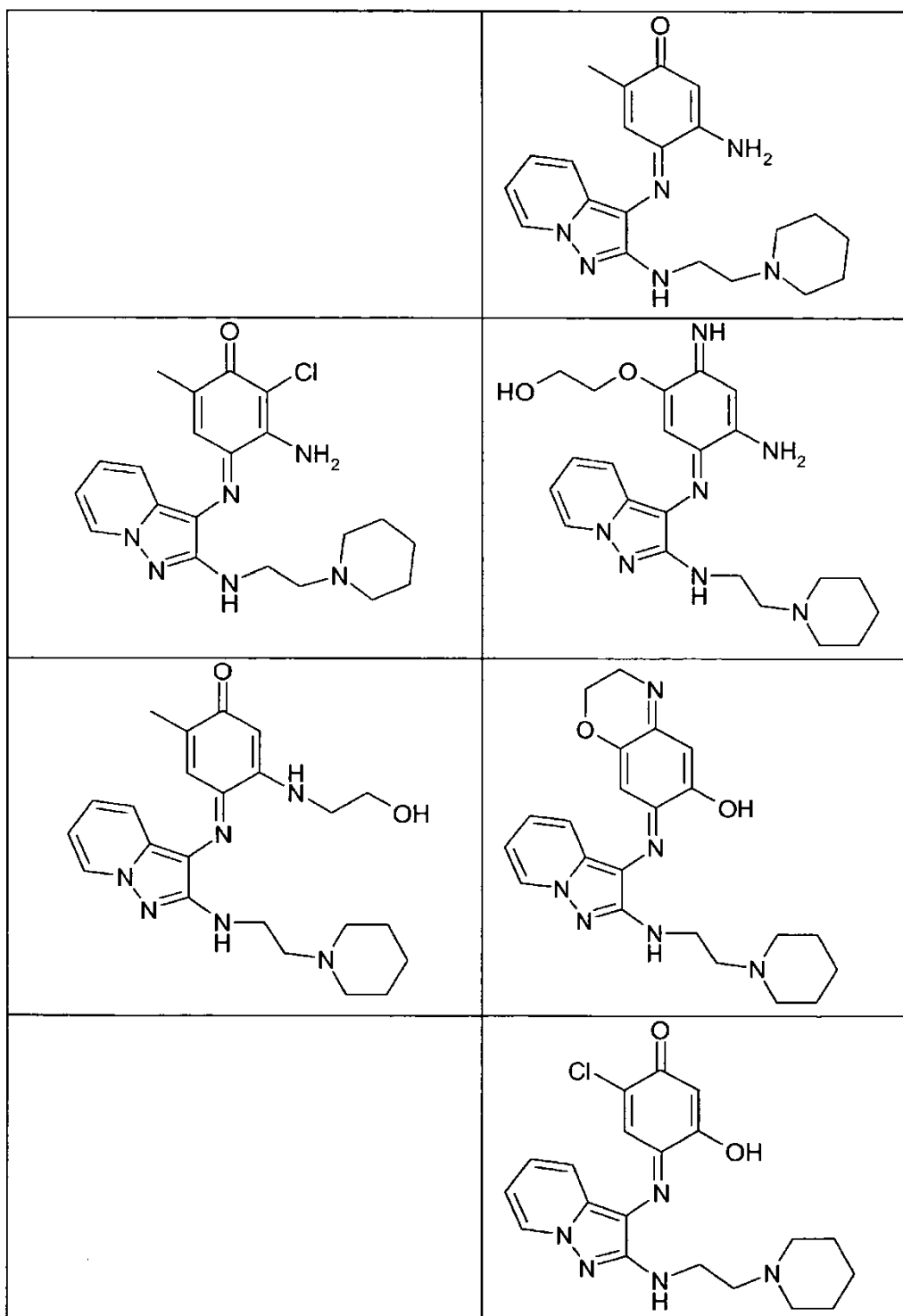


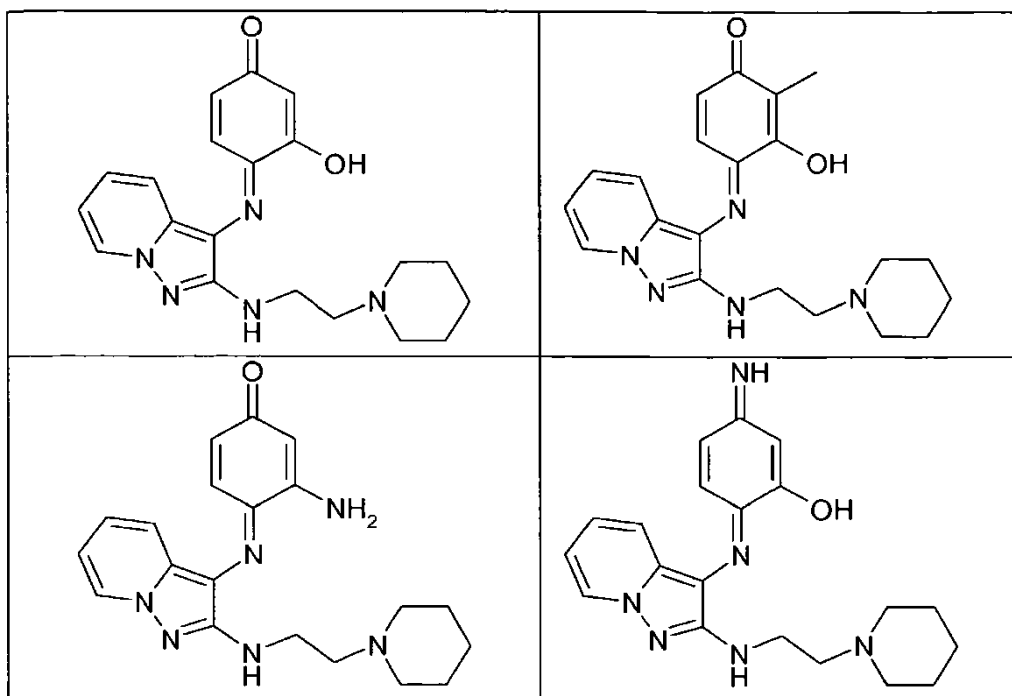






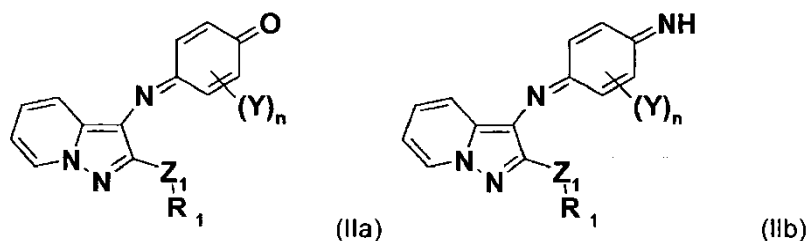






así como sus isómeros, mesómeros, tautómeros, solvatos y sales de adición, y los compuestos leuco correspondientes.

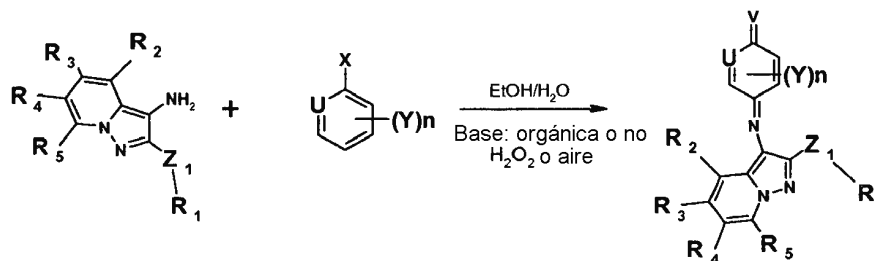
5 Según un código de realización particular, los colorantes azometínicos se seleccionan entre los compuestos de la fórmula (IIa) o (IIb):



10 en las que R_1 y Z_1 , Y y n son tales como se han definido anteriormente. Según un modo de realización particular, Z_1 se selecciona entre un átomo de oxígeno o un grupo NR_6 . Cuando Z_1 representa un átomo de oxígeno, R_1 es preferentemente un radical hidroxialquilo o alquilamino sustituido o no con uno o dos alquilo en el átomo de nitrógeno. Cuando Z_1 es NR_6 entonces R_1 puede formar con R_6 un anillo piperazinilo o R_6 y el hidrógeno y R_1 es un radical alquilo sustituido con un radical imidazol.

15 Según otro modo de realización, n es 0, 1 o 2, e Y se selecciona entre un radical hidroxilo, alquilo, hidroxialcoxi o halógeno.

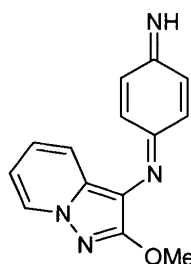
20 Los compuestos de la fórmula (I) y/o (II) se pueden obtener según el modo de realización siguiente:



25 En un vaso de precipitado, se pesa la base de tipo pirazolopiridina que se disuelve en agua y/o etanol a temperatura ambiente. Se añade después el acoplador, seguido de una base tal como el amoníaco o sosa, la potasa, un carbonato mineral tal como el carbonato de potasio, o un acetato en presencia de oxidante. El oxidante puede ser

aire, agua oxigenada o cualquier otro oxidante químico. El medio de reacción se colorea a partir de la adición de los dos últimos reactivos. El medio de reacción así obtenido se mantiene bajo agitación en una duración de 30 minutos a 24 horas. El producto formado se filtra y después se lava con agua y después eventualmente con isopropiléter. El compuesto recuperado en forma de polvo se seca a 20°C al vacío hasta un peso constante. En el caso en el que no hay precipitación, el compuesto procedente de esta reacción se recupera por evaporación del disolvente y eventualmente se purifica sobre columna de sílice. La caracterización se realiza por espectroscopía RMN y/o por espectrometría de masa.

La presente invención tiene también por objeto una composición para la coloración de las fibras queratínicas que comprende, en un medio apropiado para el teñido, al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, así como sus sales de adición con un ácido y sus solvatos, con la excepción del compuesto siguiente:



así como sus formas isómeros y tautómeros, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

El o los compuestos seleccionados entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, así como sus sales de adición con un ácido y sus solvatos, representan en general del 0,01 al 15%, más particularmente del 0,05 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición tintórea útil en el ámbito de la invención puede comprender además una base de oxidación. Esta base de oxidación se puede seleccionar entre las bases de oxidación clásicamente utilizadas en el teñido por oxidación, por ejemplo las para-fenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles y las bases heterocíclicas.

Entre las para-fenilendiaminas, se puede citar más particularmente a título de ejemplo, la para-fenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloro para-fenilendiamina, la 2,3-dimetil para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil para-fenilendiamina, la 2,6-dietil para-fenilendiamina, la 2,5-dimetil para-fenilendiamina, la N,N-dimetil para-fenilendiamina, la N,N-dietil para-fenilendiamina, la N,N-dipropil para-fenilendiamina, la 4-amino N,N-dietil-3-metil anilina, la N,N-bis-(β-hidroxietil) para-fenilendiamina, la 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)amino 2-metil-anilina, la 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)amino 2-cloroanilina, 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,γ-dihidroxipropil) para-fenilendiamina, la N-(4'-aminofenil) para-fenilendiamina, la N-fenil para-fenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi para-fenilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi para-fenilendiamina, la N-(β-metoxietil) para-fenilendiamina, la 4-aminofenilpirrolidina, la 2-tienil para-fenilendiamina, el 2-β-hidroxietilamino 5-aminotolueno, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las para-fenilendiaminas citadas anteriormente, se prefieren más particularmente la para-fenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-isopropil para-fenilendiamina, la 2-β-hidroxietil para-fenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxil para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil 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-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) etilendiamina, la N,N'-bis-(4'-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(4'-metil-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(etil) N,N'-bis-(4'-amino,3'-metilfenil) etilendiamina, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,6-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-3-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-aminometilfenol, el 4-amino-2-(β-hidroxietil-aminometil)fenol, el 4-amino-2-fluorofenol, 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.

- 5 Entre las bases heterocíclicas, se pueden citar a título de ejemplo, los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos, y los derivados de tipo pirazolo[1,2a]pirazol-1-ona.

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 2,5-diaminopiridina, 2-(4-metoxifenil)amino 3-aminopiridina, la 2,3-diamino 6-metoxipiridina, 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 163124; EP 0770375 o solicitud de patente WO 96/15765 como la 2,4,5,6-tetra-aminopiridina, la 4-hidroxi 2,5,6-triaminopiridina, la 2-hidroxi 4,5,6-triaminopiridina, la 2,4-dihidroxi 5,6-diaminopiridina, la 2,5,6-triaminopiridina, y los derivados pirazolo-pirimidínicos tales como los mencionados en la patente FR-A-2 750 048 y entre los cuales se pueden citar la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; la 2,5-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; la 2,7-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; el 3-aminopirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; el 3-aminopirazolo-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; el 2-(3-aminopirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol, el 2-(7-aminopirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol, el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, el 2-[(7-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, la 5,6-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, la 2,6-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, la 2,5,N7,N7-tetrametilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, la 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilaminopirazolo-[1,5-a]-pirimidina y sus sales de adición con un ácido y sus formas taurómeras, 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 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-amino 1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, el 1-bencil 4,5-diamino-3-metilpirazol, el 4,5-diamino 3-terc-butil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino 1-terc-butil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino 1-(β-hidroxietil)-3-metilpirazol, el 4,5-diamino 1-etil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino 1-etil-3-(4'-metoxifenil)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-metil-1-isopropilpirazol, el 4-amino 5-(2'-aminoetil)amino 1,3-dimetilpirazol, el 3,4,5-triaminopirazol, el 1-metil 3,4,5-triaminopirazol, el 3,5-diamino 1-metil 4-metilaminopirazol, el 3,5-diamino 4-(β-hidroxietil)amino 1-metilpirazol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados de tipo pirazolo[1,2a]pirazol-1-ona, se pueden citar los compuestos como el 2,3-diamino-6,7-dihidro, 1H-5H-pirazolo[1,2a]pirazol-1-ona.

40 La composición tintórea útil en el ámbito de la invención puede contener además uno o varios acopladores convencionalmente utilizados para el tinte de las fibras queratínicas. Entre estos acopladores, se pueden citar en particular las metafenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos y los acopladores heterocíclicos.

45 A título de ejemplo, se puede citar el 2-metil-5-aminofenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino-2-metilfenol, el 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, el 3-aminofenol, el 1,3-dihidroxibenceno, el 1,3-dihidroxi 2-metilbenceno, el 4-cloro 1,3-dihidroxibenceno, el 2,4-diamino 1-(β-hidroxietiloxi)benceno, el 2-amino-4-(β-hidroxietilamino) 1-metoxibenceno, el 1,3-diaminobenceno, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, la 3-ureidoanilina, el 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, el sesamol, el 1-β-hidroxietilamino-3,4-metilendioxiobenceno, el α-naftol, el 2 metil-1-naftol, el 6-hidroxi-indol, el 4-hidroxi-indol, el 4-hidroxi-N-metil-indol, la 2-amino-3-hidroxipiridina, la 6-hidroxi benzomorfolina, la 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, el 1-N-(β-hidroxietil)amino-3,4-metilen-dioxibenceno, el 2,6-bis-(β-hidroxietilamino)tolueno y sus sales de adición con un ácido.

55 En la composición tintórea útil en el ámbito de la presente invención, la o las bases de oxidación están generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10%, y más preferiblemente del 0,005 al 6% en peso del peso total de la composición. El o los acopladores están generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10%, y más preferiblemente del 0,005 al 6% en peso del peso total de la composición.

60 De manera general, las sales de adición con un ácido utilizables en el ámbito de la invención para las bases de oxidación y los acopladores se seleccionan en particular entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los benzenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos.

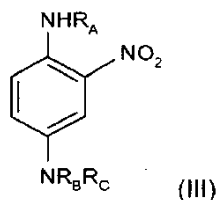
65 La composición tintórea útil en el ámbito de la invención puede comprender eventualmente al menos un colorante directo adicional convencionalmente utilizado para el teñido de las fibras queratínicas. Este se puede seleccionar entre las especies catiónicas o no iónicas.

A título de ejemplos no limitativos, se pueden citar los colorantes bencénicos nitrados, los colorantes azoicos, azometínicos, metínicos, tetraazapentametínicos, antraquinónicos, naftoquinónicos, benzoquinónicos, fenotiazínicos, indigoides, xanténicos, fenantridínicos, ftalocianínicos, los derivados del triarilmetano y los colorantes naturales, solos o en mezclas.

5 Se puede seleccionar por ejemplo entre los colorantes bencénicos nitrados rojos o anaranjados siguientes: El 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(γ -hidroxipropil)aminobenceno, el N-(β -hidroxietil)amino-3-nitro-4-amino benceno, el 1-amino-3-metil-4-N-(β -hidroxietil)amino-6-nitrobenceno, el 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(β -hidroxietil)-aminobenceno, el 1,4-diamino-2-nitrobenceno, el 1-amino-2-nitro-4-metilaminobenceno, la N-(β -hidroxietil)-2-nitro-parafenilendiamina, el 1-amino-2-nitro-4-(β -hidroxietil)amino-5-clorobenceno, la 2-nitro-4-amino-difenilamina, el 1-amino-3-nitro-6-hidroxibenceno, el 1-(β -aminoetil)amino-2-nitro-4-(β -hidroxietiloxi)benceno, el 1-(β,γ -dihidroxipropil)oxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminobenceno, el 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno, el 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno, el 1-metoxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminobenceno, la 2-nitro-4'-hidroxidifenilamina, el 1-amino-2-nitro-4-hidroxi-5-metilbenceno.

15 El colorante directo adicional puede también ser seleccionado entre los colorantes bencénicos nitrados amarillos y amarillo-verdosos, se pueden citar por ejemplo los compuestos seleccionados entre: 1- β -hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno, el 1-metilamino-2-nitro-5-(β,γ -dihidroxipropil)oxibenceno, el 1-(β -hidroxietil)amino-2-metoxi-4-nitrobenceno, el 1-(β -amino etil)amino-2-nitro-5-metoxi-benceno, el 1,3-di(β -hidroxietil)amino-4-nitro-6-clorobenceno, el 1-amino-2-nitro-6-metil-benceno, el 1-(β -hidroxietil)amino-2-hidroxi-4-nitrobenceno, la N-(β -hidroxietil)-2-nitro-4-trifluorometilaminilina, el ácido 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrobencenosulfónico, el ácido 4-etilamino-3-nitro-benzoico, el 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitro-clorobenceno, el 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrometilbenceno, el 4-(β,γ -dihidroxipropil)amino-3-nitro-trifluorometilbenceno, el 1-(β -ureidoetil)amino-4-nitrobenceno, el 1,3-diamino-4-nitrobenceno, el 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno, el 1-amino-2-[tris(hidroximetil)metil]amino-5-nitrobenceno, el 1-(β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno, el 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrobenzamida.

25 Se pueden mencionar también los colorantes directos bencénicos nitrados azules o violetas, como por ejemplo el 1-(β -hidroxietil)amino-4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno, el 1-(γ -hidroxipropil)amino 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno, el 1-(β -hidroxietil)amino 4-(N-metil, N- β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno, el 1-(β -hidroxietil)amino 4-(N-etil, N- β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno, el 1-(β,γ -dihidroxipropil)amino 4-(N-etil, N- β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno, las 2-nitroparafenilendiaminas de la fórmula siguiente:



en la que:

- 35 * R_B representa un radical alquilo de C_1 - C_4 , un radical β -hidroxietilo o β -hidroxipropilo o γ -hidroxipropilo;
- 40 * R_A y R_C , idénticos o diferentes, representan un radical β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, γ -hidroxipropilo, o β,γ -dihidroxipropilo, representando al menos uno de los radicales R_B , R_C o R_A un radical γ -hidroxipropilo y no pudiendo R_B y R_C designar simultáneamente un radical β -hidroxietilo cuando R_B es un radical γ -hidroxipropilo, tales como se describen en la patente francesa FR 2 692 572.

45 Entre los colorantes directos azoicos utilizables según la invención, se pueden citar los colorantes azoicos catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772, EP 714954, FR 2 822 696, FR 2 825 702, FR 2 825 625, FR 2 822 698, FR 2 822 693, FR 2 822 694, FR 2 829 926, FR 2 807 650, WO 02/078660, WO 02/100834, WO 02/100369, FR 2 844 269.

50 Entre estos compuestos, se pueden citar muy particularmente citar los colorantes siguientes: el cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1H-imidazolío, el cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-aminofenil]azo]-1H-imidazolío, el metilsulfato de 1-metil-4-[(metilfenilhidrazono)metil]-piridinio.

55 Se pueden citar también entre los colorantes directos azoicos, los colorantes siguientes, descritos en el COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3ª edición: Disperse Red 17, Acid Yellow 9, Acid Black 1, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Yellow 57, Basic Brown 16, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 35, Basic Brown 17, Acid Yellow 23, Acid Orange 24, Disperse Black 9.

Se puede citar también el 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4bis-(β -hidroxietil)aminobenceno y el ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftalensulfónico.

Entre los colorantes directos quinónicos, se pueden citar los colorantes siguientes: Disperse Red 15, Solvent Violet 13, Acid Violet 43, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Blue 1, Disperse Violet 8, Disperse Blue 3, Disperse Red 11, Acid Blue 62, Disperse Blue 7, Basic Blue 22, Disperse Violet 15, Basic Blue 99, así como los compuestos siguientes: la 1-N-metilmorfolinopropilamino-4-hidroxiantraquinona, la 1-aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona, la 1-aminopropilaminoantraquinona, la 5-β-hidroxietil-1,4-diaminoantraquinona, la 2-aminoetilaminoantraquinona, la 1,4-bis-(β,γ-dihidroxipropilamino)-antraquinona.

Entre los colorantes azínicos, se pueden citar los compuestos siguientes: Basic Blue 17, Basic Red 2.

Entre los colorantes triarilmetánicos utilizables según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes: Basic Green 1, Acid blue 9, Basic Violet 3, Basic Violet 14, Basic Blue 7, Acid Violet 49, Basic Blue 26, Acid Blue 7.

Entre los colorantes indoamínicos utilizables según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes: la 2-β-hidroxiethylamino-5-[bis-(β-4'-hidroxietil)amino]anilino-1,4-benzoquinona, la 2-β-hidroxietilamino-5-(2'-metoxi-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinona, la 3-N(2'-cloro-4'-hidroxifenil)acetilamino-6-metoxi-1,4-benzoquinona-imina, la 3-N(3'-cloro-4'-metilamino)fenil-ureido-6-metil-1,4-benzoquinona-imina, la 3-[4'-N-(etil, carbamilmetil)-amino]-fenil-ureido-6-metil-1,4-benzoquinona-imina.

Entre los colorantes de tipo tetraazapentaméticos utilizables según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes: el cloruro de 2-((E)-{(1,3-dimetil-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-iliden)hidrazono}metil}diazetil)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io; el cloruro de 2-((E)-{(1Z)-N-(1,3-dimetil-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-iliden)etanohidrazonoil}diazetil)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io; el cloruro de 4-metoxi-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(4-metoxi-1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]etil}diazetil)-1-metilpiridinio; el cloruro de 1-metil-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]etil}diazetil)piridinio; el cloruro de 1-(2-hidroxietil)-2-[(E)-{(1E)-1-[(2E)-[1-(2-hidroxietil)piridin-2(1H)-iliden]hidrazono]etil}diazetil]piridinio; el cloruro de 1-metil-2-((E)-{(E)-{(2Z)-(1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono}metil}diazetil}piridinio; el acetato de 1-(2-hidroxietil)-2-[(E)-{(E)-{(2E)-[1-(2-hidroxietil)piridin-2(1H)-iliden]hidrazono}metil}diazetil}piridinio.

Entre los colorantes directos adicionales naturales utilizables según la invención, se puede citar la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido kermésico, la purpurogalina, el protocatecaldehído, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina, la apigenidina. Se pueden utilizar también los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y en particular las cataplasmas o extractos a base de henna.

Si están presentes, el contenido en colorantes directos adicionales en la composición varía en general del 0,001 al 20%, y preferentemente del 0,01 al 10% en peso con respecto al peso de la composición.

El medio apropiado para el teñido, denominado también soporte del tinte, comprende generalmente agua o una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico para solubilizar los compuestos que no fuesen suficientemente solubles en agua.

Más particularmente, los disolventes orgánicos se seleccionan entre los monoalcoholes o los dioles, lineales o ramificados, preferentemente saturados, que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono, tales como el alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol), el neopentilglicol y el 3-metil-1,5-pentanodiol; los alcoholes aromáticos tales como el alcohol bencílico, el alcohol fenilético; los glicoles o éteres de glicoles tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoético y monobutílico de etilenglicol, el propilenglicol o sus éteres tales como, por ejemplo, el monometiléter de propilenglicol, el butilenglicol, el dipropilenglicol; así como los alquiléteres de dietilenglicol, en particular de C₁-C₄, como por ejemplo el monoetiléter o el monobutiléter del dietilenglicol, solos o en mezcla.

Los disolventes habituales descritos anteriormente, si están presentes, representan habitualmente del 1 al 40% en peso, más preferiblemente del 5 al 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición tintórea útil en el ámbito de 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, 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 poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, 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.

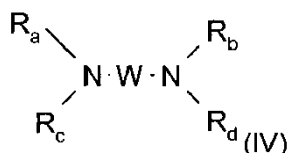
Estos adyuvantes anteriores están en general presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar que este o estos eventuales compuestos complementarios, de tal manera que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente a la composición tintórea útil en el ámbito de la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

El pH de la composición tintórea útil en el ámbito de la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Este se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en el teñido de las fibras queratínicas o también con la ayuda de sistemas tampones clásicos. La modificación del pH en estos intervalos favorecerá la formación de los compuestos (I) o (II).

Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a título de ejemplo, los ácidos minerales como por ejemplo el ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico o los ácidos orgánicos como por ejemplo los compuestos que comprenden al menos una función ácido carboxílico, como el ácido acético, el ácido tártrico, el ácido cítrico, el ácido láctico, una función de ácido sulfónico, una función de ácido fosfónico o una función de ácido fosfórico.

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 la fórmula (IV) siguiente:



en la que W es un resto propileno eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C₁-C₄; R_a, R_b, R_c y R_d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄.

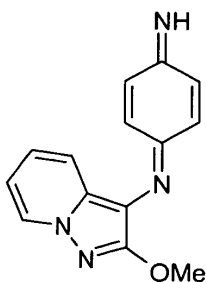
Los compuestos de la fórmula (II) se pueden obtener a partir de los compuestos de la fórmula (I) por reacción con el oxígeno del aire o por acción de un agente oxidante que puede ser cualquier agente oxidante utilizado de manera clásica en el campo. Así, se puede seleccionar entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y los persulfatos, así como las enzimas entre las cuales se pueden citar las peroxidasas, las oxidorreductasas con 2 electrones, tales como las uricasas y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas.

El agente oxidante será asimismo necesario para la obtención de una aclaración simultánea de las fibras queratínicas (coloración aclarante) y/o cuando la composición contiene unas bases de oxidación o unos acopladores.

La composición tintórea útil en el ámbito de la invención puede presentarse en formas diversas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles o en cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano.

La coloración obtenida depende de los compuestos que se aplican sobre las fibras queratínicas. La coloración es más intensa cuando la totalidad de estos compuestos están en forma de colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina, es decir que son de la fórmula (II). Favoreciendo la formación de los compuestos de la fórmula (I) a partir de los compuestos de la fórmula (II), se puede reducir la intensidad de la coloración hasta hacerla desaparecer.

La presente invención tiene también por objeto los compuestos seleccionados entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) tales como se han definido anteriormente, así como sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos; con la excepción del compuesto siguiente:



así como sus formas mesómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

5 El procedimiento de la invención comprende la aplicación sobre las fibras queratínicas de al menos una composición que comprende al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) correspondiente a los compuestos de la fórmula (I) tales como se han definido anteriormente, así como a sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

10 Según un modo de realización preferido, la composición aplicada comprende unos compuestos de fórmula (II), (IIa) y (IIb).

15 Cuando se utiliza el agente oxidante, éste puede estar presente en la composición de la invención. Puede también ser aplicado separadamente, en pre- o post-tratamiento.

La aplicación de la composición de la invención puede ir seguida o no de un aclarado.

20 El tiempo de reposo de la composición tintórea está generalmente comprendido entre 3 y 60 minutos, preferentemente entre 5 y 40 minutos, aún más preferiblemente entre 10 y 30 minutos.

La temperatura de aplicación se aplica generalmente a la temperatura ambiente, preferentemente entre 25 y 55°C.

25 La presente invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimientos o kits que permiten realizar el procedimiento para la coloración de las fibras queratínicas descrito anteriormente.

30 El dispositivo con varios compartimientos de la invención contiene en un primer compartimiento una composición que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I) (II), (IIa) y (IIb) y un segundo compartimiento que comprende un agente oxidante, y eventualmente un compuesto de la fórmula (II), (IIa) y (IIb), un agente alcalino.

Este dispositivo puede estar equipado de un medio que permite suministrar sobre el cabello la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-2 586 913.

35 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención, sin por ello presentar un carácter limitativo.

EJEMPLOS

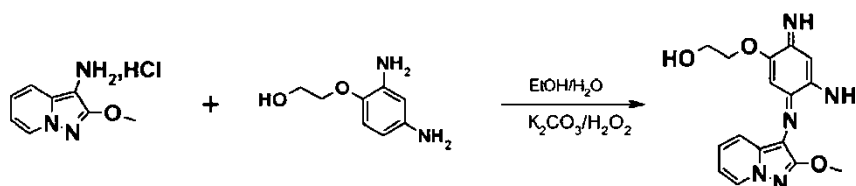
Ejemplos de síntesis

40 Ejemplo 1

Síntesis del 2-((3E)-4-amino-6-imino-3-[(2-metoxipirazolo[1,5-a]piridin-3-il)imino]ciclohexa-1,4-dien-1-il)oxi)etanol



45



En un matraz de una boca de 100 ml, se introducen 5 mmoles de diclorhidrato de 2-metoxipirazolo[1,5-a]piridin-3-amina que se disuelven en 20 ml de etanol.

A esta solución se añaden 5 mmoles de acoplador 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol y una solución de 20 mmoles de carbonato de potasio en 3 ml de agua.

Después, se añaden 100 microlitros de agua oxigenada a 9 volúmenes, después se mantiene la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente.

Después de la dilución con 100 ml de agua, el compuesto esperado se aísla por filtración, se lava con agua y se seca a vacío a 30°C en presencia de desecante.

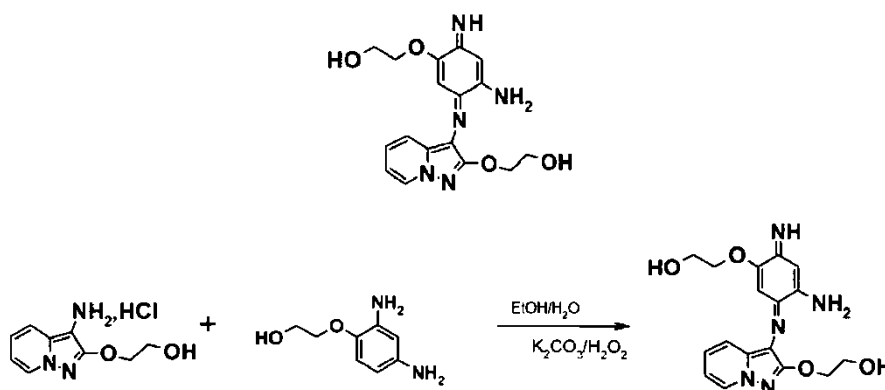
Se aíslan así 337 mg de producto esperado en forma de polvo marrón oscuro.

Análisis por espectrometría de masas

Se detecta principalmente el ión casi molecular $[M+H]^+$ de la molécula esperada $C_{16}H_{17}N_5O_3$.

Ejemplo 2

Síntesis del 2-[[3-[[[(1E)-2-amino-5-(2-hidroxiethoxi)-4-iminociclohexa-2,5-dien-1-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il]oxi]etanol



En un matraz de una boca de 100 ml, se introducen 4,35 mmoles de clorhidrato de 2-[[3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il]oxi]etanol que se disuelven en 25 ml de etanol.

A esta solución, se añaden 4,35 mmoles de acoplador 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol y una solución de 17,41 mmoles de carbonato de potasio y 3 ml de agua.

Se añaden después 100 microlitros de agua oxigenada a 20 volúmenes después se mantiene la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente.

Después de la dilución con 100 ml de agua el compuesto esperado se aísla por filtración, se lava con agua y después se seca a vacío a 30°C en presencia de desecante.

El producto aislado marrón oscuro (392,6 mg) se corresponde al producto esperado.

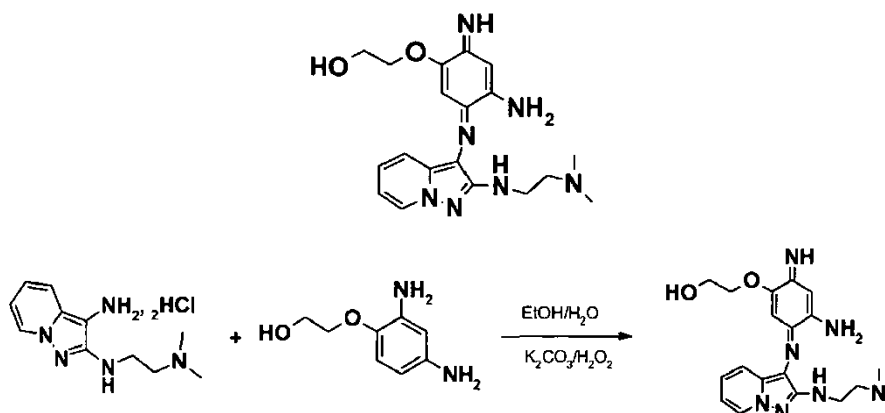
Análisis por espectrometría de masas

Se detecta principalmente el ión casi molecular $[M+H]^+$ de la molécula esperada $C_{17}H_{19}N_5O_4$.

Ejemplo 3

Síntesis del 2-((3E)-4-amino-3-[(2-[[2-(dimetilamino)etil]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-3-il)imino]-6-iminociclohexa-1,4-dien-1-il)oxi)etanol

5



10

En un matraz de una boca de 100 ml, se introducen 3,04 mmoles de diclorhidrato de N2-[2-(dimetilamino)etil]pirazolo[1,5-a]piridina-2,3-diamina que se disuelven en 25 ml de etanol.

A esta solución, se añaden 3,04 mmoles de acoplador 2-(2,4-diaminofenoxy)etanol y una solución de 18,24 mmoles de carbonato de potasio y 3 ml de agua.

15

Se añaden después 100 microlitros de agua oxigenada a 20 volúmenes después se mantiene la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente.

Después de la dilución con 100 ml de agua el compuesto esperado se aísla por filtración, se lava con agua y después se seca a vacío a 40°C en presencia de desecante.

20

Se aísla así el producto esperado en forma de sólido marrón oscuro (116,4 mg).

Análisis por espectrometría de masas

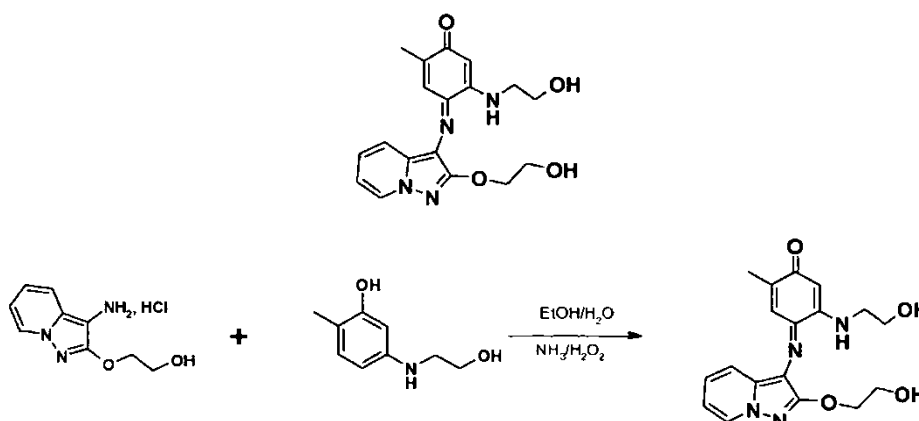
Se detecta principalmente la molécula esperada $C_{19}H_{25}N_7O_2$ a m/z, ESP+=384 y 192.

25

Ejemplo 4

Síntesis del (4E)-4-[[2-(2-hidroxietoxi)pirazolo[1,5-a]piridin-3-il]imino]-5-[(2-hidroxietil)amino]-2-metilciclohexa-2,5-dien-1-ona

30



35

En un matraz de una boca de 100 ml se introducen 5 mmoles de clorhidrato de 2-[[3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il]oxi]etanol que se disuelven en 2 ml de etanol y 8 ml de agua.

A esta solución, se añaden 5 mmoles de acoplador 5-[(2-hidroxietil)amino]-2-metilfenol, 1 ml de amoníaco al 20% de tal manera que se obtenga un pH = 9,5 y 1 ml de agua oxigenada como oxidante.

40

El medio de reacción (solución violeta) se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente y el compuesto esperado se controla por espectrometría IC/MS.

Análisis por espectrometría de masas

Se detecta principalmente la molécula esperada $C_{18}H_{20}N_4O_4$.

5 Ejemplos de tinte

Ejemplos 1 y 2 de tinte en medio ácido

10 Se preparan las composiciones tintóreas siguientes:

Colorante	10^{-3} moles
Soporte de tinte (1)	(*)
Agua desmineralizada c.s.p	100 g

Ejemplo 1	
Ejemplo 2	

(*): soporte de tinte (1) pH7

15 Soporte de tintura pH7:

Alcohol etílico a 96°	20,8 g
Sal pentasódica del ácido dietilen-triamina-pentaacética en solución acuosa al 40%	0,48 g m.a.
Alquilo de C ₈ -C ₁₀ poliglucósido en solución acuosa al 60%	3,6 g m.a.
Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol con 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
Na ₂ HPO ₄	0,28 g
KH ₂ PO ₄	0,46 g

Cada mezcla obtenida se aplica sobre unos mechones de cabellos grises con el 90% blancos. Después de 30 minutos de reposo, los mechones se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y después se secan.

20 Los matices obtenidos aparecen en la tabla siguiente:

Ejemplo	1	2
Matices observados	Rojo intenso	Azul intenso

25 Para las coloraciones en medios oxidantes: en el momento del uso, cada una de las composiciones descritas anteriormente se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

Los matices obtenidos aparecen en la tabla siguiente:

Ejemplo	1	2
Matices observados	Rojo intenso	Ver-azul intenso

30 Ejemplos 3 y 4 de tinte en medio básico

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Colorante	10 ⁻³ mol
Soporte de tinte (2)	(*)
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g

Ejemplo 3	
Ejemplo 4	

5 (*) : Soporte de tinte (2) pH 9,5

Soporte de tinte pH 9,5:

Alcohol etílico a 96°	20,8 g
Sal pentasódica del ácido dietilen-triamina-pentaacético en solución acuosa al 40%	0,48 g M.A
Alquilo de C ₈ -C ₁₀ poliglucósido en solución acuosa al 60%	3,6 g M.A
Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol con 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Amoniaco al 20% de NH ₃	2,94 g

10 Cada mezcla obtenida se aplica sobre unos mechones de cabellos grises con el 90% de cabellos blancos. Después de 30 minutos de reposo, los mechones se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y después se secan.

Los matices obtenidos aparecen en la tabla siguiente:

Ejemplo	3	4
Matices observados	Rojo intenso	Verde-azul

15 Para los medios oxidantes: en el momento del uso, cada una de las composiciones descritas anteriormente se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 9,5.

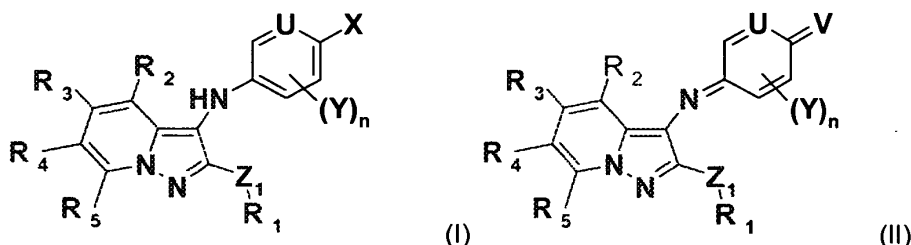
Los matices obtenidos aparecen en la tabla siguiente:

Ejemplo	3	4
Matices observados	Rojo intenso	Verde-azul

20

REIVINDICACIONES

1. Utilización para la coloración de las fibras queratínicas de al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II), que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, así como sus sales de adición con un ácido y sus solvatos:



10 en las que:

* Z_1 representa un átomo de oxígeno, un grupo NR_6 , cuando Z_1 representa NR_6 entonces R_1 y R_6 pueden formar, juntos con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado, insaturado o aromático, de 5 a 8 miembros, eventualmente sustituido,

15 Z_1 puede también representar un radical divalente S, SO, SO_2 cuando R_1 es un radical metilo,

* R_1 y R_6 representan independientemente:

20 - un átomo de hidrógeno,

- un radical alquilo de C_1 - C_{10} eventualmente sustituido, pudiendo el sustituyente eventualmente ser un (hetero)ciclo saturado, insaturado o aromático de 5 a 8 miembros, eventualmente sustituido,

25 - un (hetero)ciclo saturado, insaturado o aromático de 5 a 8 miembros, eventualmente sustituido,

* R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , independientemente, representan:

30 - un átomo de hidrógeno,

- un radical alquilo de C_1 - C_4 eventualmente sustituido,

- un grupo seleccionado entre NH_2 , NHR_{10} , $NR_{11}R_{12}$, OH, OR_9 , con R_9 y R_{10} representando un alquilo de C_1 - C_6 lineal o ramificado, eventualmente sustituido, R_{11} y R_{12} idénticos o diferentes representan un alquilo de C_1 - C_6 lineal o ramificado, eventualmente sustituido, pudiendo formar R_{11} y R_{12} junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado, insaturado, o aromático, de 5 a 8 miembros que contiene eventualmente uno o varios otros heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO_2 , CO, estando el heterociclo eventualmente sustituido,

40 * R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , pueden formar de dos en dos con unos radicales adyacentes un (hetero)ciclo saturado o insaturado, eventualmente sustituido,

* n es un número entero comprendido entre 0 y 3;

* U representa CR o N;

45 * R representa

- un átomo de hidrógeno,

50 - un radical alquilo de C_1 - C_4 eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;

- un radical alcoxi de C_1 - C_4 eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;

- un radical (di)alquil(C_1 - C_4)amino cuya parte alquilo está eventualmente sustituida con un radical hidroxilo;

55 * X representa:

- un radical hidroxilo;

5 - un grupo $\text{NR}'_1\text{R}''_1$ con R'_1 y R''_1 seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi de ($\text{C}_1\text{-C}_2$), amino, (di)alquil($\text{C}_1\text{-C}_2$)amino; un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi de ($\text{C}_1\text{-C}_2$);

10 cuando R'_1 y R''_1 son diferentes del hidrógeno, R'_1 y R''_1 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que comprende 5 a 7 miembros, cuyos átomos de carbono pueden estar sustituidos con un átomo de oxígeno o de nitrógeno, estando este heterociclo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, hidroxilo, carboxi, carboxamido, alcoxi de ($\text{C}_1\text{-C}_2$), alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ eventualmente sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi, sulfonilo;

15 cuando X representa un grupo NHR'_1 y U representa un grupo CR en el que R designa un radical alcoxi, entonces X y U pueden formar un anillo de 6 miembros del tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$;

* V representa

20 - o un átomo de oxígeno;

25 - o un grupo NR'_1 con R'_1 seleccionado entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi de ($\text{C}_1\text{-C}_2$), amino, (di)alquil($\text{C}_1\text{-C}_2$)amino; un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi de ($\text{C}_1\text{-C}_2$);

30 cuando V representa un grupo NR'_1 y que U representa un grupo CR en el que R designa un radical alcoxi, entonces V y U pueden formar un anillo de 6 miembros del tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

* Y, idénticos o diferentes, representan:

35 - un radical hidroxilo;

- un radical alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$;

- un radical hidroxialquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$;

40 - un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, de yodo, de flúor o de bromo;

- un átomo de oxígeno sustituido con un radical seleccionado entre un radical alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, un radical arilo y un radical heteroarilo, pudiendo estos estar sustituidos con uno o varios radicales hidroxilo;

45 - un grupo $\text{NR}'_2\text{R}'_3$;

R'_2 y R'_3 , idénticos o diferentes, se pueden seleccionar entre

50 - un átomo de hidrógeno;

55 - un radical alquilcarbonilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ eventualmente sustituido con un grupo amonio cuaternario tal como por ejemplo un trialquilamonio o con un heterociclo nitrogenado catiónico o no como, por ejemplo, un grupo imidazol, un grupo tiazol, un grupo piridina, un grupo piperidina, un grupo pirrolidina, un grupo pirimidina, un grupo pirazina, un grupo imidazolio, un grupo piridinio, un grupo tiazolio, un grupo pirrolidinio, un grupo piperidinio, un grupo pirimidinio, estando estos heterociclos nitrogenados ellos mismos eventualmente sustituidos con uno o varios radicales alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$;

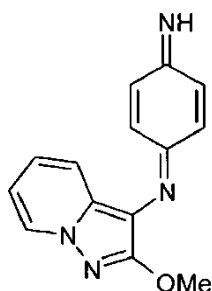
- un radical aminocarbonilo;

60 - un radical alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi de ($\text{C}_1\text{-C}_2$), amino, (di)alquil($\text{C}_1\text{-C}_2$)amino;

- un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi de ($\text{C}_1\text{-C}_2$);

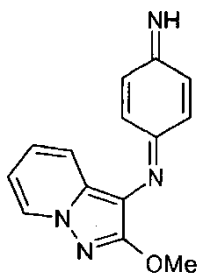
65

- 5 R'₂ y R'₃ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que comprende de 5 a 7 miembros, cuyos átomos de carbono pueden estar sustituidos con un átomo de oxígeno o de nitrógeno, estando este heterociclo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxi, (di)alquilcarboxamido, alcoxi de (C₁-C₂), alquilo de C₁-C₄ eventualmente sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi, sulfonilo;
- 10 - dos radicales Y portados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un grupo cíclico o heterocíclico, saturado o insaturado, aromático o no aromático, que comprende de 5 a 6 miembros, por ejemplo un anillo benceno, pirrol, pirrolidina, pirazol, furano, pirrolidina, morfolino o imidazol, eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C₁-C₄.
- 15 2. Utilización según la reivindicación 1, en la que Z₁ representa un átomo de oxígeno, un radical NR₆ o un radical NR₆ que forma, con R₁, un heterociclo.
3. Utilización según la reivindicación 2, en la que el radical R₆ se selecciona entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₆ o un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un radical hidroxilo, un radical amino, un radical alquil(C₁-C₄)amino, un radical dialquil(C₁-C₄)amino, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un heterociclo nitrogenado.
- 20 4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el radical R₁ se selecciona entre un radical alquilo de C₁-C₆, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un hidroxilo, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un amino o (di)alquil(C₁-C₄)amino, un radical alquilo de C₁-C₆ sustituido con un heterociclo nitrogenado.
- 25 5. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que R₂, R₃, R₄ y R₅ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄, o R₄ y R₅ forman juntos un anillo de 5 a 8 miembros.
- 30 6. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que U representa CR o N, y R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, un radical alcoxi de C₁-C₄ eventualmente sustituido con un radical hidroxilo, un radical (di)alquil(C₁-C₄)amino cuya parte alquilo está eventualmente sustituida con un radical hidroxilo.
- 35 7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que X representa un radical hidroxilo, un grupo NR'₁R''₁ con R'₁ y R''₁ seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo o R'₁ y R''₁ forman un heterociclo.
- 40 8. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que V representa un átomo de oxígeno; un grupo NR'₁ en el que R'₁ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo.
- 45 9. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que Y, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo; un radical alquilo de C₁-C₄; un átomo de halógeno; un átomo de oxígeno sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ que puede estar sustituido con uno o varios radicales hidroxilo; un grupo NR'₂R'₃; R'₂ y R'₃, idénticos o diferentes, que pueden ser seleccionados entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilcarbonilo en C₁-C₄; un radical aminocarbonilo; un radical alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo; R'₂ y R'₃ que puede también formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo saturado que comprende de 5 a 7 miembros.
- 50 10. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el o los compuestos se seleccionan entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, isómeras, tautómeras, así como sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.
- 55 11. Composición para la coloración de las fibras queratínicas que comprende, en un medio apropiado para el tinte, al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I) y los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponde a los compuestos de la fórmula (I) tales como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, sus formas mesómeras, isómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos, con la excepción del compuesto siguiente:



así como sus formas mesómeras, y las formas isómeros, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

- 5
12. Composición según la reivindicación 11 que comprende al menos un agente oxidante.
- 10
13. Compuesto, seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I) y los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponde a los compuestos de la fórmula (I) tales como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, sus formas mesómeras, isómeras y tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos, con la excepción del compuesto siguiente



- 15
- así como sus formas mesómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.
14. Procedimiento de tinte de las fibras queratínicas, en el que se aplica sobre estas fibras al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I) y los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II), correspondiente a los compuestos de la fórmula (I), tales como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, sus formas mesómeras, las formas isómeras y tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.
- 20
15. Dispositivo de varios compartimientos, o "kit" de tinte de varios compartimientos, de los cuales un primer compartimiento contiene al menos un compuesto de la fórmula (I), tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y un segundo compartimiento que contiene un agente oxidante, y eventualmente un compuesto de la fórmula (II), tal como se ha definido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y un agente alcalino.
- 25