



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 325 544**

51 Int. Cl.:

C07C 211/53 (2006.01)

C07C 237/04 (2006.01)

C07D 295/12 (2006.01)

C07D 207/26 (2006.01)

C07C 217/08 (2006.01)

C07C 233/36 (2006.01)

A61K 8/41 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05290423 .2**

96 Fecha de presentación : **24.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1568683**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54 Título: **Parafenilendiamina secundaria N-alkilaminada, composición de teñido de fibras queratínicas que contienen tal parafenilendiamina, procedimiento que utiliza esta composición y utilizaciones.**

30 Prioridad: **27.02.2004 FR 04 02022**

73 Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.09.2009

72 Inventor/es: **Sabelle, Stéphane y**
Genet, Alain

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.09.2009

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Parafenilendiamina secundaria N-alquilaminada, composición de teñido de fibras queratínicas que contienen tal parafenilendiamina, procedimiento que utiliza esta composición y utilizaciones.

La presente invención tiene por objeto una nueva familia de parafenilendiaminas secundarias N-alquilaminadas y su utilización para el teñido de fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas como los cabellos.

Se sabe como teñir las fibras queratínicas y, en particular, los cabellos humanos, con composiciones tintóreas que contienen precursores de colorantes de oxidación, denominados generalmente bases de oxidación, tales como las orto o parafenilendiaminas, los orto o paraaminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o ligeramente coloreados que, asociados a productos oxidantes, pueden dar lugar mediante un proceso de condensación oxidativa a compuestos coloreados.

Así, la solicitud de la patente DE 29 34 331 describe la utilización de derivados de N-morfolinoalquildiaminobenceno en tintes capilares y el documento de la patente GB-A-1 287 343 describe la utilización de derivados de 3-aminoanilinopropionamida en tintes capilares.

Igualmente, se sabe que pueden hacerse variar los tonos obtenidos con estas bases de oxidación asociándolas a acopladores o modificadores de coloración, siendo escogidos estos últimos especialmente entre metadiaminobencenos aromáticos, metaaminofenoles, metadifenoles y ciertos compuestos heterocíclicos, tales como compuestos indólicos.

La variedad de moléculas utilizadas en lo que se refiere a bases de oxidación y agentes de acoplamiento permite la obtención de una rica paleta de colores.

La coloración denominada "permanente" obtenida gracias a estos colorantes de oxidación debe satisfacer, además, un cierto número de exigencias. Así, no debe presentar inconvenientes desde el punto de vista toxicológico, debe permitir obtener tonos de la intensidad deseada y presentar una buena resistencia frente a los agentes exteriores, como la luz, la intemperie, el lavado, las ondulaciones permanentes, la transpiración y los roces.

Asimismo, los colorantes deben permitir cubrir los cabellos blancos y ser, por último, lo menos selectivos posible, es decir, permitir obtener variaciones de coloración lo más ligeras posibles a lo largo de una misma fibra queratínica, la cual está en general sensibilizada (es decir, estropeada) de diferentes maneras entre su raíz y su punta.

De manera sorprendente y ventajosa, la solicitante acaba de descubrir que es posible obtener nuevas composiciones para el teñido de fibras queratínicas, en especial de fibras queratínicas humanas como los cabellos, capaces de conducir a coloraciones con tonos variados, potentes, estéticos, poco selectivos y que resisten bien a las diferentes agresiones que pueden sufrir las fibras, utilizando al menos una para-fenilendiamina secundaria N-alquilaminada.

Además, estas composiciones presentan un buen perfil toxicológico.

Un primer objeto de la invención se refiere a una familia de para-fenilendiaminas secundarias N-alquilaminadas, a sus procedimientos de síntesis y a sus utilizaciones, en particular para el teñido de fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas como los cabellos.

La invención tiene también por objeto una composición que contiene al menos una para-fenilendiamina secundaria N-alquilaminada, los procedimientos de teñido que utilizan esta composición, las utilizaciones de la composición según la presente invención para el teñido de fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas como los cabellos y, en particular, los dispositivos con varios compartimentos o "kits" de teñido.

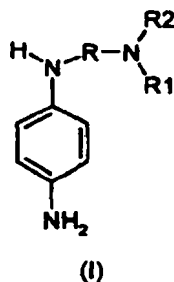
En particular, la composición de la presente invención permite obtener una coloración de las fibras queratínicas muy potente, poco selectiva y tenaz, en especial a la luz, evitando a la vez la degradación de esas fibras.

Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención aparecerán todavía más claramente con la lectura de la descripción y de los diversos ejemplos que siguen.

En el marco de la presente invención, se entiende por alquilo un radical lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo los radicales lineales o ramificados siguientes: metilo, etilos, propilos, butilos, pentilos, hexilos, octilos...

ES 2 325 544 T3

Las nuevas parafenilendiaminas secundarias N-alquilaminadas según la presente invención son compuestos de fórmula general (I):



en la que:

los radicales R_1 y R_2 representan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo monoalquilaminocarbonilo, un grupo dialquilaminocarbonilo, o bien los radicales R_1 y R_2 forman, juntos y con el nitrógeno que sustituyen, un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno, o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo;

el radical R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno y eventualmente sustituido por uno o varios grupos escogidos entre los grupos amino, monoalquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, amido, monoalquilaminocarbonilo y dialquilaminocarbonilo;

con la condición de que, cuando R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, no sustituido y no interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo, entonces los radicales R_1 y R_2 no representan una de las siguientes parejas: dos átomos de hidrógeno, dos grupos alquilo, un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo y

con la condición de que el compuesto de fórmula (I) no sea el 4-[4-(piperidinil)butilamino]aminobenceno, ni la N-[3-(4-metilpiperazin-1-il)propil]benceno-1,4-diamina, ni el 4-[2-(piperidinil)etilamino]aminobenceno.

El 4-[4-(piperidinil)butilamino]aminobenceno se describe en DATABASE CAOLD CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US, XP002295404 extracto de STN Database accession nº 63:1083A; la N-[3-(4-metilpiperazin-1-il)propil]benceno-1,4-diamina se describe en WO 03/027102, página 77, línea 3.22 y el 4-[2-(piperidinil)etilamin]aminobenceno se describe en WO 1/64636 página 48, líneas 20- 26 y página 49, líneas 12-17.

De manera preferida, R_1 representa un átomo de hidrógeno, siendo R_2 tal como se ha definido previamente en el texto; o los radicales R_1 y R_2 forman juntos con el nitrógeno que sustituyen un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno o por una o varias funciones carbonilo y, eventualmente, sustituido por uno o varios grupos alquilo.

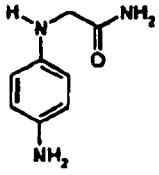
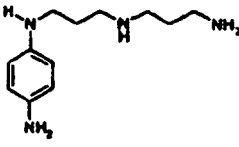
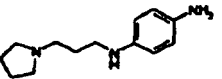
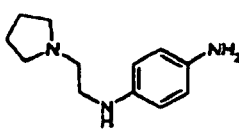
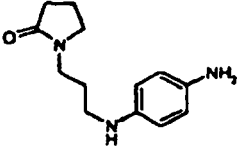
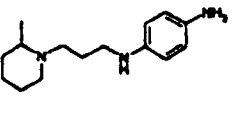
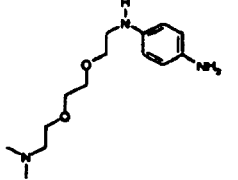
De manera todavía más preferida, R_1 y R_2 forman juntos con el nitrógeno que sustituyen un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno o por una o varias funciones carbonilo y, eventualmente, sustituido por uno o varios grupos alquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

De manera preferida, el radical R representa un radical alquileo lineal de 1 a 7 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono.

De manera todavía más preferida, el radical R no está sustituido o está interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno.

Los compuestos de fórmula (I) se pueden presentar en forma libre o en forma de sal, tal como las sales de adición con un ácido, preferentemente escogidas entre clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

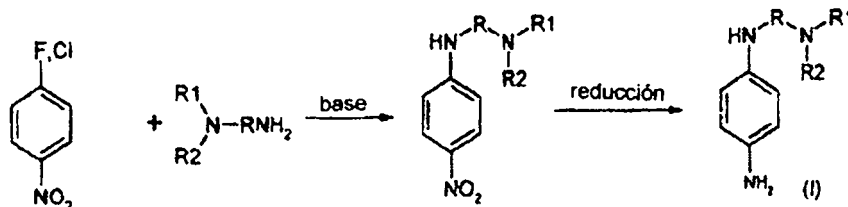
Algunos compuestos de fórmula (I) preferidos se presentan en la siguiente tabla:

	N-[3-(4-metilpiperazin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina		
	N-[3-(3-aminopropilamino)-propil]-benceno-1,4-diamina		N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-benceno-1,4-diamina
	N-(2-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina		1-[3-(4-aminofenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona
	N-[3-(2-metilpiperidin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina		N-[2-[2-(2-dimetilaminoetoxi)-etoxi]-etil]-benceno-1,4-diamina

Los compuestos (I) según la presente solicitud se pueden preparar de forma general siguiendo un método que comprende las siguientes etapas:

- síntesis de un compuesto 4(N-alkilamino)nitrobenceno por sustitución nucleófila del halógeno de un para-halógeno-nitrobenceno por una diamina de fórmula $R_1R_2NRNH_2$ (siendo R_1 , R_2 y R tales como se han definido previamente en el texto) en presencia de una base;

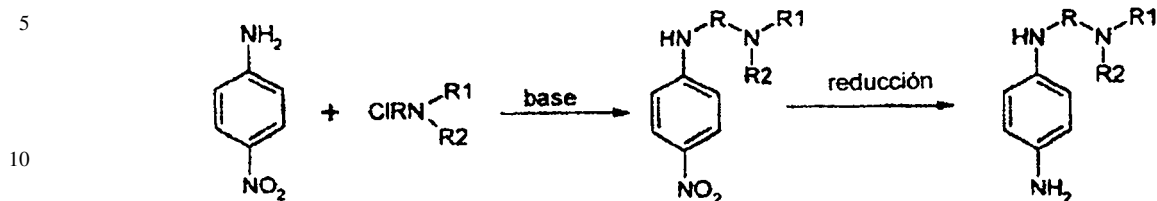
- reducción del grupo nitro del compuesto 4(N-alkilamino)nitrobenceno obtenido, para obtener el compuesto de fórmula (I):



La primera etapa de la síntesis se describe en los documentos Synthesis 1990 (12), 1147-1148 y Synth Commun 1990, 20(22), 3537-3543.

La segunda etapa es una etapa de reducción clásica realizada por ejemplo efectuando una reacción de hidrogenación mediante catálisis heterogénea en presencia de Pd/C, Pd(II)/C, Ni/Ra... o incluso efectuando una reacción de reducción mediante un metal, por ejemplo zinc, hierro o estaño. (Advanced Organic Chemistry, 4ª edición, 1992 J.MARCH, WILEY Interscience; Reduction in Organic Chemistry, M.Hudlicky, 1983, Ellis Honwood series Chemical Science).

Una segunda vía de síntesis se puede esquematizar como sigue:

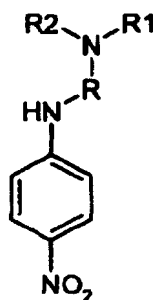


15 1ª etapa: etapa realizada inspirándose en J. Indian. Chem. Soc. 1990, 67, 602-603 o en Synth. Commun. 1999, 29, 1819-1933.

20 2ª etapa: etapa de reducción clásica que se lleva a cabo según se ha expuesto en el método general previamente descrito.

25 La presente solicitud se refiere también a los compuestos nitrados de fórmula (II) y a los procedimientos de preparación de los compuestos parafenilendiaminas secundarias de fórmula (I), en los cuales se lleva a cabo una reducción del compuesto nitrado correspondiente, siendo el "compuesto nitrado correspondiente" el compuesto de fórmula (I) en el cual el grupo amino en para del grupo NHRNR₁R₂ se sustituye por un grupo nitro.

Estos compuestos corresponden a la fórmula:



(II)

en la que:

50 los radicales R₁ y R₂ representan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo monoalquilaminocarbonilo, un grupo dialquilaminocarbonilo, o bien los radicales R₁ y R₂ forman, juntos y con el nitrógeno que sustituyen, un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno, o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo;

55 el radical R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno y eventualmente sustituido por uno o varios grupos escogidos entre los grupos amino, monoalquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, amido, monoalquilaminocarbonilo y dialquilaminocarbonilo;

60 con la condición de que, cuando R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, no sustituido y no interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo, entonces los radicales R₁ y R₂ no representan una de las siguientes parejas: dos átomos de hidrógeno, dos grupos alquilo, un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo.

65 Asimismo, la presente solicitud se refiere a las utilizaciones de los compuestos de fórmula general (I) según la presente solicitud y, en particular, a la utilización de los compuestos de fórmula general (I) según la presente solicitud en la cual los radicales R₁ y R₂ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo

ES 2 325 544 T3

alquilo, un grupo monoalquilaminocarbonilo, un grupo dialquilaminocarbonilo o los radicales R₁ y R₂ forman, juntos y con el nitrógeno que sustituyen, un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno o por una o varias funciones carbonilo y, eventualmente, sustituido por uno o varios grupos alquilo;

el radical R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos escogidos entre los grupos amino, monoalquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, amido, monoalquilaminocarbonilo y dialquilaminocarbonilo;

con la condición de que, cuando R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, no sustituido y no interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo, entonces los radicales R₁ y R₂ no representan una de las siguientes parejas: dos átomos de hidrógeno, dos grupos alquilo, un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo; para el teñido de fibras queratínicas, preferentemente fibras queratínicas humanas como los cabellos.

La presente solicitud se refiere también a una composición cosmética para teñir fibras, preferentemente fibras queratínicas como los cabellos, que comprende, en un medio apropiado para el teñido, al menos un compuesto de fórmula general (I) en la cual los radicales R₁ y R₂ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo monoalquilaminocarbonilo, un grupo dialquilaminocarbonilo o los radicales R₁ y R₂ forman, juntos y con el nitrógeno que sustituyen, un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno o por una o varias funciones carbonilo y, eventualmente, sustituido por uno o varios grupos alquilo;

el radical R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos escogidos entre los grupos amino, monoalquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, amido, monoalquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo;

con la condición de que, cuando R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, no sustituido y no interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo, entonces los radicales R₁ y R₂ no representan una de las siguientes parejas: dos átomos de hidrógeno, dos grupos alquilo, un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo, para el teñido de fibras queratínicas, preferentemente fibras queratínicas humanas como los cabellos. La presente solicitud se refiere, asimismo, a una composición cosmética para el teñido de fibras, preferentemente fibras queratínicas tales como los cabellos, que comprende, en un medio apropiado para el teñido, al menos un compuesto de fórmula general (I) y al menos un coadyuvante cosmético escogido en el grupo formado por agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, tensioactivos, acondicionadores, agentes filmógenos, polímeros, ceramidas, agentes conservantes, agentes nacarantes u opacificantes, vitaminas o provitaminas.

La presente solicitud se refiere también a la utilización de una composición cosmética que comprende, en un medio apropiado para el teñido, al menos un compuesto de fórmula general (I), en la cual:

los radicales R₁ y R₂ representan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo monoalquilaminocarbonilo, un grupo dialquilaminocarbonilo, o bien los radicales R₁ y R₂ forman, juntos y con el nitrógeno que sustituyen, un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno, o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo;

el radical R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos escogidos entre los grupos amino, monoalquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, amido, monoalquilaminocarbonilo y dialquilaminocarbonilo;

con la condición de que, cuando R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, no sustituido y no interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo, entonces los radicales R₁ y R₂ no representan una de las siguientes parejas: dos átomos de hidrógeno, dos grupos alquilo, un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo, para el teñido de fibras queratínicas, preferentemente fibras queratínicas como los cabellos.

Preferentemente, la concentración del compuesto de fórmula general (I) está comprendida entre 0,0001 y 20%, preferentemente entre 0,005 y 6% en peso, respecto del peso total de la composición.

De manera ventajosa, el medio adecuado para el teñido está constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, los alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono, ramificados o no, tales como etanol e isopropanol; los polioles y éteres de polioles como 2-butoxietanol, propilenglicol,

ES 2 325 544 T3

monometiléter de propilenglicol, monoetiléter y monometiléter del dietilenglicol, glicerol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol y sus mezclas.

De manera ventajosa, la composición cosmética comprende al menos un coadyuvante cosmético escogido en el grupo formado por agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, tensioactivos, acondicionadores, agentes filmógenos, polímeros, ceramidas, agentes conservantes, agentes nacarantes u opacificantes, vitaminas o provitaminas.

Los coadyuvantes descritos previamente están presentes en general en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre 0,01 y 20% en peso con respecto al peso de la composición.

La composición según la invención contiene preferentemente al menos un precursor de colorante de oxidación adicional distinto de los compuestos de fórmula (I); de manera incluso más preferida, la composición según la invención contiene al menos un acoplador.

Entre los acopladores de oxidación, se pueden citar en especial las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles, los acopladores naftalénicos y los acopladores heterocíclicos, así como sus sales de adición.

Como ejemplos, se pueden citar los compuestos siguientes: 2-metil-5-aminofenol, 5-N-(β -hidroxietil)amino-2-metilfenol, 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, 3-aminofenol, 1,3-dihidroxibenceno (o resorcinol), 1,3-dihidroxietil-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2,4-diamino-1-(β -hidroxietiloxi)-benceno, 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, 3-ureidoanilina, 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, sesamol, 1- β -hidroxietilamino-3,4-metilendioxi-benceno, α -naftol, 2-metil-1-naftol, 6-hidroxindol, 4-hidroxindol, 4-hidroxindol-N-metilindol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 6-hidroxibenzomorfolina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-N-(β -hidroxietil)amino-3,4-metilendioxi-benceno, 2,6-bis-(β -hidroxietilamino)tolueno y sus sales de adición.

Generalmente, la concentración del o de los acopladores de oxidación está comprendida entre 0,0001 y 20%, preferentemente entre 0,005 y 6% en peso, respecto del peso total de la composición.

Las bases de oxidación adicionales distintas de los compuestos de fórmula (I) se pueden escoger, en especial, entre parafenilendiaminas, bis-fenilalquilendiaminas, paraaminofenoles, ortoaminofenoles y bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Entre las parafenilendiaminas, se pueden citar como ejemplo, más concretamente: la parafenilendiamina, la paratoluendiamina, 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-di-*tert*-butil-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-tienilpara-fenilendiamina, el 2- β hidroxietilamino-5-amino-tolueno, la 3-hidroxindol-1-(4'-aminofenil)pirrolidina, el 6-(4-aminofenilamino)-hexan-1-ol y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas citadas previamente se prefieren, en especial, las siguientes: parafenilendiamina, paratoluendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2- β -hidroxietil-para-fenilendiamina, 2- β -hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,3-dimetilpara-fenilendiamina, N,N-bis-(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2- β -acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bis-fenilalquilendiaminas, se pueden citar como ejemplos los siguientes: el N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)1,3-diaminopropanol, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-etilendiamina,

N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(4-metilaminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(etil)-N,N'-bis-(4'-amino,3'-metilfenil)-etilendiamina, 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los paraaminofenoles se pueden citar como ejemplos: el para-aminofenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 4-amino-3-fluorofenol, el 4-amino-2-clorofenol, el 4-amino-3-clorofenol, 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, el 4-amino-2,6-diclorofenol, el 4-amino-6-[(5'-amino-2'-hidroxindol-3'-metil)fenil]metil-2-metilfenol, el bis[(5'-amino-2'-hidroxindol)fenil]metano y sus sales de adición con un ácido.

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

Entre las bases heterocíclicas, se pueden citar, como ejemplo, los derivados piridínicos, derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos.

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

Otras bases de oxidación piridínicas útiles en la presente invención son las bases de oxidación 3-amino-pirazolo-[1,5-a]-piridinas o sus sales de adición, descritas, por ejemplo, en la solicitud de la patente FR 2801308. Como ejemplo se pueden citar: la pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; la 2-acetilamino-pirazolo-[1,5-a]-piridin-3-ilamina; la 2-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; el ácido 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico; la 2-metoxi-pirazolo[1,5-a]piridina-3-ilamino; el (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-il)-metanol; el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-5-il)-etanol; el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-il)-etanol; el (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-2-il)-metanol; la 3,6-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina; la 3,4-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina; la pirazolo[1,5-a]piridina-3,7-diamina; la 7-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; la pirazolo[1,5-a]piridina-3,5-diamina; la 5-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; el 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-5-ol; el 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-4-ol; el 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-6-ol; el 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-ol;

así como sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar por ejemplo los compuestos descritos en las patentes DE 2359399; JP 88-169571; JP 05-63124; EP 0770375 o en la solicitud de patente WO 96/15765, como la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, la 2,5,6-triaminopirimidina y sus sales de adición y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar los compuestos descritos en las patentes DE 3843892, DE 4133957 y solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2733749 y DE 19543988, como los siguientes: 4,5-diamino-1-metil pirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)pirazol, 3,4-diaminopirazol, el 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol, 3,5-diamino-4-(β -hidroxietil)amino-1-metil pirazol, y sus sales de adición.

Generalmente, la concentración de la o de las bases de oxidación está comprendida entre 0,0001 y 20%, preferentemente entre 0,005 y 6% en peso, respecto del peso total de la composición.

De manera general, las sales de adición con un ácido utilizables para las bases de oxidación y los acopladores se escogen, en especial, entre clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

Además, la composición tintórea según la invención puede contener uno o varios colorantes directos que se pueden escoger, en particular entre colorantes nitrados de la serie bencénica, neutros, ácidos o catiónicos; colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos; colorantes directos quinónicos y, en particular, antraquinónicos, neutros, ácidos o catiónicos; colorantes directos azínicos; colorantes directos metínicos, azometínicos, triarilmetánicos, indoamínicos y colorantes directos naturales. Preferentemente, la composición según la invención comprende al menos un colorante escogido entre colorantes directos catiónicos y colorantes directos naturales.

Entre los colorantes directos catiónicos utilizables según la invención se pueden citar los colorantes directos azoicos catiónicos descritos en las solicitudes de patentes WO 95/15144, WO-95/01772 y EP-714954.

Entre estos compuestos se pueden citar muy particularmente los siguientes colorantes:

- cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1H-imidazolio,

- cloruro de 1,3-dimetil-2-[(4-aminofenil)azo]-1H-imidazolio,

- metilsulfato de 1-metil-4-[(metilfenilhidrazono)metil]-piridinio.

Entre los colorantes directos naturales utilizables según la invención, se pueden citar la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido kermésico, la purpurogalina, el aldehído protocatéquico, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina, la apigenidina. También se pueden utilizar extractos o decocciones que contengan estos colorantes naturales y principalmente las cataplasmas o extractos a base de alheña.

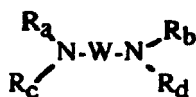
El colorante o los colorantes directos representan preferentemente de 0,001 a 20% en peso aproximadamente del peso total de la composición preparada para su uso e, incluso más preferentemente, aproximadamente de 0,005 a 10% en peso.

Naturalmente, la persona conocedora de la técnica se asegurará de escoger el coadyuvante o los coadyuvantes, precursores de colorantes de oxidación adicionales y colorantes directos de tal forma que las propiedades ventajosas directamente relacionadas con la composición de teñido de oxidación según la invención no se alteren por las adiciones previstas o no lo hagan de forma sustancial.

El pH de la composición tintórea según la invención generalmente está comprendido entre 3 y 12 aproximadamente, y preferentemente entre aproximadamente 5 y 11. Se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes generalmente utilizados en el teñido de fibras queratínicas o incluso por medio de sistemas tampón clásicos.

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

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



en la que W es un resto propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; R_a , R_b , R_c y R_d , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

La composición cosmética según la invención se puede presentar de diversas formas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles o en cualquier otra forma adecuada para realizar el teñido de fibras queratínicas y, especialmente, de cabellos humanos.

La presente solicitud se refiere a un procedimiento en el cual se aplica sobre las fibras queratínicas la composición según la presente invención tal como se ha definido precedentemente, durante un período de tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada en presencia de un agente oxidante, siendo aplicado el agente oxidante antes, a la vez o después de la composición. El color se puede revelar a pH ácido, neutro o alcalino y el agente oxidante se puede añadir a la composición de la invención justo en el momento del empleo o se puede realizar a partir de una composición oxidante que lo contiene, aplicada simultánea o secuencialmente a la composición de la invención.

Según un modo de realización concreto, la composición según la presente invención se mezcla, preferentemente en el momento de su uso, con una composición que contiene en un medio adecuado para el teñido, al menos un agente oxidante, estando presente ese agente oxidante en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración: según este modo de realización concreto, se dispone de una composición lista para su uso que es una mezcla de una composición según la invención con al menos un agente oxidante escogido, preferentemente, entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, perácidos y enzimas oxidasas. Luego se aplica la mezcla obtenida, en forma de composición lista para su uso, sobre las fibras queratínicas, durante un período de tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada. Después de un tiempo de reposo de 3 a 50 minutos aproximadamente, preferentemente de 5 a 30 minutos aproximadamente, las fibras queratínicas se aclaran, se lavan con champú, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los agentes oxidantes utilizados de forma clásica para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales como los perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidasas, entre las que se pueden citar las peroxidasas, las óxidoreductasas con 2 electrones tales como las uricasas y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas. Se prefiere especialmente el peróxido de hidrógeno.

La composición oxidante también puede comprender varios coadyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido de los cabellos y tal como se han definido anteriormente.

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

La composición preparada para su uso que se aplica finalmente sobre las fibras queratínicas se puede presentar de diversas formas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles o en cualquier otra forma adecuada para realizar el teñido de fibras queratínicas y, especialmente, de cabellos humanos.

La invención tiene también por objeto un dispositivo con varios compartimentos o "kit" de coloración o teñido en el cual un primer compartimento contiene la composición tintórea previamente definida y un segundo compartimento contiene una composición oxidante. Este dispositivo puede estar equipado con un medio que permita aportar a los cabellos la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-2586913, a nombre de la solicitante.

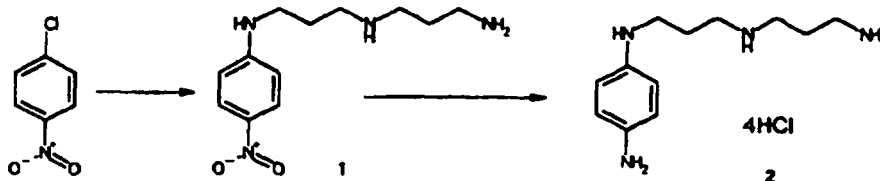
Mediante este dispositivo es posible teñir las fibras queratínicas mediante un procedimiento que comprende la mezcla de una composición tintórea según la invención con un agente oxidante tal como se ha definido previamente y la aplicación de la mezcla obtenida sobre las fibras queratínicas, durante un período de tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin presentar, sin embargo, un carácter limitador.

Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1

Síntesis del tetraclorhidrato de N-[3-(3-amino-propilamino)-propil]-benceno-1,4-diamina (2)



Etapa 1

Preparación de la N-(3-amino-propil)-N'-(4-nitro-fenil)-propano-1,3-diamina (1)

Se calientan al baño maría en ebullición 105 g (0,8 moles) de N-1-(3-amino-propil)-propano-1,3-diamina y luego se añade sobre ellos en 1 h una disolución tibia de p-cloronitrobenceno (31,5 g, 0,2 moles) en 35 ml de piridina, manteniendo el calentamiento durante 3 horas. Cuando se ha completado la reacción, se vierte el medio sobre 1 litro de agua helada. Se deja cristalizar lentamente a 0°C y luego se escurre y se lava el sólido amarillo formado con agua helada; después se seca a 40°C sobre P₂O₅. El producto obtenido (37,3 g) se recrystaliza en 70 ml de acetonitrilo para dar 26,2 g de cristales que se recrystalizan de nuevo en 40 ml de acetonitrilo. Se aislan 19,9 g de producto monohidratado (fusión = 64°C) con los siguientes análisis elementales:

	TEÓRICO, H ₂ O	ENCONTRADO
C	53.32	53.30
H	8.20	8.11
N	20.73	20.76
Cl	17.76	18.08

ES 2 325 544 T3

Etapa 2

Preparación del tetraclorhidrato de N-[3-(3-amino-propilamino)-propil]-benceno-1,4-diamina (2)

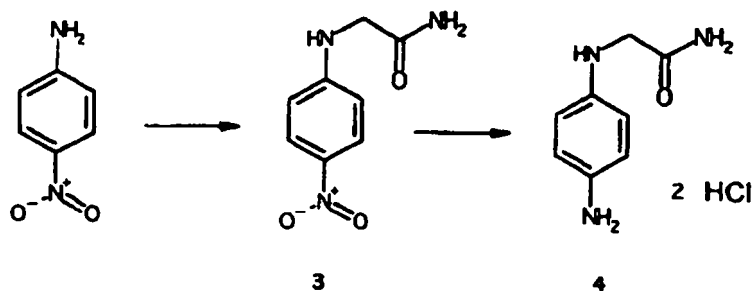
Se lleva a reflujo en un baño maría en ebullición la mezcla de zinc en polvo (32 g), cloruro de amonio (1,3 g), agua (6,8 ml) y etanol del 96% (65 ml). Se añade el derivado N-(3-amino-propil)-N'-(4-nitro-fenil)-propano-1,3-diamina (1) (16,5 g; $6,5 \times 10^{-2}$ moles) poco a poco y se mantiene el calentamiento hasta la decoloración del medio de reacción. Se filtra en caliente y se recupera el filtrado sobre 50 ml de clorhídrico 7N en etanol frío. El zinc se lava con una cantidad mínima de etanol en ebullición y se deja enfriar el filtrado a 0°C. Los cristales blancos formados se escurren, se lavan con éter etílico y se secan bajo vacío a 45°C y sobre P_2O_5/KOH para dar 21,1 g de producto tetraclorohidratado.

	TEÓRICO, 4HCl	ENCONTRADO
C	39.15	39.14
H	7.12	7.05
N	15.22	15.13
Cl	38.52	38.54

Los espectros RMN de protón y de masas son conformes a la estructura esperada para el producto.

Ejemplo 2

Síntesis del diclorhidrato de 2-(4-amino-fenilamino)-acetamida (4)



Etapa 1

Preparación de 2-(4-nitro-fenilamino)-acetamida (3)

Se calienta a reflujo durante 42 h la mezcla de p-nitroanilina (55,2 g, 0,4 moles), carbonato de calcio (80 g) y cloroacetamida (149,6 g, 1,6 moles) en 350 ml de agua/etanol (1:1). Filtrar en caliente y dejar enfriar, escurrir los cristales y volver a empastarlos con agua; después, lavarlos con etanol absoluto. Tras el secado, se obtiene 87,9 g de producto bruto. Después de dos recrystalizaciones en acetonitrilo, se obtienen 45,3 g de producto puro (Fusión = 178°C).

Etapa 2

Preparación del diclorhidrato de 2-(4-amino-fenilamino)-acetamida, (4)

En un hidrogenador inoxidable de 1 litro, cargar 29,3 g (0,15 moles) 2-(4-nitro-fenilamino)-acetamida(3), 500 ml de etanol absoluto y añadir 1 g de Pd/C (10% húmedo).

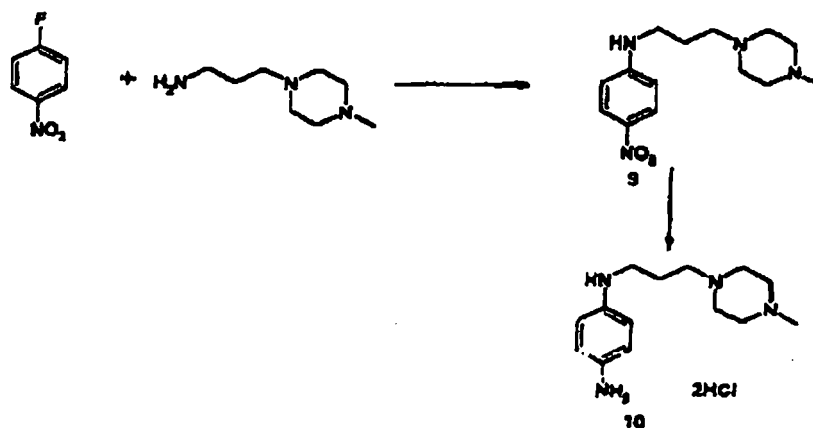
La mezcla se pone bajo presión de 10 bares de hidrógeno a 50°C durante 4 horas. Tras filtración del catalizador, se acidifica el filtrado con 84 ml (0,36 moles) de clorhídrico 4,3 N en etanol. Diluir con 84 ml de éter isopropílico, escurrir el precipitado formado, lavar con éter isopropílico y secar después a 55°C. La masa de producto obtenido es 12,2 g.

	TEÓRICO, 2HCl	ENCONTRADO
C	40.33	32.49
H	5.46	7.22
N	17.63	17.50
Cl	29.78	30.12

Los espectros RMN de protón y de masas son conformes a la estructura esperada para el producto.

Ejemplo 3

Síntesis del diclorhidrato de N-[3-(4-metil-piperazin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina (10)



Etapas 1

Síntesis del N-[3-(4-metil-piperazin-1-il)-propil]-4-nitro-1-aminobenceno (9)

A una disolución de 20 ml de N-metil-pirrolidinona, 2,67 g de N-(3-aminopropil)-N'-metilpiperazina y 2,35 g de K_2CO_3 , se añaden 2 g de 4-fluoronitrobenceno. Se calienta a 60°C el medio de reacción durante 10 horas y luego, tras enfriamiento a la temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de agua más hielo. El precipitado amarillo formado se filtra, se reempasta con agua y luego se seca sobre P_2O_5 . Se obtienen 3,22 g de N-[3-(4-metil-piperazin-1-il)-propil]-4-nitro-1-aminobenceno (9).

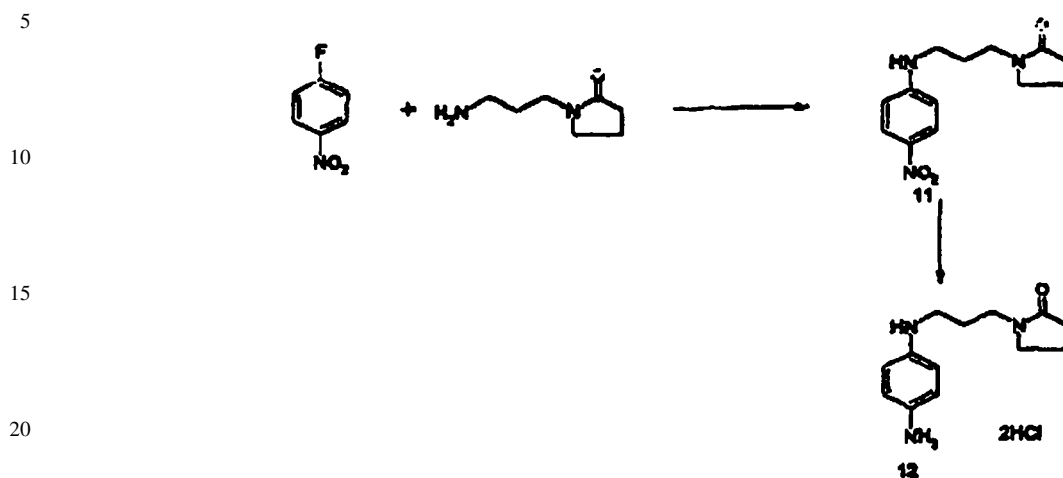
Etapas 2

Síntesis del diclorhidrato de N-[3-(4-metil-piperazin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina (10)

El N-[3-(4-metil-piperazin-1-il)-propil]-4-nitro-1-aminobenceno (9) obtenido precedentemente se reduce con una mezcla zinc/cloruro de amonio/agua/etanol hirviendo. La amina correspondiente se aísla en forma de clorhidrato.

Los espectros RMN de protón y de masas son conformes a la estructura esperada para el producto.

Ejemplo 4

Síntesis del diclorhidrato de 1-[3-(4-amino-3-fenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona (12)

Etapa 1

Síntesis de la 1-[3-(4-nitro-3-fenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona (11)

A una disolución de 20 ml de N-metil-pirrolidinona, 2,41 g de N-(3'-aminopropil)-2-pirrolidinona y 1,72 g de trietilamina, se añaden 2 g de 4-fluoronitrobenceno. Se calienta a 60°C el medio de reacción durante 10 horas y luego, tras enfriamiento a la temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de agua más hielo. El precipitado amarillo formado se filtra, se reempasta con agua y luego se seca sobre P₂O₅. Se obtienen 2,8 g de 1-[3-(4-nitro-3-fenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona (11).

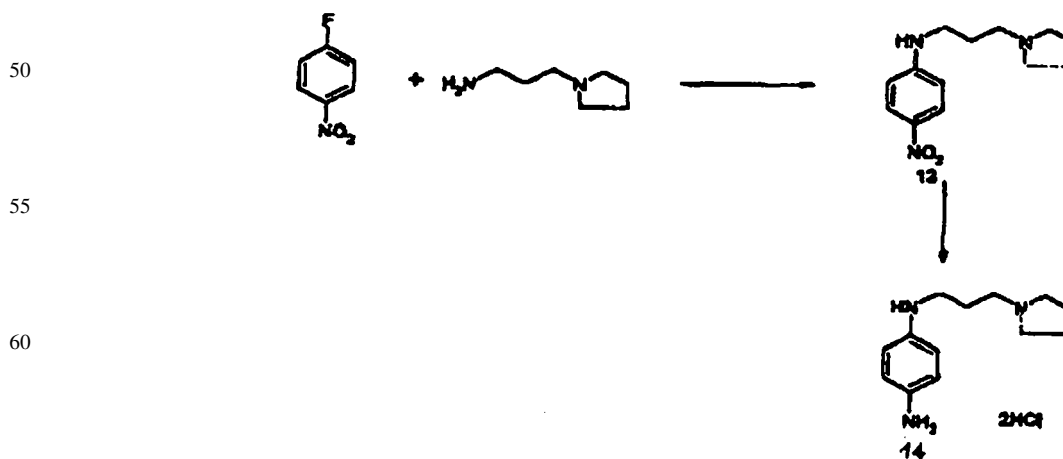
Etapa 2

Síntesis del diclorhidrato de 1-[3-(4-amino-3-fenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona (12)

La 1-[3-(4-nitro-3-fenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona (11) obtenida precedentemente se reduce con una mezcla zinc/cloruro de amonio/agua/etanol hirviendo. La amina correspondiente se aísla en forma de clorhidrato.

Los espectros RMN de protón y de masas son conformes a la estructura esperada para el producto.

Ejemplo 5

Síntesis del diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-benceno-1,4,-diamina (14)

Etapa 1

Síntesis del N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-4-nitro-1-aminobenceno (14)

A una disolución de 20 ml de N-metil-pirrolidinona, 2,18 g de N-(3-aminopropil)pirrolidina y 2,35 g de K_2CO_3 , se añaden 2 g de 4-fluoronitrobenceno. Se calienta a 60°C el medio de reacción durante 12 horas y luego, tras enfriamiento a la temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de agua más hielo. El precipitado amarillo formado se filtra, se reempasta con agua y luego se seca sobre P_2O_5 . Se obtienen 3,3 g de N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-4-nitro-1-aminobenceno (14).

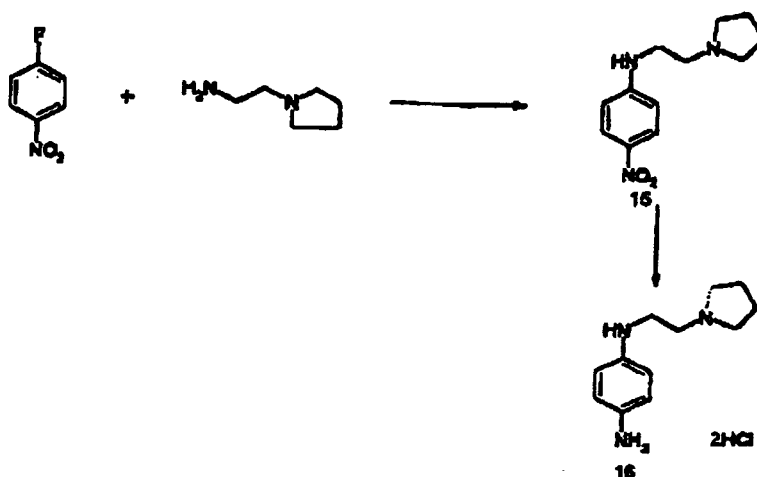
Etapa 2

Síntesis del diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-benceno-1,4-diamina (15)

El N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-4-nitro-1-aminobenceno (14) obtenido precedentemente se reduce con una mezcla zinc/cloruro de amonio/agua/etanol hirviendo. La amina correspondiente se aísla en forma de clorhidrato.

Los espectros RMN de protón y de masas son conformes a la estructura esperada para el producto.

Ejemplo 6

Síntesis del diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina (16)

Etapa 1

Síntesis del N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-4-nitro-1-aminobenceno (15)

A una disolución de 20 ml de N-metil-pirrolidinona, 1,94 g de 2-(1-pirrolidino)etilamina y 2,35 g de K_2CO_3 , se añaden 2 g de para-fluoronitrobenceno. Se calienta a 60°C el medio de reacción durante 8 horas y luego, tras enfriamiento a la temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de agua más hielo. El precipitado amarillo formado se filtra, se reempasta con agua y luego se seca sobre P_2O_5 . Se obtienen 2,5 g de N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-4-nitro-1-aminobenceno (15).

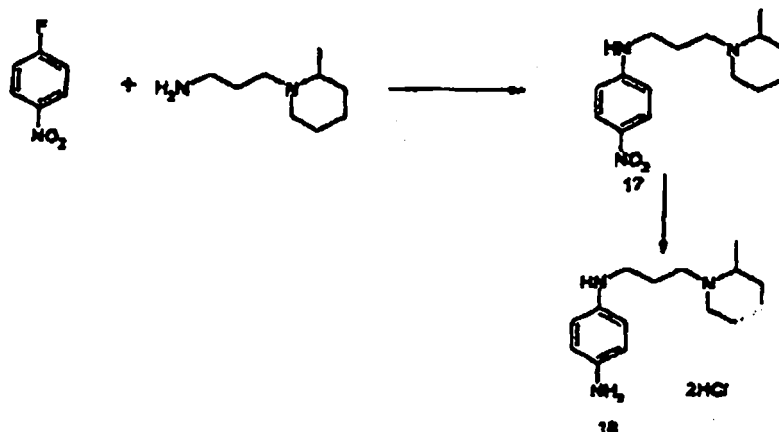
Etapa 2

Síntesis del diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina (16)

El N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-4-nitro-1-aminobenceno (15) obtenido precedentemente se reduce con una mezcla zinc/cloruro de amonio/agua/etanol hirviendo. La amina correspondiente se aísla en forma de clorhidrato.

Los espectros RMN de protón y de masas son conformes a la estructura esperada para el producto.

Ejemplo 7

Síntesis del diclorhidrato de N-[3-(2-metil-piperidin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina

Etapa 1

Síntesis del N-[3-(2-metil-piperidin-1-il)-propil]-4-nitro-1-aminobenceno (17)

A una disolución de 20 ml de N-metil-pirrolidinona, 1,65 g de 1-(3-aminopropil)-2-pipecolina y 1,72 g de trietilamina se añaden 2 g de para-fluoronitrobenceno. Se calienta a 60°C el medio de reacción durante 8 horas y luego, tras enfriamiento a la temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de agua más hielo. El precipitado amarillo formado se filtra, se reempasta con agua y luego se seca sobre P₂O₅. Se obtienen 2,2 g de N-[3-(2-metil-piperidin-1-il)-propil]-4-nitro-1-aminobenceno (17).

Etapa 2

Síntesis del diclorhidrato de N-[3-(2-metil-piperidin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina (18)

El N-[3-(2-metil-piperidin-1-il)-propil]-4-nitro-1-aminobenceno (17) obtenido precedentemente se reduce con una mezcla zinc/cloruro de amonio/agua/etanol hirviendo. La amina correspondiente se aísla en forma de clorhidrato.

Los espectros RMN de protón y de masas son conformes a la estructura esperada para el producto.

Ejemplo 8

Síntesis del hidrocloreuro de la N-(3-{2-[2-(3-aminopropoxi)etoxi]etoxi}propil)benceno-1,4-diamina

Etapa 1

Preparación de la N-(3-{2-[2-(3-aminopropoxi)etoxi]etoxi}propil) N-(4-nitrofenil)amina

En un matraz de tres bocas, se introducen, bajo nitrógeno, 1,41 g (0,01 moles) de 1-fluoro-4-nitrobenceno y 1,62 ml (0,02 moles) de piridina. Se añaden gota a gota con agitación 8,75 ml (0,04 moles) de 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina. Se calienta hasta 70°C. Tras 24 horas de reacción, la mezcla de reacción se enfría y luego se añaden 40 ml de agua destilada con fuerte agitación. A continuación, se extrae la mezcla de reacción con diclorometano, se lava con agua dos veces, se seca sobre MgSO₄ y luego se evapora a vacío. El producto bruto aislado en forma de un aceite amarillo que contiene aproximadamente 90% de derivado mononitrado se purifica sobre una columna de sílice; el eluyente es acetato de etilo (para separar el derivado dinitrado) y luego metanol (para recuperar el derivado mononitrado esperado). Se obtienen 1,8 g del producto esperado, en forma de un aceite amarillo oscuro.

Etapa 2

Preparación del hidrocloreuro de la N-(3-{2-[2-(3-aminopropoxi)etoxi]etoxi}propil)benceno-1,4-diamina

En un autoclave (hidrogenador) de 200 ml, provisto de un agitador magnético, se introducen 1,5 g del derivado nitrado preparado previamente y alrededor de 100 ml de metanol. La disolución obtenida se desgasifica con nitrógeno. Se le añaden 0,4 g de paladio sobre carbono (5% húmedo a 50% de agua). Se agita la mezcla de reacción, purgando

una vez con hidrógeno y luego se introduce el hidrógeno bajo presión de aproximadamente 5 bar. Después de 4 horas de reacción, se purga el reactor con nitrógeno y la mezcla de reacción se filtra rápidamente sobre celita bajo una ligera presión de nitrógeno. El filtrado se recupera en una disolución previamente enfriada de metanol que contiene alrededor de 3 equivalentes de ácido clorhídrico gaseoso. Se enjuaga varias veces con el metanol, bajo corriente de nitrógeno.

5 La disolución así obtenida concentrada se trata a continuación con éter. El producto obtenido en forma de una pasta de color rosa claro se agita y luego se enjuaga varias veces con acetonitrilo y éter bajo nitrógeno. Se aislan 1,6 g del producto esperado en forma de polvo blanco, ligeramente rosado.

10 Los espectros de RMN de protón y de ^{13}C y los microanálisis son conformes a la estructura esperada para el producto.

Ejemplos de formulación

15 Ejemplos 1 a 6

Composición tintórea a partir del diclorhidrato de la 2-(4-amino-fenilamino)-acetamida (4)

Ejemplos 1 a 3

Tinte en medio ácido

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	1	2	3
diclorhidrato de 2-(4-amino-fenilamino)-acetamida (4)	10^{-3} moles	10^{-3} moles	10^{-3} moles
1H-indol-6-ol	10^{-3} moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol		10^{-3} moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol			10^{-3} moles
soporte de tinte (1)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (1) pH 7

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

45 Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético
en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

50 Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa
al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

55 Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

Na_2HPO_4 0,28 g

60 KH_2PO_4 0,46 g

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

65 Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

ES 2 325 544 T3

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	1	2	3
Tono observado	marrón anaranjado	gris	rojo

Ejemplos 4 a 6

Tinte en medio básico

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	4	5	6
diclorhidrato de 2-(4-amino-fenilamino)-acetamida (4)	10^{-3} moles	10^{-3} moles	10^{-3} moles
3,6-dimetil-1H-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol	10^{-3} moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol		10^{-3} moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol			10^{-3} moles
soporte de tinte (2)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (2) pH 9.5

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético
en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa
al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

NH₄Cl 4,32 g

Amoníaco con el 20 % de NH₃ 2,94 g

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 9,5.

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	4	5	6
Tono observado	rojo cromático	gris violeta-azul	violeta-rojo

ES 2 325 544 T3

Ejemplos 17 a 26

Composición tintórea a partir del diclorhidrato de 1-[3-(4-amino-fenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona (12)

Ejemplos 17 a 23

Tinte en medio ácido

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	17	18	19	20	21	22	23
diclorhidrato de 1-[3-(4-amino-fenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona (12)	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles
benceno-1,3-diol	10 ⁻³ moles						
5-amino-2-metilfenol		10 ⁻³ moles					
1H-indol-6-ol			10 ⁻³ moles				
2-amino-piridin-3-ol				10 ⁻³ moles			
3,6-dimetil-1H-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol					10 ⁻³ moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol						10 ⁻³ moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol							10 ⁻³ moles
soporte de tinte (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (1) pH 7

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético
en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa
al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

Na₂HPO₄ 0,28 g

KH₂PO₄ 0,46 g

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

ES 2 325 544 T3

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	17	18	19	20	21	22	23
tono observado	marrón	gris violeta intenso	marrón rojizo intenso	marrón rojizo intenso	marrón rojizo	gris azul intenso	violeta - azul intenso

Ejemplos 24 a 26

Tinte en medio básico

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	24	25	26
diclorhidrato de 1-[3-(4-amino-fenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona (12)	10^{-3} moles	10^{-3} moles	10^{-3} moles
5-amino-2-metilfenol	10^{-3} moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol		10^{-3} moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol			10^{-3} moles
soporte de tinte (2)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (2) pH 9.5

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

NH₄Cl 4,32 g

Amoniaco con el 20 % de NH₃ 2,94 g

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 9,5.

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	24	25	26
tono observado	gris violeta - rojo	azul intenso	violeta - azul intenso

ES 2 325 544 T3

Ejemplos 27 a 38

Composición tintórea a partir del diclorhidrato de la N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-benceno-1,4-diamina (14)

Ejemplos 27 a 33

Tinte en medio ácido

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	27	28	29	30	31	32	33
diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-benceno-1,4-diamina (14)	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles
benceno-1,3-diol	10 ⁻³ moles						
5-amino-2-metilfenol		10 ⁻³ moles					
1H-indol-6-ol			10 ⁻³ moles				
2-amino-piridin-3-ol				10 ⁻³ moles			
3,6-dimetil-1H-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol					10 ⁻³ moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol						10 ⁻³ moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol							10 ⁻³ moles
soporte de tinte (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (1) pH 7

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético

en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

Na₂HPO₄ 0,28 g

KH₂PO₄ 0,46 g

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

ES 2 325 544 T3

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	27	28	29	30	31	32	33
tono observado	marrón	gris violeta - rojo	marrón rojizo intenso	marrón rojizo	marrón anaranjado	gris azul intenso	violeta intenso

Ejemplos 34 a 38

Tinte en medio básico

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	34	35	36	37	38
diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-benceno-1,4-diamina (14)	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles
5-amino-2-metilfenol	10 ⁻³ moles				
2-amino-piridin-3-ol		10 ⁻³ moles			
3,6-dimetil-1H-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol			10 ⁻³ moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol				10 ⁻³ moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol					10 ⁻³ moles
soporte de tinte (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (2) pH 9.5

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

NH₄Cl 4,32 g

Amoníaco con el 20 % de NH₃ 2,94 g

ES 2 325 544 T3

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 9,5.

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	34	35	36	37	38
tono observado	violeta - rojo	rojo	rojo cromático	azul intenso	violeta intenso

Ejemplos 39 a 47

Composición tintórea a partir del diclorhidrato de la N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina (16)

Ejemplos 39 a 42

Tinte en medio ácido

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	39	40	41	42
diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina (16)	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles
1H-indol-6-ol	10 ⁻³ moles			
2-amino-piridin-3-ol		10 ⁻³ moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol			10 ⁻³ moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol				10 ⁻³ moles
soporte de tinte (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (1) pH 7

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

Na₂HPO₄ 0,28 g

KH₂PO₄ 0,46 g

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

ES 2 325 544 T3

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	39	40	41	42
tono observado	marrón rojizo intenso	anaranjado	gris azul intenso	violeta - rojo

Ejemplos 43 a 47

Tinte en medio básico

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	43	44	45	46	47
diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina (16)	10^{-3} moles	10^{-3} moles	10^{-3} moles	10^{-3} moles	10^{-3} moles
5-amino-2-metilfenol	10^{-3} moles				
2-amino-piridin-3-ol		10^{-3} moles			
3,6-dimetil-1H-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol			10^{-3} moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol				10^{-3} moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol					10^{-3} moles
soporte de tinte (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (2) pH 9.5

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético
en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa
al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

NH₄Cl 4,32 g

Amoníaco con el 20 % de NH₃ 2,94 g

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 9,5.

ES 2 325 544 T3

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	43	44	45	46	47
tono observado	rojo	anaranjado	rojo cromático	violeta - azul intenso	violeta intenso

Ejemplos 48 a 58

Composición tintórea a partir del diclorhidrato de la N-[3-(4-metil-piperazin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina (10)

Ejemplos 48 a 54

Tinte en medio ácido

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	48	49	50	51	52	53	54
diclorhidrato de N-[3-(4-metil-piperazin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina (10)	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles
benceno-1,3-diol	10 ⁻³ moles						
5-amino-2-metilfenol		10 ⁻³ moles					
1H-indol-6-ol			10 ⁻³ moles				
2-amino-piridin-3-ol				10 ⁻³ moles			
3,6-dimetil-1H-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol					10 ⁻³ moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol						10 ⁻³ moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol							10 ⁻³ moles
soporte de tinte (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (1) pH 7

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

ES 2 325 544 T3

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	48	49	50	51	52	53	54
tono observado	marrón amarillo	gris violeta - rojo intenso	marrón rojizo intenso	marrón rojizo	marrón anaranjado	azul intenso	violeta - azul intenso

Ejemplos 55 a 58

Tinte en medio básico

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	55	56	57	58
diclorhidrato de N-[3-(4-metil-piperazin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina (10)	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles
5-amino-2-metilfenol	10 ⁻³ moles			
3,6-dimetil-1H-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol		10 ⁻³ moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol			10 ⁻³ moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol				10 ⁻³ moles
soporte de tinte (2)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (2) pH 9.5

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

NH₄Cl 4,32 g

Amoníaco con el 20 % de NH₃ 2,94 g

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 9,5.

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechales de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechales se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

ES 2 325 544 T3

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	55	56	57	58
tono observado	gris rojo	rojo cromático	azul	violeta - azul intenso

Ejemplos 59 a 68

Composición tintórea a partir del diclorhidrato de la N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina (16)

Ejemplos 59 a 64

Tinte en medio ácido

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	59	60	61	62	63	64
diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina (16)	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles
benceno-1,3-diol	10 ⁻³ moles					
5-amino-2-metilfenol		10 ⁻³ moles				
1H-indol-6-ol			10 ⁻³ moles			
3,6-dimetil-1H-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol				10 ⁻³ moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol					10 ⁻³ moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol						10 ⁻³ moles
soporte de tinte (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (1) pH 7

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechales de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechales se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	59	60	61	62	63	64
tono observado	marrón	violeta - rojo intenso	marrón intenso	marrón anaranjado	gris azul intenso	violeta intenso

ES 2 325 544 T3

Ejemplos 65 a 68

Tinte en medio básico

Se preparan las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplo	65	66	67	68
diclorhidrato de N-(3-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina (16)	10^{-3} moles	10^{-3} moles	10^{-3} moles	10^{-3} moles
benceno-1,3-diol	10^{-3} moles			
5-amino-2-metilfenol		10^{-3} moles		
clorhidrato de 2-(2,4-diamino-fenoxi)-etanol			10^{-3} moles	
clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metil-fenol				10^{-3} moles
soporte de tinte (2)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada csp	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): soporte de tinte (2) pH 9.5

Alcohol etílico de 96° 20,8 g

Metabisulfito de sodio en disolución acuosa al 35 % 0,23 g M.A

Sal pentasódica del ácido dietielentriaminopentaacético
en disolución acuosa al 40 % 0,48 g M.A

Alquilpoliglucósido (grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono) en disolución acuosa
al 60 % 3,6 g M.A

Alcohol bencílico 2,0 g

Polietilenglicol con 8 unidades de repetición de óxido de etileno 3,0 g

NH₄Cl 4,32 g

Amoníaco con el 20 % de NH₃ 2,94 g

En el momento de su uso, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 9,5.

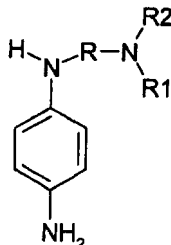
Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechas de cabellos grises con 90% de blancos. Tras 30 minutos de espera o exposición, las mechas se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los tonos obtenidos figuran en la tabla que va a continuación:

Ejemplo	65	66	67	68
tono observado	marrón	gris rojo	gris azul intenso	violeta intenso

REIVINDICACIONES

1. Compuesto **caracterizado** porque se trata de una parafenilendiamina secundaria N-alkilaminada de fórmula general (I):



en la que:

los radicales R_1 y R_2 representan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo monoalkilaminocarbonilo, un grupo dialquilaminocarbonilo, o bien los radicales R_1 y R_2 forman, juntos y con el nitrógeno que sustituyen, un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno, o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo;

el radical R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno y eventualmente sustituido por uno o varios grupos escogidos entre los grupos amino, monoalkilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, amido, monoalkilaminocarbonilo y dialquilaminocarbonilo;

con la condición de que, cuando R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, no sustituido y no interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo, entonces los radicales R_1 y R_2 no representan una de las siguientes parejas: dos átomos de hidrógeno, dos grupos alquilo un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo y

con la condición de que el compuesto de fórmula (I) no sea el 4-[4-(piperidinil)butilamino]aminobenceno, ni la N-[3-(4-metilpiperazin-1-il)propil]benceno-1,4-diamina, ni el 4-[2-(piperidinil)etilamino]aminobenceno.

2. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la cual R_1 representa un átomo de hidrógeno, siendo R_2 tal y como se ha definido en la reivindicación 1.

3. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la cual R_1 y R_2 forman juntos con el nitrógeno que sustituyen un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo.

4. Compuesto según la reivindicación 3, en el cual R_1 y R_2 forman juntos con el nitrógeno que sustituyen un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno o por una o varias funciones carbonilo y, eventualmente, sustituido por uno o varios grupos alquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

5. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la cual R representa un radical alquileo lineal de 1 a 7 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono.

6. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 5, en la cual R está no sustituido o interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno.

7. Compuesto de fórmula (I) según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** porque se escoge entre los siguientes: N-[3-(3-aminopropilamino)-propil]benceno-1,4-diamina; N-(2-pirrolidin-1-il-etil)-benceno-1,4-diamina; N-[3-(2-metilpiperidin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina; N-(3-pirrolidin-1-il-propil)-benceno-1,4-diamina; N-[3-(4-metilpiperidin-1-il)-propil]-benceno-1,4-diamina; 1-[3-(4-aminofenilamino)-propil]-pirrolidin-2-ona, N-{2-[2-(2-dimetilaminoeto)-eto] benceno-1,4-diamina.

8. Compuesto de fórmula (I) según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se presenta en forma de sal.

9. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 8, **caracterizado** porque se presenta en forma de sal de adición con un ácido escogida entre clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

10. Preparación del compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque lleva a cabo una reducción del compuesto nitrado correspondiente.

11. Utilización de al menos un compuesto de fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 9, en la cual los radicales R_1 y R_2 representan, de manera independiente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo monoalquilaminocarbonilo, un grupo dialquilaminocarbonilo, o bien los radicales R_1 y R_2 forman, juntos y con el nitrógeno que sustituyen, un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo,

el radical R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos escogidos entre los grupos amino, monoalquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, amido, monoalquilaminocarbonilo y dialquilaminocarbonilo;

con la condición de que, cuando R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, no sustituido y no interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo, entonces los radicales R_1 y R_2 no representan una de las siguientes parejas: dos átomos de hidrógeno, dos grupos alquilo, un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo, para el teñido de fibras queratínicas, preferentemente fibras queratínicas como los cabellos.

12. Composición cosmética para el teñido de fibras queratínicas, preferentemente fibras queratínicas humanas como los cabellos, que comprende, en un medio adecuado para el teñido al menos un compuesto de fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 9, en la cual:

los radicales R_1 y R_2 representan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo monoalquilaminocarbonilo, un grupo dialquilaminocarbonilo, o bien los radicales R_1 y R_2 forman, juntos y con el nitrógeno que sustituyen, un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno, o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo;

el radical R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos escogidos entre los grupos amino, monoalquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, amido, monoalquilaminocarbonilo y dialquilaminocarbonilo;

con la condición de que, cuando R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, no sustituido y no interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo, entonces los radicales R_1 y R_2 no representan una de las siguientes parejas: dos átomos de hidrógeno, dos grupos alquilo, un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo.

13. Composición según la reivindicación 12, **caracterizada** porque comprende al menos un coadyuvante cosmético escogido en el grupo formado por agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, tensioactivos, agentes acondicionadores, agentes filmógenos, polímeros, ceramidas, agentes conservantes, agentes nacarantes u opacificantes, vitaminas o provitaminas.

14. Composición cosmética para el teñido de fibras, preferentemente fibras queratínicas humanas como los cabellos, que comprende, en un medio adecuado para el teñido, al menos un compuesto de fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 9

y al menos un coadyuvante cosmético escogido en el grupo formado por agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, tensioactivos, agentes de acondicionamiento, agentes filmógenos, polímeros, ceramidas, agentes conservantes, agentes nacarantes u opacificantes, vitaminas o provitaminas.

15. Composición según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizada** porque la concentración del compuesto de fórmula general (I) está comprendida entre 0,0001 y 20%, preferentemente entre 0,005 y 6% en peso, respecto del peso total de la composición.

16. Composición según una de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizada** porque el medio adecuado para el tinte está constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico tal como los alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono, ramificados o no ramificados, tal como etanol e isopropanol; los polioles y éteres de polioles como 2-butoxietanol, propilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter y monometiléter del dietilenglicol, glicerol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol y sus mezclas.

17. Composición según una de las reivindicaciones 12 a 16, **caracterizada** porque la cantidad de coadyuvante cosmético está comprendida para cada uno de ellos entre 0,01 y 20% en peso, respecto del peso de la composición.

18. Composición según una de las reivindicaciones 12 a 17, **caracterizada** porque comprende al menos un precursor de colorante de oxidación adicional distinto de los compuestos de fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 9.

5 19. Composición según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el precursor de colorante de oxidación adicional es un acoplador de oxidación clásico escogido entre las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles y los acopladores heterocíclicos, así como sus sales de adición.

10 20. Composición según la reivindicación 19, **caracterizada** porque la concentración de este acoplador está comprendida entre 0,0001 y 20% en peso, respecto del peso total de la composición.

15 21. Composición según una de las reivindicaciones 17 a 20, **caracterizada** porque el precursor de colorante de oxidación es una base de oxidación distinta de los compuestos de fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 9, escogido entre las parafenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.

22. Composición según la reivindicación 21, tal que la concentración de esta base de oxidación está comprendida entre 0,0001 y 20% en peso, respecto del peso total de la composición.

20 23. Composición según una de las reivindicaciones 12 a 22, **caracterizada** porque contiene uno o varios colorantes directos naturales o catiónicos.

25 24. Composición lista para su uso **caracterizada** porque se trata de una mezcla de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 23 con al menos un agente oxidante escogido entre: peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, perácidos y enzimas oxidasas.

30 25. Procedimiento de teñido de fibras queratínicas y, en particular, de fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, **caracterizado** porque se aplica sobre dichas fibras al menos una composición según una de las reivindicaciones 12 a 23, durante un período de tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada en presencia de un agente oxidante, siendo aplicado el agente oxidante antes de la composición, simultáneamente con ella o después de ella.

35 26. Procedimiento de teñido de fibras queratínicas y, en particular, de fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, **caracterizado** porque se aplica sobre dichas fibras la composición lista para su uso según la reivindicación 24, durante un período de tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.

27. Utilización de una composición que comprende, en un medio adecuado para el teñido, al menos un compuesto de fórmula general (I) tal como se ha definido en la reivindicación 1, en la cual:

40 los radicales R_1 y R_2 representan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo monoalquilaminocarbonilo, un grupo dialquilaminocarbonilo, o bien los radicales R_1 y R_2 forman, juntos y con el nitrógeno que sustituyen, un ciclo saturado de 5 o 6 eslabones interrumpido eventualmente por uno o varios átomos de nitrógeno, o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo;

45 el radical R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo y eventualmente sustituido por uno o varios grupos escogidos entre los grupos amino, monoalquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, amido, monoalquilaminocarbonilo y dialquilaminocarbonilo;

50 con la condición de que, cuando R representa un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado, no sustituido y no interrumpido por uno o varios átomos escogidos entre nitrógeno y oxígeno o por una o varias funciones carbonilo, entonces los radicales R_1 y R_2 no representan una de las siguientes parejas: dos átomos de hidrógeno, dos grupos alquilo, un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo, para el teñido de fibras queratínicas, preferentemente fibras queratínicas como los cabellos.

55 28. Utilización de la composición según la reivindicación 27 en un dispositivo de varios compartimentos, conteniendo un primer compartimento la composición cosmética para el teñido de fibras queratínicas y conteniendo un segundo compartimento un agente oxidante.

60

65