



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 305**

51 Int. Cl.:

A61Q 5/10 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 8/34 (2006.01)

A61K 8/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01270308 .8**

86 Fecha de presentación : **05.10.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1341503**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2003**

54 Título: **Agente y procedimiento para el teñido de fibras de queratina.**

30 Prioridad: **13.12.2000 DE 100 62 086**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **Wella Aktiengesellschaft**
Abt. RP, Berliner Allee 65
64274 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Rozzell, David;**
Sauter, Guido y
Braun, Hans-Jürgen

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 300 305 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

Agente y procedimiento para el teñido de fibras de queratina.

La presente invención se refiere a un producto y a un procedimiento para el teñido de fibras de queratina, en particular de cabello humano.

Ya se ha descrito anteriormente que las cetonas o los aldehídos, en particular aldehídos aromáticos como benzaldehído y diferentes benzaldehídos sustituidos, junto con compuestos CH-activos forman, bajo condiciones de deshidratación, compuestos que son adecuados para el teñido de fibras de queratina. Véanse por ejemplo los documentos DE-OS 197 17 281 y DE-GM 299 08 464. Una desventaja de la utilización de esta reacción entre cetonas o aldehídos y compuestos CH-activos para el teñido de fibras de queratina es la posible sensibilización cuando la cetona o el aldehído se aplican directamente sobre el cabello o el cuero cabelludo. Además, resulta especialmente difícil incorporar aldehídos en el producto para el teñido y almacenar este tipo de productos durante un tiempo prolongado, ya que los aldehídos tienden a oxidarse con el aire en ácidos carboxílicos, que no participan en la reacción de formación de color.

La presente invención evita la utilización directa de cetonas o aldehídos mediante el empleo de alcoholes primarios o secundarios como precursores de los aldehídos o las cetonas en la reacción arriba mencionada, oxidándose los alcoholes *in situ* enzimáticamente para formar los aldehídos o cetonas correspondientes.

El documento US-PS 6152967 da a conocer productos para el teñido oxidante del cabello que contienen una base oxidante y una bilirrubina-oxidasa, y en caso dado alcoholes como disolventes. El documento US-PS 3251742 describe un método para el teñido de fibras de queratina en el que se utilizan determinados compuestos polihidroxilo aromáticos y enzimas. En el documento WO 01/47478, de prioridad más antigua y publicado con posterioridad, se describen productos para el teñido de fibras de queratina que contienen enzimas especiales de oxidación de fenoles.

El objeto de la presente solicitud consiste en un producto para el teñido de fibras de queratina, por ejemplo lana, seda o pelo, en particular cabello humano, caracterizado porque contiene a) como mínimo un compuesto con un centro de reacción nucleófilo seleccionado de entre 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,4-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,5-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,6-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,7-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,6,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,5,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,4,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 5-cloro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-fluor-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-isopropil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 6-hidroxil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 6-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-metilendioxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-dihidroxil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-dimetoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 4,5-dihidroxil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,7-dihidroxil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-6-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-7-hidroxil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxil-7-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxil-7-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclopropil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-5-metoxi-2-metilenindolina y sus sales, 1-(2'-hidroxietil)-3,3-dimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3-trimetil-2-metilen-3H-benz[e]indol y sus sales y N-etil-2-metilenbenzotiazol y sus sales, b) como mínimo un alcohol del grupo consistente en derivados de alcohol arílico y derivados de alcohol bencílico, y c) como mínimo una enzima de oxidación adecuada.

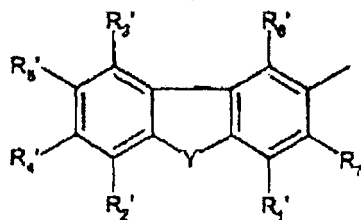
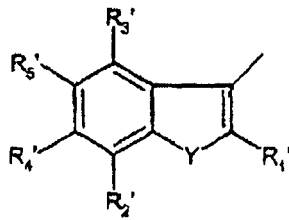
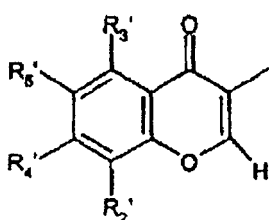
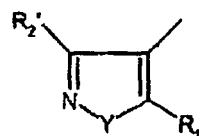
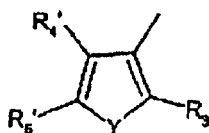
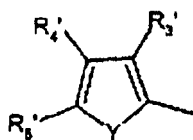
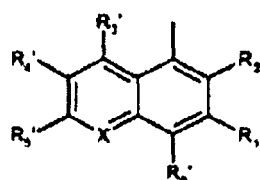
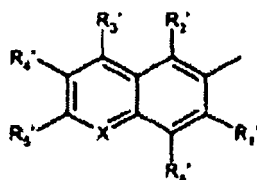
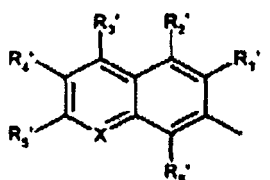
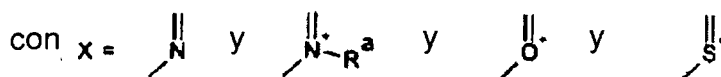
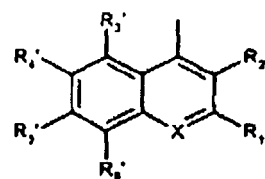
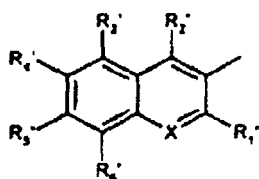
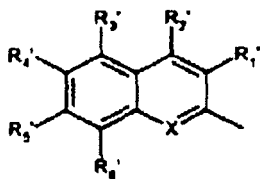
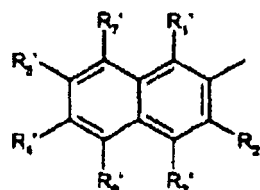
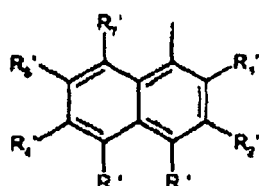
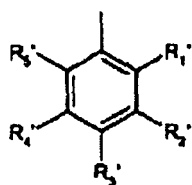
Los alcoholes según la invención son alcoholes arílicos o alcoholes bencílicos de fórmula (I), que se pueden transformar en los compuestos carbonilo correspondientes mediante una oxidación catalizada por enzimas;



donde

$n = 0, 1 \text{ ó } 2$; y

Ar es un grupo de fórmulas:



donde Y es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo NR^a ; R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' y R_7' representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo metoxi, un grupo arilo, un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I), un grupo $-\text{CHO}$, un grupo $-\text{COR}^a$, un grupo $-\text{CO}_2\text{R}^a$, un grupo NO_2 , un grupo $-\text{OCOR}^a$, un grupo $-\text{OCH}_2\text{-arilo}$, un grupo $-\text{NH}_2$, un grupo $-\text{NH}_3^+$, un grupo $-\text{NHR}^a$, un grupo $-\text{NH}_2\text{R}^{a+}$, un grupo $-\text{N(R}^a)_2$, un grupo $-\text{N(R}^a)_3^+$, un grupo $-\text{NHCOR}^a$, un grupo $-\text{NHCOOR}^a$, siendo R^a un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (C1-C4) de cadena lineal o ramificado, un carbociclo aromático o un heterociclo aromático dado el caso sustituidos, o R_4' y R_5' , junto con los átomos de carbono del núcleo aromático, forman un anillo alicíclico o aromático de 5 ó 6 miembros, que en caso dado puede contener uno o más átomos de azufre, nitrógeno u oxígeno.

Los siguientes compuestos de fórmula (I) son especialmente preferentes: alcohol bencílico, alcohol 4-hidroxibencílico, alcohol 4-hidroxi-3-metoxibencílico (alcohol vainillílico), alcohol 3-hidroxi-4-metoxibencílico (alcohol isovainillílico), alcohol 3,5-dimetoxi-4-hidroxibencílico, alcohol 3,4-dihidroxibencílico, alcohol 2-hidroxi-3-metoxibencílico, alcohol 4-etoxibencílico, alcohol 4-carboxibencílico, alcohol 2,5-dihidroxibencílico, alcohol 2,4-dihidroxibencílico, alcohol 2-hidroxibencílico, alcohol 3,5-dimetoxi-4-hidroxibencílico, alcohol 4-hidroxi-2-metoxibencílico, alcohol 2,4-dimetoxibencílico, alcohol 2,3-dimetoxibencílico, alcohol 2,5-dimetoxibencílico, alcohol 3,5-dimetoxibencílico, alcohol 3,4-metilendioxibencílico, alcohol 3,4-dimetoxibencílico, alcohol 3-etoxi-4-hidroxibencílico, alcohol 3,5-

dimetil-4-hidroxibencílico, alcohol 3,4-dimetoxi-5-hidroxibencílico, alcohol 3,4,5-trimetoxibencílico, alcohol 2,4,6-trihidroxibencílico, alcohol 3,4,5-trihidroxibencílico, alcohol 2,3,4-trihidroxibencílico, alcohol 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencílico, alcohol 2-nitrobencílico, alcohol 3-nitrobencílico, alcohol 4-nitrobencílico, alcohol 2-aminobencílico, alcohol 3-aminobencílico, alcohol 3-amino-4-metilbencílico, alcohol 3,5-diaminobencílico, alcohol 4-aminobencílico, alcohol 4-dimetilaminobencílico, alcohol 4-dietilamino-2-hidroxibencílico, alcohol 4-dietilamino-3-metoxibencílico, alcohol 4-dimetilamino-2-metoxibencílico, alcohol 4-dibutilaminobencílico, alcohol 3-metoxi-4-(1-pirrolidinil)bencílico, (4-metoxinaftalen-1-il)metanol, (4-dimetilaminonaftalen-1-il)metanol, 2-(hidroximetil)-1-naftol, 1-naftalenmetanol, 2-naftalenmetanol, (2-metoxinaftalen-1-il)metanol, 4-hidroximetil-1-naftalenol, 4'-hidroximetilbifenil-4-ol, (4-hidroximetilfenil)metanol, 4-(3-hidroxipropenil)-2-metoxifenol, 4-(3-hidroxipropenil)-2,6-dimetoxifenol, 3-(4-dimetilaminofenil)-2-propen-1-ol, 5-(4-(dietilaminofenil)-2,4-pentadien-1-ol, tiofen-2-ilmetanol, (5-hidroximetiltiofen-2-il)metanol, tiofen-3-ilmetanol, (1*H*-pirrol-2-il)metanol, (1-metil-1*H*-pirrol-2-il)metanol, (5-metilfuran-2-il)metanol, (1*H*-indol-3-il)metanol y (6-metil-1*H*-indol-3-il)metanol.

La utilización del alcohol en lugar del compuesto carbonilo correspondiente según la presente invención en presencia de un compuesto con un centro de reacción nucleófilo, bajo adición de una enzima de oxidación, posibilita un teñido rápido e intenso de las fibras, en particular de fibras de queratina. En este contexto, por “enzima de oxidación” se entiende una enzima que puede catalizar la oxidación del alcohol para formar el aldehído o la cetona. Como ejemplos de este tipo de enzimas, sin limitación, se pueden mencionar: alcohol deshidrogenasas (clasificación E.C. 1.1.1.-), alcohol-oxidasas (clasificación E.C. 1.1.2.- y 1.1.3.- y 1.1.99.-), flavino-oxidasas (clasificación E.C. 1.2.-), lacasas (clasificación E.C. 1.4.-), peroxidasas (clasificación E.C. 1.11.1.-), hidroxilasas y monooxigenasas (clasificación E.C. 1.13.12.- y 1.13.99.-).

Preferentemente, la enzima se utiliza en una cantidad de 5-100 unidades por milimol de sustrato (alcohol). En este contexto, una unidad de actividad enzimática indica la cantidad de enzima necesaria para catalizar la oxidación de 1 micromol de alcohol por minuto.

Los siguientes compuestos con centro de reacción nucleófilo son especialmente preferentes: 5-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina, cloruro de 5-metoxi-6-nitro-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, acetato de 5-N-acetilamino-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina, cloruro de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, bromuro de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, yoduro de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, sulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, bisulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, metilsulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, hexafluorofosfato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, hexafluoroantimoniato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, tetrafluoroborato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, yoduro de 1,2,3,3,5-pentametil-3*H*-indolio, tetrafluoroborato de 1,2,3,3,7-pentametil-3*H*-indolio, tetrafluoroborato de 1,2,3,3,6,7-hexametil-3*H*-indolio, tetrafluoroborato de 1,2,3,3,5,7-hexametil-3*H*-indolio, tetrafluoroborato de 1,2,3,3,4,7-hexametil-3*H*-indolio, yoduro de 5-cloro-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, yoduro de 5-fluor-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, yoduro de 5-isopropil-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, yoduro de 5-metoxi-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, yoduro de 5-hidroxi-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, cloruro de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-benz[e]indolio, bromuro de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-benz[e]indolio, yoduro de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-benz[e]indolio, sulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-benz[e]indolio, hexafluorofosfato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-benz[e]indolio, metilsulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-benz[e]indolio, hexafluoroantimoniato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-benz[e]indolio, tetrafluoroborato de 1,2,3,3-tetrametil-3*H*-benz[e]indolio, yoduro de 1,2-dimetilbenzotiazolio, acetato de 5-metoxi-6-N-acetilamino-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio, acetato de 5-hidroxi-6-N-acetilamino-1,2,3,3-tetrametil-3*H*-indolio y yoduro de N-etil-2-metilbenzotiazolio.

El alcohol y el compuesto con centro de reacción nucleófilo se utilizan, en cada caso, en una cantidad total de entre aproximadamente el 0,05 y el 25 por ciento en peso, preferentemente de entre el 0,2 y el 15 por ciento en peso (con respecto al producto listo para el uso).

Como ya se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con la presente invención como enzimas de oxidación se pueden utilizar alcohol-deshidrogenasas, alcohol-oxidasas, diferentes flavina-oxidasas, lacasas, peroxidasas o enzimas similares. En una forma de realización preferente de la presente invención, como enzima de oxidación se utiliza una alcohol-deshidrogenasa, llevándose a cabo la oxidación en presencia de un cofactor adecuado, por ejemplo el cofactor nicotinamida.

Como “cofactor nicotinamida” se puede utilizar por ejemplo NAD⁺, NADP⁺ y numerosos derivados que influyen favorablemente en la oxidación enzimática de los alcoholes en aldehídos. Los cofactores de este tipo y sus derivados son conocidos en el mundo técnico. Estos cofactores se pueden utilizar en una cantidad aproximadamente equimolar con respecto al alcohol o, si así se desea, el cofactor se puede recuperar. En el estado actual de la técnica se conocen numerosos procedimientos para la recuperación del cofactor y en la presente invención se puede utilizar cualquiera de estos métodos conocidos. Por ejemplo, en G.L. Lemiére, J.A. Lepoivre y F.C. Alderweireldt, *Tetrahedron Letters*, **26**, 4257 (1985); en “Enzymes as Catalysts for Organic Synthesis”, pp. 19-34, M. Schneider, Ed., Reidel Dordrecht, 1986; Z. Shaked y G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7104-5 (1980); J.B. Jones y T. Takamura, *Can. J. Chem.* **62**, 77 (1984), se describen métodos adecuados para la recuperación del cofactor. En *Preparative Biotransformations* (S.M. Roberts, editor), capítulo 3, páginas 3.1.1-3.1.6, John Wiley & Sons, Chichester, U.K. (1997) se describe un procedimiento de recuperación en el que se utilizan flavina-mononucleótidos (FMN) que donan electrones al oxígeno, que actúa como agente oxidante definitivo. En este método se utilizan aproximadamente entre 0,0005 y 0,05 moles de NAD⁺ o NADP⁺ por mol de diol a oxidar, lo que representa un factor de recuperación para el cofactor de entre aproximadamente 20 y 2.000.

En otra forma de realización preferente de la presente invención, como enzima de oxidación se emplea flavina-oxidasa, que cataliza la oxidación del alcohol en el aldehído utilizando oxígeno molecular como oxidante. De forma especialmente preferente, como enzima de oxidación se utiliza galactosa-oxidasa. También es especialmente preferente la utilización de alcohol vainillílico-oxidasa como enzima de oxidación. Del mismo modo, la utilización de un derivado de la galactosa-oxidasa o de la alcohol vainillílico-oxidasa también es especialmente preferente. En este contexto, por “derivado” se ha de entender una variante enzimática obtenida a través de una mutagénesis de la enzima original mediante procedimientos conocidos. Como ejemplos de mutagénesis de este tipo se mencionan: evolución dirigida, DNA-*shuffling* (barajado de DNA), cultivo molecular, reorganización genética y recombinación, mutación aleatoria, mutación puntiforme, mutagénesis por saturación de sitio de gen, etc. En el estado actual de la técnica se conocen procedimientos de este tipo, por ejemplo por los documentos US-PS 5 605 793, US-PS 5 811 238, US-PS 5 830 721, US-PS 5 837 458, US-PS 5 965 408, US-PS 5 958 672 y US-PS 6 001 574. Si se desea, se pueden planificar y/o preparar derivados codificadores de genes mediante la inserción de codones preferentes.

También se pueden añadir al producto para el teñido según la invención compuestos del grupo de los colorantes directos, por ejemplo nitrocolorantes aromáticos, colorantes azoicos, colorantes de antraquinona y colorantes de trifenilmetano, solos o mezclados entre sí, para optimizar el resultado de teñido y para generar efectos de color especiales.

Como ejemplos de nitrocolorantes se mencionan: ácido picrámico, 4-(2',3'-dihidroxipropil)amino-3-nitro-trifluorometilbenceno, 4-N-etil-N-(2'-hidroxietil)amino-1-(2'-hidroxietil)amino-2-nitrobenceno, 2-cloro-6-etilamino-4-nitrofenol, 1-hidroxi-2- β -hidroxietilamino-4,6-dinitrobenceno, 4-(2'-hidroxietil)amino-3-nitro-clorobenceno, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol y 4-(2'-hidroxietil)amino-3-nitro-metilbenceno.

Como ejemplos de colorantes azoicos se mencionan: 1-(2'-metoxifenilazo)-2-hidroxi-7-trimetilamonio-naftaleno (Basic Red 76), 4-(4'-sulfo-1-fenilazo)-1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-5-hidroxipirazolona (Acid Yellow 23), 4-amino-4'-bis[2''-hidroxietil]amino-azobenceno (Disperse Black 9) y 1-(4'-aminofenilazo)-2-hidroxi-7-trimetilamonio-naftaleno (Basic Brown 16).

Como ejemplos de colorantes de antraquinona se mencionan: 1-metilamino-4-(2'-hidroxietil)amino-antraquinona (Disperse Blue 3), 1-amino-4-hidroxiantraquinona (Disperse Red 15), 2-metoxi-1,4-diaminoantraquinona (Disperse Red 11), 1,4-diaminoantraquinona (Disperse Violet 1), 1-amino-4-metilaminoantraquinona (Disperse Violet 4), 1,4-bis(2',3'-dihidroxipropil)amino-antraquinona, 1-metilamino-4-(amino-n-propiltrimetil-amonio)antraquinona (Basic Blue 22), 1,4-bis(2-hidroxietil)amino-5,8-dihidroxiantraquinona (Disperse Blue 7) y 1-metilamino-4-amino-propilamino-antraquinona (HC Blue 8).

Como ejemplos de colorantes de trifenilmetano se mencionan: [4-[[4-dietilamino]fenil]-[4(etilamino)-1-naftalenil]metilen]-2,5-ciclohexadien-1-iliden]-N-etil-etanoamina (Basic Blue 7) y cloruro de 4',4',4''-triamino-3-metiltrifenil-carbenio (Basic Violet 14, Fuchsin AN).

La cantidad de colorantes directos añadidos oscila preferentemente entre el 0,01 y el 5 por ciento en peso, en particular entre el 0,1 y el 4 por ciento en peso.

El producto según la invención consiste en una mezcla de los componentes con los aditivos habituales para este tipo de preparados.

Aditivos cosméticos habituales son, por ejemplo, disolventes como agua; alcoholes alifáticos inferiores monovalentes o polivalentes, sus ésteres y éteres, por ejemplo alcanoles, en particular de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo tales como etanol, n-propanol o isopropanol, butanol, isobutanol; alcoholes bivalentes o trivalentes, en particular de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerina, dietilenglicol, dipropilenglicol, polialquilenglicoles como trietilenglicol, polietilenglicol, tripropilenglicol y polipropilenglicol; alquil éteres inferiores de alcoholes polivalentes tales como etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monopropil éter o etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter o dietilenglicol monoetil éter, trietilenglicol monometil éter o trietilenglicol monoetil éter; cetonas y cetoalcoholes, en particular de 3 a 7 átomos de carbono en su molécula, por ejemplo acetona, metil etil cetona, dietil cetona, metil isobutil cetona, metil fenil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona y alcohol diacetílico; éteres como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano o diisopropil éter; ésteres como formiato de etilo, formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de fenilo, acetato de etilenglicol monoetil éter o acetato de hidroxietilo; amidas como dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona; y también urea, tetrametilurea y tioglicol; además humectantes o emulsionantes del tipo tensioactivo aniónico, catiónico, anfótero, no iónico o zwitteriónico, por ejemplo sulfatos de alcoholes grasos, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilbenceno, sales alquiltrimetilamónicas, alquilbetainas, sulfonatos de α -olefina, alcoholes grasos etoxilados, nonilfenoles etoxilados, alcanolaminas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos etoxilados, poliglicol eter sulfatos de alcoholes grasos, alquilpoliglucósidos; espesantes como alcoholes grasos superiores, almidón, derivados de celulosa, vaselina, aceite de parafina, ácidos grasos y otros componentes grasos en forma emulsionada; espesantes poliméricos solubles en agua, por ejemplo gomas naturales, goma guar, goma xantano, harina de semillas de algarroba, pectina, dextrano, agar-agar, amilosa, amilopectina, dextrinas, arcillas o hidrocoloides completamente sintéticos como alcohol polivinílico; también sustancias de tratamiento como derivados de lanolina, colesteroína, ácido pantoténico, polímeros catiónicos solubles en agua, derivados de proteína, provitaminas, vitaminas, extractos vegetales, azúcares y betaína; sustancias auxiliares como electrolitos, antioxidantes, amidas grasas, agentes secuestrantes, agentes filmógenos y conservantes.

ES 2 300 305 T3

Los componentes arriba mencionados se utilizan en las cantidades habituales para estos fines, por ejemplo los humectantes y emulsionantes en concentraciones de entre aproximadamente el 0,5 y el 30 por ciento en peso, los espesantes en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 y el 25 por ciento en peso y las sustancias de tratamiento en una concentración de entre aproximadamente el 0,1 y el 5,0 por ciento en peso.

Normalmente, los componentes individuales del producto para el teñido según la invención se almacenan por separado y se mezclan entre sí directamente antes de su utilización. Los productos según la invención pueden estar confeccionados de diferentes modos. Por ejemplo, los productos se pueden presentar en forma de un *kit* de 2 componentes consistente en un componente (A), que contiene el compuesto con el centro de reacción nucleófilo, el alcohol y en caso dado el cofactor nicotinamida y/o un tampón, y un componente (B), que contiene la enzima de oxidación y en caso dado el cofactor nicotinamida y/o un tampón. En otra forma de realización preferente, el *kit* de 2 componentes consiste en un componente (A), que contiene el compuesto con el centro de reacción nucleófilo, el alcohol y la enzima de oxidación, y en caso dado también el cofactor nicotinamida y/o el tampón, y un componente (B), que contiene el alcohol y en caso dado el cofactor nicotinamida y/o el tampón. Preferentemente, los componentes (A) y/o (B) son anhídros (es decir, no contienen más de un 1 por ciento en peso de agua) y sólo se mezclan con agua (que además puede contener aditivos cosméticos habituales) cuando van a ser utilizados.

Los ingredientes del producto para el teñido según la invención (es decir, el alcohol, el compuesto con carbonos nucleófilos y la enzima de oxidación, y en caso dado también el cofactor nicotinamida y/o el tampón) también pueden estar empaquetados juntos siempre que sean anhídros (es decir, cuando no contienen más de un 1 por ciento en peso de agua), y mezclarse con agua (que además puede contener aditivos cosméticos habituales) sólo cuando vayan a ser utilizados.

También es posible empaquetar por separado el cofactor y/o el tampón y mezclarlos con los demás componentes del producto (*kit* de 3 ó 4 componentes) antes de su utilización.

El teñido de fibras de queratina se produce normalmente en un medio acuoso. Se consideran “medios acuosos” aquellas mezclas que contienen como mínimo aproximadamente un 60% en peso de agua, preferiblemente como mínimo aproximadamente un 70% en peso de agua.

El pH del producto para el teñido listo para el uso oscila entre aproximadamente 2 y 12, preferentemente entre aproximadamente 4 y 10 y en particular entre aproximadamente 6 y 9.

Los componentes individuales se mezclan entre sí antes de su utilización y acto seguido el producto listo para el uso así obtenido se aplica sobre las fibras de queratina a teñir, añadiéndose en caso dado agua o un preparado acuoso que contiene aditivos cosméticos habituales. La mezcla permanece sobre las fibras, por ejemplo pelo, durante aproximadamente 10 a 45 minutos, preferentemente aproximadamente de 30 a 40 minutos, a una temperatura entre aproximadamente 10 y 70°C, preferentemente de entre aproximadamente 15 y 50°C, y a continuación las fibras se enjuagan con agua y se secan.

El producto para el teñido/procedimiento de teñido según la invención permite obtener teñidos (en particular sobre el cabello) con excelentes propiedades de solidez, en particular en lo que respecta a la resistencia a la luz, al lavado y al frotamiento.

Los siguientes ejemplos explican más detalladamente el objeto de la invención sin limitarlo a los mismos.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 8

Utilización de galactosa-oxidasa para el teñido del cabello en presencia de bisulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio y alcoholes bencílicos sustituidos

La galactosa-oxidasa (en forma de polvo liofilizado), el alcohol bencílico sustituido correspondiente según la Tabla 1 y el bisulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio se mezclan entre sí en un tubo de centrifugación con un volumen de 50 ml, y la mezcla de los componentes arriba mencionados se rellena con agua hasta un volumen total de aproximadamente 30 ml.

El cabello se trató con las soluciones de teñido según la Tabla 1 durante 40 minutos a 37°C. Mientras que los Ejemplos 1 a 4 contenían la enzima (galactosa-oxidasa), ésta no estaba presente en los Ejemplos 5 a 8 (= grupo control). A continuación, el cabello se lavó con agua y se secó. Los resultados de teñido se resumen en la Tabla 2.

ES 2 300 305 T3

TABLA 1

Ejp. nº	Alcohol (250 mmol/l sol. madre en DMSO)	Galactosa-oxidasa	Bisulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio	Tampón de fosfato potásico (250 mmol/l sol. madre)	H ₂ O
1	Alcohol vainillílico: 1,2 ml (conc. final: 10 mmol/l)	30 mg (200 U)	80 mg (conc. final: 10 mmol/l)	6 ml (conc. final: 100 mmol/l)	22,8 ml
2	Alcohol isovainillílico: 1,2 ml; (conc. final: 10 mmol/l)	30 mg (200 U)	80 mg (conc. final: 10 mmol/l)	6 ml (conc. final: 100 mmol/l)	22,8 ml
3	Alcohol <i>p</i> -hidroxi-bencílico: 1,2 ml (conc. final: 10 mmol/l)	30 mg (200 U)	80 mg (conc. final: 10 mmol/l)	6 ml (conc. final: 100 mmol/l)	22,8 ml
4	Alcohol <i>p</i> -amino-bencílico: 1,2 ml (conc. final: 10 mmol/l)	30 mg (200 U)	80 mg (conc. final: 10 mmol/l)	6 ml (conc. final: 100 mmol/l)	22,8 ml
5	Alcohol vainillílico: 1,2 ml (conc. final: 10 mmol/l)	---	80 mg (conc. final: 10 mmol/l)	6 ml (conc. final: 100 mmol/l)	22,8 ml
6	Alcohol isovainillílico: 1,2 ml (conc. final: 10 mmol/l)	---	80 mg (conc. final: 10 mmol/l)	6 ml (conc. final: 100 mmol/l)	22,8 ml
7	Alcohol <i>p</i> -hidroxi-bencílico: 1,2 ml (conc. final: 10 mmol/l)	---	80 mg (conc. final: 10 mmol/l)	6 ml (conc. final: 100 mmol/l)	22,8 ml

8	Alcohol p-amino- bencílico: 1,2 ml (conc. final: 10 mmol/l)	---	80 mg (conc. final: 10 mmol/l)	6 ml (conc. final: 100 mmol/l)	22,8 ml
---	---	-----	--------------------------------------	--------------------------------------	---------

TABLA 2

Ejemplo nº	Color resultante
1	Rojo
2	Naranja amarillento
3	Naranja
4	Rosa intenso
5	Rosa débil
6	Rosa débil
7	Rosa débil
8	Rosa débil

Los Ejemplos comparativos 5 a 8, que no contenían galactosa-oxidasa, sólo produjeron un teñido débil, mientras que los Ejemplos 1 a 4 produjeron colores intensos.

Ejemplo 9

Utilización de alcohol-deshidrogenasa de hígado de caballo para la oxidación in situ de alcoholes bencílicos sustituidos en presencia de bisulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio

La oxidación del alcohol bencílico catalizada por alcohol-deshidrogenasa de hígado de caballo en presencia de bisulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio se llevó a cabo en un sistema tampón de fosfato de potasio (100 mmol/l; pH = 7) de la siguiente manera: se prepararon soluciones que contenían de 2 a 15 mmol/l de bisulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio, a continuación se añadieron en cada caso cantidades equimolares de soluciones que contenían 2 mmol/l del alcohol bencílico correspondiente y el volumen total se rellenó hasta 1 ml con la solución tampón. Acto seguido se añadieron en cada caso 0,25 mg del cofactor nicotinamida oxidado (NAD⁺) y 10 unidades de alcohol-deshidrogenasa de hígado de caballo. Se observó la reacción de formación de color a temperatura ambiente en función del tiempo de reacción. Después de un tiempo de observación de como máximo 1 hora se obtuvieron los resultados de color resumidos en la siguiente Tabla 3.

TABLA 3

Derivado de alcohol bencílico	Color
Alcohol bencílico	rosa
Alcohol vainillílico	rojo
Alcohol isovainillílico	naranja amarillento
Alcohol p-hidroxibencílico	naranja

ES 2 300 305 T3

Ejemplo 10

Intensidades de color en función de la concentración de bisulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio y de alcohol bencílico sustituido

La reacción cromática se llevó a cabo como en el Ejemplo 9 a temperatura ambiente en un sistema de tampón fosfato potásico con alcohol-deshidrogenasa de hígado de caballo (10 U/ml), utilizándose NAD⁺, bisulfato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio y alcohol bencílico sustituido, en cada caso en cantidades equimolares (variando en cada caso de 2 a 10 mmol/l). La intensidad de color obtenida era proporcional a la concentración utilizada: una concentración de 10 mmol/l producía teñidos más intensos que una concentración de 2 mmol/l.

Ejemplo 11

Teñido del cabello

Se prepararon soluciones de teñido de forma análoga a los Ejemplos 1 a 4, pero en lugar de la galactosa-oxidasa se utilizaron 400 unidades de una alcohol-deshidrogenasa de hígado de caballo purificada por diálisis con iones amonio. A continuación, el cabello se tiñó del modo descrito para los Ejemplos 1 a 4.

Los resultados de color se resumen en la siguiente Tabla 4.

TABLA 4

<u>Derivado de alcohol bencílico</u>	<u>Color</u>
Alcohol vainillílico	rojo
Alcohol isovainillílico	amarillo
Alcohol <i>p</i> -hidroxibencílico	naranja
Alcohol <i>p</i> -aminobencílico	rosa

En la presente solicitud, todas las concentraciones de enzimas se indican en 'unidades (U)' de la magnitud de medida internacional recomendada para todos los tipos de enzimas por la Unión Internacional de Bioquímica.

Todos los datos porcentuales representan porcentajes en peso, siempre que no se indique de otra manera.

REIVINDICACIONES

1. Producto para el teñido de fibras de queratina, **caracterizado** porque contiene a) como mínimo un compuesto con un centro de reacción nucleófilo seleccionado de entre 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,4-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,5-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,6-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,7-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,6,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,5,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,4,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 5-cloro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-fluor-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-isopropil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 6-hidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 6-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-metilendioxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-dihidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-dimetoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 4,5-dihidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,7-dihidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-6-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-7-hidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxi-7-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxi-7-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclopropil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-5-hidroxi-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-5-metoxi-2-metilenindolina y sus sales, 1-(2'-hidroxietil)-3,3-dimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3-trimetil-2-metilen-3*H*-benz[e]indol y sus sales y N-etil-2-metilenbenzotiazol y sus sales, b) como mínimo un alcohol del grupo consistente en derivados de alcohol arílico y derivados de alcohol bencílico, y c) como mínimo una enzima de oxidación adecuada.

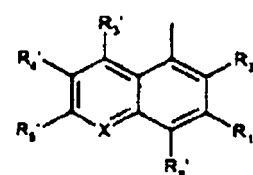
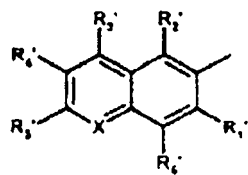
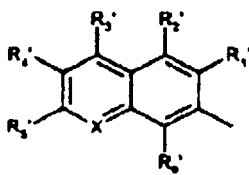
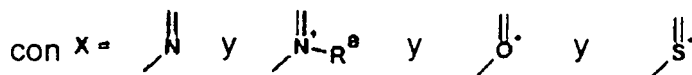
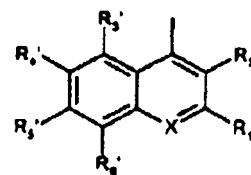
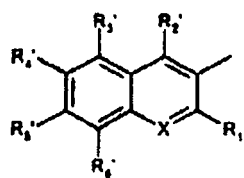
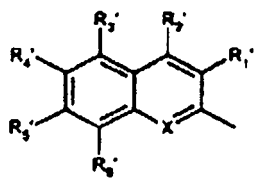
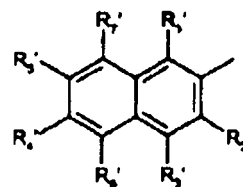
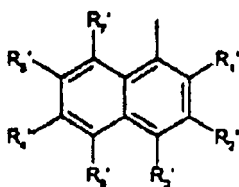
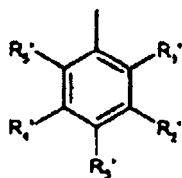
2. Producto según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el alcohol se selecciona de entre alcoholes arílicos o alcoholes bencílicos de fórmula (I),

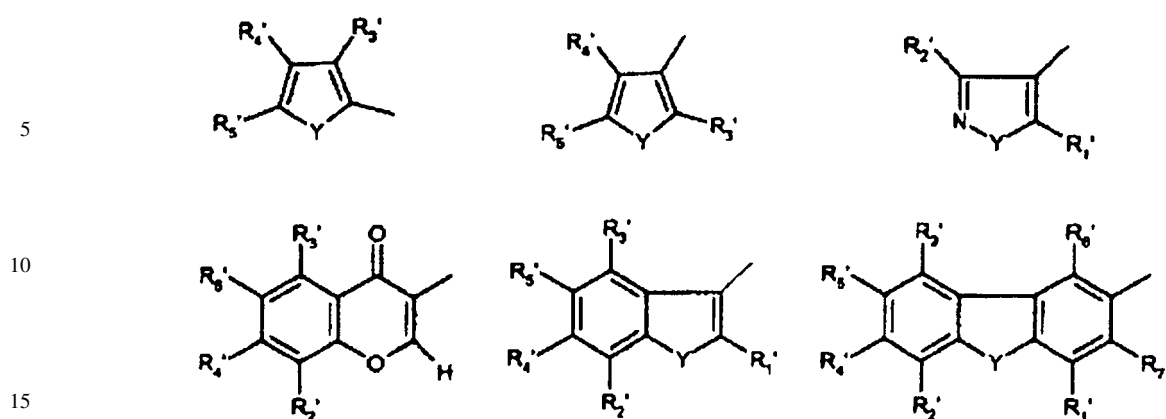


donde

$n = 0, 1 \text{ ó } 2$; y

Ar es un grupo de fórmulas:





donde Y es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo NR^a ; R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' y R_7' representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo metoxi, un grupo arilo, un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I), un grupo -CHO, un grupo -COR^a, un grupo -CO₂R^a, un grupo NO₂, un grupo -OCOR^a, un grupo -OCH₂-arilo, un grupo -NH₂, un grupo -NH₃⁺, un grupo -NHR^a, un grupo -NH₂R^{a+}, un grupo -N(R^a)₂, un grupo -N(R^a)₃⁺, un grupo -NHCOR^a, un grupo -NHCOOR^a, siendo R^a un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C1-C4) de cadena lineal o ramificado, un carbociclo aromático o un heterociclo aromático dado el caso sustituidos, o R_4' y R_5' , junto con los átomos de carbono del núcleo aromático, forman un anillo alicíclico o aromático de 5 ó 6 miembros, que en caso dado puede contener uno o más átomos de azufre, nitrógeno u oxígeno.

3. Producto según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el alcohol se selecciona de entre alcohol bencílico, alcohol 4-hidroxibencílico, alcohol 4-hidroxi-3-metoxibencílico (alcohol vainillílico), alcohol 3-hidroxi-4-metoxibencílico (alcohol isovainillílico), alcohol 3,5-dimetoxi-4-hidroxibencílico, alcohol 3,4-dihidroxibencílico, alcohol 2-hidroxi-3-metoxibencílico, alcohol 4-etoxibencílico, alcohol 4-carboxibencílico, alcohol 2,5-dihidroxibencílico, alcohol 2,4-dihidroxibencílico, alcohol 2-hidroxibencílico, alcohol 3,5-dimetoxi-4-hidroxibencílico, alcohol 4-hidroxi-2-metoxibencílico, alcohol 2,4-dimetoxibencílico, alcohol 2,3-dimetoxibencílico, alcohol 2,5-dimetoxibencílico, alcohol 3,5-dimetoxibencílico, alcohol 3,4-metilendioxibencílico, alcohol 3,4-dimetoxibencílico, alcohol 3-etoxi-4-hidroxibencílico, alcohol 3,5-dimetil-4-hidroxibencílico, alcohol 3,4-dimetoxi-5-hidroxibencílico, alcohol 3,4,5-trimetoxibencílico, alcohol 2,4,6-trihidroxibencílico, alcohol 3,4,5-trihidroxibencílico, alcohol 2,3,4-trihidroxibencílico, alcohol 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencílico, alcohol 2-nitrobencílico, alcohol 3-nitrobencílico, alcohol 4-nitrobencílico, alcohol 2-aminobencílico, alcohol 3-aminobencílico, alcohol 3-amino-4-metilbencílico, alcohol 3,5-diaminobencílico, alcohol 4-aminobencílico, alcohol 4-dimetilaminobencílico, alcohol 4-dietilamino-2-hidroxibencílico, alcohol 4-dietilamino-3-metoxibencílico, alcohol 4-dimetilamino-2-metoxibencílico, alcohol 4-dibutilaminobencílico, alcohol 3-metoxi-4-(1-pirrolidinil)bencílico, (4-metoxinaftalen-1-il)metanol, (4-dimetilaminonaftalen-1-il)metanol, 2-(hidroximetil)-1-naftol, 1-naftalenmetanol, 2-naftalenmetanol, (2-metoxinaftalen-1-il)metanol, 4-hidroximetil-1-naftalenol, 4'-hidroximetilbifenil-4-ol, (4-hidroximetilfenil)metanol, 4-(3-hidroxipropenil)-2-metoxifenol, 4-(3-hidroxipropenil)-2,6-dimetoxifenol, 3-(4-dimetilaminofenil)2-propen-1-ol, 5-(4-(dietilaminofenil)-2,4-pentadien-1-ol, tiofen-2-ilmetanol, (5-hidroximetiltiofen-2-il)metanol, tiofen-3-ilmetanol, (1H-pirrol-2-il)metanol, (1-metil-1H-pirrol-2-il)metanol, (5-metilfuran-2-il)metanol, (1H-indol-3-il)metanol y (6-metil-1H-indol-3-il)metanol.

4. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la enzima de oxidación se selecciona de entre alcohol-deshidrogenasas, alcohol-oxidasas, flavina-oxidasas, lacasas, peroxidasas, hidroxilasas y monooxigenasas.

5. Producto según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la enzima de oxidación se selecciona de entre alcohol-deshidrogenasa, flavina-oxidasa, galactosa-oxidasa, derivados de galactosa-oxidasa, vainillil-oxidasa y derivados de vainillil-oxidasa.

6. Producto para el teñido de fibras de queratina en forma de un *kit* de 2 componentes consistente en un componente (A), que contiene el compuesto con centro de reacción nucleófilo, el cual se selecciona entre 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,4-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,5-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,6-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,7-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,6,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,5,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,4,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 5-cloro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-fluor-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-isopropil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 6-hidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 6-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-metilendioxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-dihidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-dimetoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 4,5-dihidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,7-dihidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales.

ES 2 300 305 T3

sales, 5-amino-6-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-7-hidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxi-7-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxi-7-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclopropil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-5-hidroxi-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-5-metoxi-2-metilenindolina y sus sales, 1-(2'-hidroxietil)-3,3-dimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3-trimetil-2-metilen-3*H*-benz[e]indol y sus sales y N-etil-2-metilenbenzotiazol y sus sales, el alcohol y en caso dado el cofactor nicotinamida y/o el tampón; y un componente (B), que contiene la enzima de oxidación y en caso dado el cofactor nicotinamida y/o el tampón.

7. Producto para el teñido de fibras de queratina en forma de un *kit* de 2 componentes consistente en un componente (A), que contiene el compuesto con centro de reacción nucleófilo, el cual se selecciona entre 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,4-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,5-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,6-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,7-tetrametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,6,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,5,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3,4,7-pentametil-2-metilenindolina y sus sales, 5-cloro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-fluor-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-isopropil-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 6-hidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 6-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-metoxi-6-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-metilendioxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-dihidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,6-dimetoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 4,5-dihidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5,7-dihidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-6-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-amino-7-hidroxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxi-7-amino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 5-hidroxi-7-N-acetilamino-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclopropil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-5-hidroxi-2-metilenindolina y sus sales, 1-metil-3-espirociclohexil-5-metoxi-2-metilenindolina y sus sales, 1-(2'-hidroxietil)-3,3-dimetil-2-metilenindolina y sus sales, 1,3,3-trimetil-2-metilen-3*H*-benz[e]indol y sus sales y N-etil-2-metilenbenzotiazol y sus sales, el alcohol y la enzima de oxidación y en caso dado también el cofactor nicotinamida y/o el tampón; y un componente (B), que contiene el alcohol y en caso dado el cofactor nicotinamida y/o el tampón.

8. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque es anhidro y antes de su utilización se mezcla con agua o con un preparado acuoso que contiene aditivos cosméticos habituales.

9. Procedimiento para teñir fibras de queratina, **caracterizado** porque sobre las fibras a teñir se aplica un producto según una de las reivindicaciones 1 a 8 y, después de un tiempo de actuación de 10 a 45 minutos a una temperatura de 15 a 50°C, las fibras de enjuagan con agua y a continuación se secan.