



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 245**

51 Int. Cl.:  
**C07D 213/74** (2006.01)  
**A61K 8/49** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03798957 .1**  
96 Fecha de presentación : **03.10.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1551806**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

54 Título: **Copulantes 6-alcoxi-2,3-diaminopiridina y uso de dichos copulantes para la tinción de las fibras queratinicas.**

30 Prioridad: **04.10.2002 FR 02 12354**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.05.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.05.2010**

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

72 Inventor/es: **Vidal, Laurent y**  
**Fadli, Aziz**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 339 245 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).

# ES 2 339 245 T3

## DESCRIPCIÓN

Copulantes 6-alcoxi-2,3-diaminopiridina y uso de dichos copulantes para la tinción de las fibras queratínicas.

5 La invención tiene por objeto una composición tintórea útil para la tinción de las fibras queratínicas que contiene al menos una base de oxidación y al menos un copulante del tipo 6-alcoxi-2,3-diaminopiridina, donde el radical amino en posición 2 es un radical amino monosustituido, y la utilización de esta composición para la tinción de las fibras queratínicas, así como el procedimiento de tinción que utiliza esta composición. La invención tiene también por objeto nuevos compuestos 6-alcoxi-2,3-diaminopiridina útiles como copulantes.

10 Es conocida la tinción de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano, con composiciones tintóreas que contienen precursores de colorante de oxidación, generalmente llamados bases de oxidación, tales como orto- o parafenilendiaminas, orto- o paraaminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados a productos oxidantes, pueden dar lugar por un proceso de condensación oxidativa a compuestos coloreados.

20 También se sabe que se pueden hacer variar las tonalidades obtenidas con estas bases de oxidación asociándolas a copulantes o modificadores de coloración, siendo estos últimos seleccionados especialmente entre las metadiaminas aromáticas, los metaaminofenoles, los metadifenoles y determinados compuestos heterocíclicos, tales como compuestos indólicos.

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

25 La coloración llamada "permanente" obtenida gracias a estos colorantes de oxidación debe por otra parte satisfacer un cierto número de exigencias. Así, debe carecer de inconvenientes en el plano toxicológico y debe permitir obtener tonalidades en la intensidad deseada y presentar una buena permanencia frente a los agentes exteriores, tales como la luz, las intemperies, el lavado, las ondulaciones permanentes, la transpiración y las fricciones.

30 Los colorantes deben igualmente permitir cubrir el cabello blanco y ser finalmente lo menos selectivos posible, es decir, permitir obtener cambios de coloración lo más débiles posible a todo lo largo de una misma fibra queratínica, que está en general diferentemente sensibilizada (es decir, estropeada) entre su punta y su raíz.

35 El documento FR 1.397.551 describe composiciones tintóreas que contienen precursores de colorante de oxidación del tipo derivado piridínico trisustituido, pudiendo cada uno de los sustituyentes ser un radical hidroxilo, alcoxi, amino o  $\text{NR}_1\text{R}_2$ , representando  $\text{R}_1\text{R}_2$  un H, alquilo o arilo. La coloración es obtenida ya sea por oxidación en el aire, ya sea mediante un medio oxidante que contiene agua oxigenada a pH básico. Debido a la fuerte capacidad de oxidación de estos precursores piridínicos, las tinciones obtenidas sobre el cabello tienden a evolucionar en el tiempo cambiando de color, lo que resulta particularmente carente de estética.

40 El documento DE 3.233.540 propone composiciones para la tinción del cabello que contienen a modo de copulante derivados de 6-alcoxi-3-aminopiridina sustituidos en posición 2 por un radical  $\text{NH}_2$  o  $\text{NHR}_3$ , siendo  $\text{R}_3 = \text{H}$ , alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o hidroxialquilo  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , en asociación con bases de oxidación clásicas. Estas composiciones dan, en presencia de determinadas bases como la parafenilendiamina o la paratoluendiamina, tonalidades azules oscuras frágiles a la luz y que carecen de intensidad y de uniformidad entre el raíz y la punta del cabello.

Se conocen por el documento EP 1.138.318 colorantes de oxidación 2-alcoxi-5-aminopiridina que pueden estar sustituidos en posición 6 por radicales amino particulares.

50 Los documentos DE 4.115.148, FR 2.779.952, EP 728.464 y DE 19.936.442 proponen asociar este tipo de copulantes piridínicos particulares con bases de oxidación específicas, tales como bases pirazolopirimidínicas, paraaminofenólicas, pirimidínicas o 4,5- o 3,4-diaminopirazólicas.

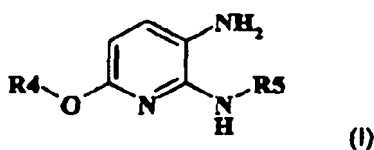
55 Todas estas composiciones no permiten, sin embargo, obtener coloraciones intensas en tonalidades variadas uniformes entre la raíz y la punta del cabello, poco selectivas y particularmente resistentes, y con una buena cromaticidad.

Se alcanza este fin con la presente invención, que tiene por objeto una composición tintórea que contiene, en un medio de tinción apropiado:

60 - al menos una base de oxidación y

- al menos un copulante 6-alcoxi-2,3-diaminopiridina de fórmula (I) o una de sus sales de adición correspondientes:

65



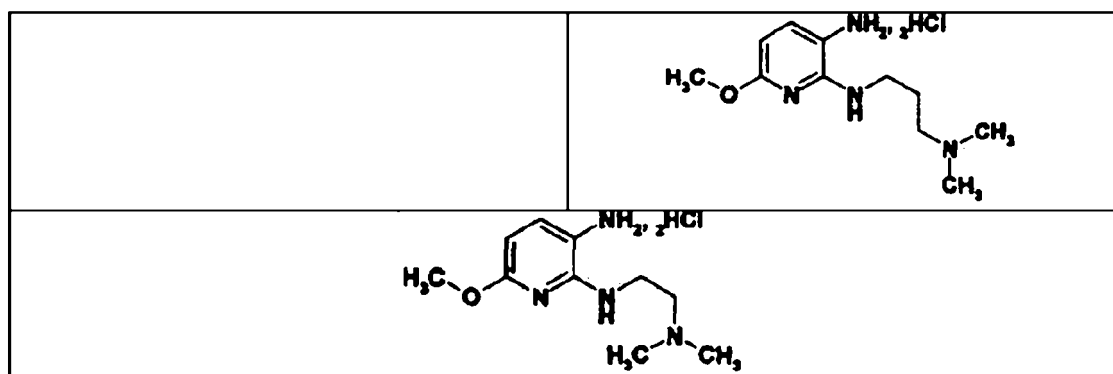
donde los radicales  $R_4$  y  $R_5$  son tal como se definen en la reivindicación 1.

En el marco de la presente invención, se entiende por alquilo radicales lineales o ramificados, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, etc., o radicales cicloalquilo, por ejemplo ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, etc. Un radical alcoxi es un radical alq-O, teniendo el radical alquilo la definición dada anteriormente.

A modo de ejemplo,  $R_5$  representa un radical aminoetilo, 3-aminopropilo, N,N-dimetilaminoetilo o N-metilaminoetilo.

En la fórmula (I),  $R_4$  representa preferentemente un radical alquilo  $C_1-C_4$  eventualmente sustituido por uno o más radicales hidroxilo o alcoxi  $C_1-C_2$ . Preferiblemente,  $R_4$  representa un radical alquilo  $C_1-C_4$ .

Los compuestos de fórmula (I) útiles en la presente invención son, por ejemplo, los compuestos siguientes:



La composición de tinción por oxidación de la presente invención incluye una o más bases de oxidación clásicamente utilizadas en tinción de oxidación. A modo de ejemplo, estas bases de oxidación son seleccionadas entre las parafenilendiaminas, las bisfenilalquilendiaminas, los paraaminofenoles, los bisparaaminofenoles, los ortoaminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Entre las parafenilendiaminas, se pueden citar a modo de ejemplo la parafenilendiamina, la paratoluendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,8-dietilparafenilendiamina, la 2,5-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dietilparafenilendiamina, la N,N-dipropilparafenilendiamina, la 4-amino-N,N-dietil-3-metilaniлина, la N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)parafenilendiamina, la 4-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-metilaniлина, la 4-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-cloroaniлина, la 2- $\beta$ -hidroxietilparafenilendiamina, la 2-fluoroparafenilendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la N-( $\beta$ -hidroxipropil)parafenilendiamina, la 2-hidroximetilparafenilendiamina, la N,N-dimetil-3-metilparafenilendiamina, la N,N-(etil- $\beta$ -hidroxietil)parafenilendiamina, la N-( $\beta,\gamma$ -hidroxipropil)parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil)parafenilendiamina, la N-fenilparafenilendiamina, la 2- $\beta$ -hidroxietiloxiparafenilendiamina, la 2- $\beta$ -acetilaminoetiloxiparafenilendiamina, la N-( $\beta$ -metoxietil)parafenilendiamina, la 4-aminofenilpirrolidina, la 2-tienilparafenilendiamina, el 2- $\beta$ -hidroxietilamino-5-aminotolueno, la 3-hidroxi-1-(4-aminofenil)-pirrolidina y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas antes citadas, se prefieren particularmente la parafenilendiamina, la paratoluendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la 2-( $\beta$ -hidroxietil)parafenilendiamina, la 2- $\beta$ -hidroxietiloxiparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)parafenilendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina, la 2- $\beta$ -acetilaminoetiloxiparafenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

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

Entre los paraaminofenoles, se pueden citar a modo de ejemplo el paraaminofenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 4-amino-3-fluorfenol, el 4-amino-3-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-hidroximetilfenol, el 4-

## ES 2 339 245 T3

amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-aminometilfenol, el 4-amino-2-( $\beta$ -hidroxietilaminometil)-fenol, el 4-amino-2-fluorofenol y sus sales de adición con un ácido.

Entre los ortoaminofenoles, se pueden citar a modo de ejemplo el 2-aminofenol, el 2-amino-5-metilfenol, el 2-amino-8-metilfenol, el 5-acetamido-2-aminofenol y sus sales de adición con un ácido.

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

Entre los derivados piridínicos, se pueden citar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1.026.978 y GB 1.153.198, como la 2,5-diaminopiridina, la 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina, la 2,3-diamino-6-metoxipiridina, la 2-( $\beta$ -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, 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-aminopirazolo[1,5-a]piridinas o sus sales de adición descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2.801.308. A modo de ejemplo, se pueden citar la pirazolo[1,5-a]piridinilamina, la 2-acetilaminopirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, la 2-morfolin-4-ilpirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, el ácido 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico, la 2-metoxipirazolo[1,5-a]piridina-3-ilamina, el (3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-il)metanol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-il)etanol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-il)etanol, el (3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)metanol, la 3,6-diaminopirazolo-[1,5-a]piridina, la 3,4-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, la pirazolo[1,5-a]piridino-3,7-diamina, la 7-morfolin-4-ilpirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, la pirazolo[1,5-a]piridino-3,5-diamina, la 5-morfolin-4-ilpirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, el 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 2-[(3-aminopirazolo-[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-ol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-4-ol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-6-ol y el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-ol, así como sus sales de adición con un ácido o con una base.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 2.359.399, JP 88-169571, JP 05-63124 y EP 0.770.375 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-5,8-diaminopirimidina y la 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolopirimidínicos, tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2.750.048 y entre los cuales se pueden citar la pirazolo[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la 2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la pirazolo[1,5-a]pirimidino-3,5-diamina, la 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidino-3,5-diamina, el 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)etanol, el 2-(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)etanol, el 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 2-[(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, la 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la 2,5,N7,N7-tetrametilpirazolo-[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilaminopirazolo[1,5-a]pirimidina y sus sales de adición con un ácido y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar los compuestos descritos en las patentes DE 3.843.892 y DE 4.133.957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2.733.749 y DE 19.543.988, como el 4,5-diamino-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)pirazol, el 3,4-diaminopirazol, el 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, el 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, el 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, el 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, el 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, el 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, el 3,4,5-triaminopirazol, el 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, el 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol, el 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hidroxietil)amino-1-metilpirazol y sus sales de adición con un ácido.

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

La composición según la invención puede contener uno o más copulantes adicionales convencionalmente utilizados en tinción de oxidación. Entre estos copulantes adicionales, se pueden citar especialmente las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles, los copulantes naftalénicos, los copulantes heterocíclicos distintos de los copulantes de fórmula (I) tales como los definidos anteriormente y sus sales de adición.

A modo de ejemplo, se pueden citar el 2-metil-5-aminofenol, el 5-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-metilfenol, el 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, el 3-aminofenol, el 1,3-dihidroxibenceno, el 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, el 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, el 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietiloxi)benceno, el 2-amino-4-( $\beta$ -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, el 1,3-diaminobenceno, el 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, la 3-ureidoanilina, el 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, el sesamol, el 1- $\beta$ -hidroxietilamino-3,4-metilendioxi-benceno, el  $\alpha$ -naftol, el 2-metil-1-naftol, el 6-hidroxiindol, el 4-hidroxiindol, el 4-hidroxi-N-metilindol, la 2-amino-3-hidroxipiridina, la 6-hidroxibenzomorfolina, la 3,5-diamino-

## ES 2 339 245 T3

2,6-dimetoxipiridina, el 1-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3,4-metilendioxi-benceno, el 2,6-bis( $\beta$ -hidroxietilamino)tolueno y sus sales de adición con un ácido.

En la composición de la presente invención, el o los copulantes están cada uno generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6%.

En general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los copulantes utilizables en el marco de la invención son especialmente seleccionadas entre las sales de adición con un ácido, tales como los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos, y las sales de adición con una base, tal como la sosa, la potasa, el amoníaco, las aminas o las alcanolaminas.

La composición tintórea según la invención puede además contener uno o más colorantes directos, que pueden ser especialmente seleccionados entre los colorantes nitrados de la serie bencénica, los colorantes directos azoicos y los colorantes directos metínicos. Estos colorantes directos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica.

La composición tintórea de la presente invención es particularmente útil para la tinción de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas. En este caso, el medio es un medio cosmético apropiado para la tinción de estas fibras.

Este medio apropiado para la tinción, también llamado soporte de tinción, está generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un solvente orgánico para solubilizar los compuestos que no serían suficientemente solubles en agua. A modo de solvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcoholes inferiores  $C_1-C_4$ , tales como el etanol y el isopropanol, y los polioles y éteres de polioles, como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el éter monometílico de propilenglicol, el éter monoetilico y el éter monometílico del dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos, como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

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

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

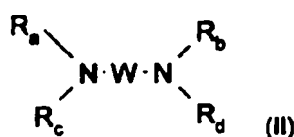
Los adyuvantes anteriores están, en general, presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

Bien entendido, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal modo que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a la composición de tinción de oxidación conforme a la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las adiciones contempladas.

El pH de la composición tintórea conforme a la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en tinción de las fibras queratínicas, o también con la ayuda de sistemas tampón clásicos.

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

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



donde W es un resto de propileno eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo  $C_1-C_4$ ;  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $C_1-C_4$  o hidroxialquilo  $C_1-C_4$ .

## ES 2 339 245 T3

La composición tintórea según la invención puede presentarse bajo formas diversas, tales como en forma de líquidos, de cremas o de geles, o en cualquier otra forma apropiada para realizar una tinción de las fibras queratínicas, y especialmente del cabello humano.

5 El procedimiento de la presente invención es un procedimiento en el cual se aplica sobre las fibras la composición según la presente invención tal como se ha definido anteriormente en presencia de un agente oxidante y durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada. El color puede ser revelado a pH ácido, neutro o alcalino y el agente oxidante puede ser añadido a la composición de la invención justo en el momento de su empleo o puede ser utilizado a partir de una composición oxidante que lo contenga, aplicada simultánea o secuencialmente a la composición de la invención.

10 Según un modo de realización particular, se mezcla la composición según la presente invención, preferentemente en el momento de su empleo, con una composición que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un agente oxidante, estando presente este agente oxidante en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración. Se aplica entonces la mezcla obtenida sobre las fibras queratínicas. Tras un tiempo de reposo de 3 a 50 minutos aproximadamente, preferentemente de 5 a 30 minutos aproximadamente, se aclaran las fibras queratínicas, se lavan con champú, se aclaran de nuevo y se secan después.

20 Los agentes oxidantes clásicamente utilizados para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales tales como los perboratos y persulfatos, los perácidos y las enzimas oxidasas, entre las cuales se pueden citar las peroxidases, las oxidoreductasas de 2 electrones tales como las uricasas y las oxigenasas de 4 electrones como las lacasas. El peróxido de hidrógeno resulta particularmente preferido.

25 La composición oxidante puede también contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para la tinción del cabello y tales como los definidos anteriormente.

30 El pH de la composición oxidante que contiene el agente oxidante es tal que, tras la mezcla con la composición tintórea, el pH de la composición resultante aplicada sobre las fibras queratínicas varía preferentemente entre 3 y 12 aproximadamente, y aún más preferiblemente entre 5 y 11. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en tinción de las fibras queratínicas y tales como los definidos anteriormente.

35 La composición lista para su empleo que se aplica finalmente sobre las fibras queratínicas puede presentarse bajo formas diversas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles o en cualquier otra forma apropiada para realizar una tinción de las fibras queratínicas, y especialmente del cabello humano.

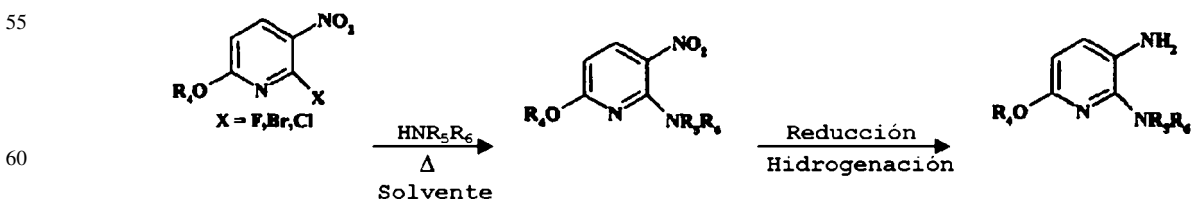
40 La composición de la invención puede presentarse en forma de kit. Tal kit contiene, por una parte, una composición tal como se ha definido anteriormente y, por otra, una composición oxidante.

45 La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimentos, en el cual un primer compartimento contiene la composición tintórea de la presente invención definida anteriormente y un segundo compartimento contiene un agente oxidante. Este dispositivo puede estar equipado de un medio que permita administrar sobre el cabello la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-2.586.913 a nombre de la solicitante.

50 A partir de este dispositivo, es posible teñir las fibras queratínicas a partir de un procedimiento consistente en la mezcla de una composición tintórea de la invención con un agente oxidante y la aplicación de la mezcla obtenida sobre las fibras queratínicas durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.

55 La presente invención tiene finalmente por objeto los compuestos 6-alcoxi-2,3-diaminopiridina de fórmula (I), así como sus sales de adición correspondientes como se ha definido anteriormente.

Estos compuestos pueden ser sintetizados según el esquema de síntesis siguiente:



65 La primera etapa consiste en hacer reaccionar un derivado de 6-alcoxi-3-nitro-2-halógeno-piridina con una amina de tipo  $\text{HNR}_5\text{R}_6$ , en la cual  $\text{R}_5$  y  $\text{R}_6$  tienen los mismos significados indicados anteriormente, en un solvente polar de punto de ebullición comprendido entre  $70^\circ\text{C}$  y  $180^\circ\text{C}$ . La temperatura de reacción varía según los derivados de piridina y la amina nucleofílica de  $75^\circ\text{C}$  a  $140^\circ\text{C}$ . Preferentemente, se escogerán como solvente los alcoholes, tales como el etanol, el isopropanol, el butanol y el pentanol, así como el ácido acético y fórmico o el dioxano y la DMF.

## ES 2 339 245 T3

La segunda etapa es una reacción de reducción realizada bien por hidrogenación en catálisis heterogénea, bien por transferencia de hidrógeno, o también mediante hidruros metálicos o mediante el par ácido fórmico-ácido acético en presencia de paladio.

5 Por ejemplo, se utiliza el método ampliamente ilustrado en la literatura de hidrogenación catalizada por paladio (0) o Pd (II), o también por níquel Raney o PtO<sub>2</sub>.

La reducción por transferencia de hidrógeno que hace reaccionar ciclohexeno en presencia de paladio demuestra igualmente ser muy eficaz.

10

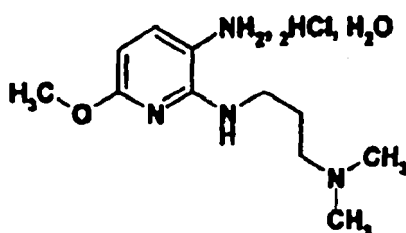
Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar la invención sin, no obstante, presentar un carácter limitativo.

### Ejemplo 1

15

#### *N2-(3-dimetilaminopropil)-6-metoxipiridino-2,3-diamina*

20



25

#### A) Síntesis de la N-(6-metoxi-3-nitropiridin-2-il)-N',N'-dimetilpropano-1,3-diamina

30

En un matraz totalmente equipado, se cargan 4 g (0,0212 moles) de producto 2-cloro-3-nitro-6-metoxipiridina, 40 ml de etanol y 5,33 ml (0,0424 moles) de 3-dimetilaminopropilamina. Se lleva la mezcla a reflujo durante dos horas con agitación y se vierte luego la mezcla sobre una mezcla de hielo-agua con agitación. Se escurre el precipitado formado y se seca a vacío hasta peso constante. Se obtienen 4,2 g de polvo amarillo, o sea, un rendimiento del 78,1%.

35

#### B) Síntesis de la N2-(3-dimetilaminopropil)-6-metoxipiridino-2,3-diamina

40

En un matraz totalmente equipado, se cargan 4 g (0,0157 moles) de producto N-(6-metoxi-3-nitropiridin-2-il)-N',N'-dimetilpropano-1,3-diamina sintetizado según el modo operativo (A) anterior, 40 ml de etanol, 10 ml de ciclohexeno y 2 g de paladio sobre carbono. Se lleva la mezcla a reflujo durante dos horas con agitación, se elimina luego el catalizador por filtración y se acidifica después el filtrado con ácido clorhídrico. Tras dilución con éter diisopropílico, se escurre el precipitado formado y se seca a vacío hasta peso constante. Se obtienen 4,2 g de polvo, o sea, un rendimiento del 100%.

45

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopía de resonancia magnética, guarda conformidad con la estructura esperada.

#### Análisis ponderal:

50

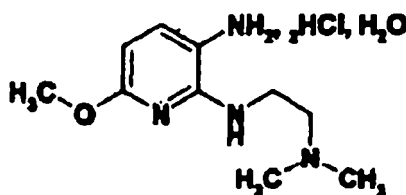
Encontrado:	C 41,54	H 7,59	N 17,33	O 9,54	Cl 24,41
Calculado:	C 41,91	H 7,67	N 17,77	O 10,15	Cl 22,49

### Ejemplo 2

55

#### *N2-(2-dimetilaminoetil)-6-metoxipiridino-2,3-diamina*

60



65

## ES 2 339 245 T3

### A) Síntesis de la N-(6-metoxi-3-nitropiridin-2-il)-N',N'-dimetiletano-1,2-diamina

5 En un matraz totalmente equipado, se cargan 4 g (0,0212 moles) de producto 2-cloro-3-nitro-6-metoxipiridina, 40 ml de etanol y 3,85 ml (0,0424 moles) de N,N-dimetiletildiamina. Se lleva la mezcla a reflujo durante dos horas con agitación y se vierte luego la mezcla sobre una mezcla de hielo-agua con agitación. Se escurre el precipitado formado y se seca a vacío hasta peso constante. Se obtienen 54,027 g de polvo amarillo, o sea, un rendimiento del 79,1%.

### B) Síntesis de la N2-(2-dimetilaminoetil)-6-metoxipiridino-2,3-diamina

10 En un matraz totalmente equipado, se cargan 3,2 g (0,0133 moles) de producto N-(6-metoxi-3-nitropiridin-2-il)-N',N'-dimetiletano-1,2-diamina sintetizada según el modo operativo (A) anterior, 40 ml de etanol, 10 ml de ciclohexano y 1,5 g de paladio sobre carbono. Se lleva la mezcla a reflujo durante dos horas con agitación, se elimina luego el catalizador por filtración y se acidifica después el filtrado con ácido clorhídrico. Tras dilución con éter diisopropílico, se escurre el precipitado formado y se seca a vacío hasta peso constante. Se obtienen 1,204 g de polvo, o sea, un  
15 rendimiento del 37%.

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopía de resonancia magnética guarda conformidad con la estructura esperada.

20 Análisis ponderal:

Encontrado: C 40,44 H 7,2 N 18,63 O 9,97 Cl 24,01  
Calculado: C 39,88 H 7,36 N 18,60 O 10,62 Cl 23,54

25 A partir de cada uno de los compuestos 6-alcoxi-2,3-diaminopiridina cuya síntesis se ha presentado anteriormente, se prepararon las composiciones tintóreas siguientes.

### 30 Ejemplos de tinción

#### Ejemplo 1 de tinción en medio ácido

Se preparó la composición tintórea siguiente:

35	N,N-Bis(2-hidroxietil)parafenilendiamina	$5 \cdot 10^{-3}$ moles
40	N-[2-(3-Amino-6-metoxipiridin-2-ilamino)-etil]acetamida	$5 \cdot 10^{-3}$ moles
	Soporte de tinción	(1)
	Agua desmineralizada c.s.p.	100 g

#### 45 (1) Soporte de tinción

Alcohol etílico de 96°	20 g
Metabisulfito de sodio en solución acuosa al 35%	0,23 g M.A.
Sal pentasódica del ácido dietilenti- triaminopentaacético en solución acuosa al 40%	0,48 g M.A.
Alquil(C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> )poliglucósido en solución acuosa al 60%	3,6 g M.A.
60 Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol con 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
65 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,28 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,46 g

## ES 2 339 245 T3

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

5 Se aplica la mezcla obtenida sobre mechones de cabellos grises con un 90% de blancos. Tras 30 minutos de reposo, se lavan los mechones con un champú estándar, se aclaran y después se secan.

Se evalúa cada mechón antes y después de la tinción en el sistema  $L^*a^*b^*$  por medio de un espectrofotómetro CM 2002 MINOLTA®, (patrón de iluminación D65).

10 En el espacio  $L^*a^*b^*$ , la claridad viene indicada por el valor  $L^*$  en una escala de 0 a 100, mientras que las coordenadas cromáticas vienen expresadas por  $a^*$  y  $b^*$ , que indican dos ejes de color,  $a^*$  el eje rojo-verde y  $b^*$  el eje amarillo-azul. Según este sistema, cuanto más elevado es el valor de  $L^*$ , más claro y poco intenso es el color. Por el contrario, cuanto más bajo es el valor de  $L^*$ , más oscuro o muy intenso es el color.

15 Se obtuvieron los resultados de tinción siguientes:

Cabellos naturales			Cabellos permanentados		
$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
46,54	0,44	3,02	32,76	0,43	-0,65

25

30

35

40

45

50

55

60

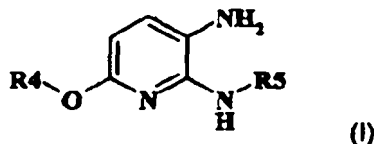
65

REIVINDICACIONES

1. Composición tintórea que contiene, en un medio de tinción apropiado:

- al menos una base de oxidación y

- al menos un copulante 6-alcoxi-2,3-diaminopiridina de fórmula (I) o una de sus sales de adición correspondientes:



donde:

- R<sub>4</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o más radicales hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, donde R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son seleccionados entre hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un (poli)hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un (poli)aminoalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un aminohidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

- R<sub>5</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, sustituido por un amino o mono- o di-alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

2. Composición según la reivindicación 1, donde R<sub>4</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido por uno o más radicales hidroxilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

3. Composición según la reivindicación 2, donde R<sub>4</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto de fórmula (I) es seleccionado entre:

- la N2-(3-dimetilaminopropil)-6-metoxipiridino-2,3-diamina y

- la N2-(2-dimetilaminoetil)-6-metoxipiridino-2,3-diamina,

así como sus sales de adición.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la o las bases de oxidación son seleccionadas entre las parafenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los paraaminofenoles, los bisparaaminofenoles, los ortoaminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la o las bases de oxidación están cada una presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la composición tintórea.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene uno o más copulantes adicionales seleccionados entre las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles, los copulantes naftalénicos y los copulantes heterocíclicos distintos de los copulantes de fórmula (I) tales como los definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y sus sales de adición.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el o los copulantes están cada uno presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la composición tintórea.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el medio de tinción es un medio cosmético apropiado para la tinción de las fibras queratínicas.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene además un agente oxidante.

11. Procedimiento de tinción de oxidación de las fibras queratínicas, **caracterizado** por aplicar sobre las fibras una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en presencia de un agente oxidante y durante un tiempo suficiente para permitir la obtención del color deseado.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el agente oxidante es seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales, los perácidos y las enzimas oxidasas.

## ES 2 339 245 T3

13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, donde se mezcla el agente oxidante en el momento de su empleo con la composición tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, donde se aplica el agente oxidante sobre las fibras simultánea o secuencialmente a la composición tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en forma de una composición oxidante.

10 15. Dispositivo de varios compartimentos, donde un primer compartimento tintóreo contiene una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y un segundo compartimento contiene una composición oxidante.

16. Kit para la tinción de fibras queratínicas que incluye, por una parte, una composición tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y, por otra, una composición oxidante.

15 17. Utilización de la composición tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la tinción de las fibras queratínicas.

20 18. Compuesto 6-alcoxi-2,3-diaminopiridina de fórmula (I) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

25

30

35

40

45

50

55

60

65