

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 305**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/25** (2006.01)

**A61K 8/73** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2008 PCT/FR2008/051339**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2009 WO09019383**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2008 E 08827084 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2182914**

54 Título: **Composición de tinción de oxidación de fibras queratínicas que comprende un éter de celulosa catiónico, un metasilicato y colorantes de oxidación, procedimiento de tinción de oxidación y uso**

30 Prioridad:

**31.07.2007 FR 0756856  
29.08.2007 US 935741 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AUDOUSSET, MARIE-PASCALE**

74 Agente/Representante:

**BERCIAL ARIAS, Cristina**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 654 305 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición de tinción de oxidación de fibras queratínicas que comprende un éter de celulosa catiónico, un metasilicato y colorantes de oxidación, procedimiento de tinción de oxidación y uso

5

La presente invención tiene por objeto una composición de tinción de oxidación de fibras queratínicas, y en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende uno o varios éteres de celulosa catiónicos, uno o varios metasilicatos y uno o varios colorantes de oxidación bencénicos, heterocíclicos o naftalénicos.

10 La invención también tiene por objeto el uso de esta composición para la tinción de fibras queratínicas, así como el procedimiento de tinción que aplica esta composición.

Se conoce la tinción de fibras queratínicas y en particular del cabello humano con composiciones de tinción que contienen precursores de colorante de oxidación, llamados en general bases de oxidación, tales como las orto o para-fenilendiaminas, orto o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados con productos oxidantes, pueden generar compuestos coloreados por un procedimiento de condensación oxidativa.

Se sabe también que se pueden hacer variar los tonos obtenidos con estas bases de oxidación asociándolas con agentes de acoplamiento o modificadores de la coloración, seleccionándose estos últimos en concreto entre las meta-diaminas aromáticas, meta-aminofenoles, meta-difenoles y algunos compuestos heterocíclicos tales como los compuestos indólicos.

La variedad de moléculas puestas en juego a nivel de las bases de oxidación y agentes de acoplamiento permite obtener una rica paleta de colores.

La coloración llamada "permanente" obtenida gracias a colorantes de oxidación, debe además satisfacer un cierto número de exigencias. Así pues, no debe tener inconvenientes en el plano toxicológico, debe permitir obtener tonos de la intensidad deseada y debe presentar una buena resistencia frente a los agentes externos tales como la luz, la intemperie, el lavado, los moldeados permanentes, la transpiración y la fricción.

Los colorantes deben permitir también cubrir el cabello blanco, y finalmente ser lo menos selectivos posibles, es decir deben permitir obtener diferencias de coloración lo más débiles posibles a lo largo de una misma fibra queratínica que contiene, en general, zonas sensibilizadas de forma diferente (es decir, dañadas) de la punta a la raíz.

El uso de éteres de celulosa catiónicos en composiciones de coloración de oxidación para fibras queratínicas se conoce en concreto por la solicitud de patente WO 2006/099163.

El objetivo de la presente invención es obtener composiciones de coloración capilar estables, en concreto en forma de cremas, fáciles de preparar y de aplicar, que tengan buenas cualidades reológicas y que conduzcan a coloraciones poco selectivas y resistentes a las diversas agresiones que pueden sufrir las fibras queratínicas.

De forma sorprendente y ventajosa, los autores de la invención han descubierto que el uso, en combinación, de uno o varios éteres de celulosa catiónicos particulares, de uno o varios metasilicatos y de uno o varios colorantes seleccionados entre los colorantes de oxidación bencénicos, heterocíclicos o naftalénicos, permite obtener composiciones de coloración capilar de muy buena calidad con propiedades mejoradas.

Las composiciones de tinción según la invención presentan en particular las siguientes propiedades:

50

- estas composiciones de tinción pueden comprender colorantes en forma de sales en concentraciones elevadas sin presentar problemas de estabilidad,
- se pueden obtener composiciones de viscosidad correspondiente a una crema que son estables en el tiempo,
- estas composiciones se distinguen por la facilidad de mezcla con la composición oxidante,
- estas composiciones se distinguen por las cualidades reológicas de las cremas obtenidas (buena viscosidad de la crema en la mezcla),
- facilidad de aplicación de las composiciones después de mezclado con la composición oxidante en el momento de aplicar la coloración (calidad de uso en la cabeza).

60 Además, las composiciones según la invención permiten obtener composiciones capaces de conducir a coloraciones

de matices variados, cromáticas, fuertes, estéticas, poco selectivas, uniformes en el conjunto del cabello y que resisten bien las diferentes agresiones que pueden sufrir las fibras.

Estas composiciones también son no agresivas para el cuero cabelludo durante su aplicación.

5

La presente invención tiene por objeto una composición de tinción para las fibras queratínicas, y en particular para las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende en un medio adecuado para la tinción, uno o varios éteres de celulosa catiónicos particulares descritos más adelante, uno o varios metasilicatos y uno o varios colorantes de oxidación seleccionados entre los colorantes de oxidación bencénicos, heterocíclicos y naftalénicos.

10

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de tinción de fibras queratínicas en el que se aplica la composición cosmética según la invención.

Un tercer objeto de la invención se refiere al uso de esta composición cosmética para la tinción de fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

15

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

La composición de tinción para las fibras queratínicas, según la invención, comprende en un medio adecuado para la tinción:

20

A) uno o varios éteres de celulosa catiónicos que comprenden de 4.000 a 10.000 restos de anhidroglucosas, estando sustituidos dichos restos de anhidroglucosas con al menos:

25

(i) un sustituyente de fórmula  $[R_4R_5R_6R_9N^+](X_2^-)$ , en la que:

$R_4$  y  $R_5$  representan, independientemente entre sí, un grupo metilo o etilo,

$R_6$  representa un grupo alquilo, lineal o ramificado,  $C_8-C_{24}$  o aralquilo cuya parte alquilo, lineal o ramificada, es  $C_8-C_{24}$ ,

30

$R_9$  representa un grupo divalente que permite la unión al grupo anhidroglucosa y seleccionado entre  $-(B)_q-CH_2-CHOH-CH_2-$  y  $-CH_2CH_2-$ ,

$q$  indica 0 o 1,

$B$  indica un grupo divalente  $-(CH_2CH_2O)_n-$ ,

35

$n$  un número entero que va de 1 a 100,

$X_2^-$  representa un anión; y

(ii) un sustituyente de fórmula  $[R_1R_2R_3R_8N^+](X_1^-)$ , en la que:

40

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  representan, independientemente entre sí, un grupo metilo o etilo,

$R_8$  representa un grupo divalente que permite la unión al grupo anhidroglucosa y seleccionado entre  $-(A)_p-CH_2-CHOH-CH_2-$  y  $-CH_2CH_2-$ ,

$p$  indica 0 o 1,

$A$  indica un grupo divalente  $-(CH_2CH_2O)_n-$ ,

45

$n$  un número entero que va de 1 a 100,

$X_1^-$  representa un anión;

B) uno o varios metasilicatos; y

C) uno o varios colorantes de oxidación seleccionados entre los colorantes de oxidación bencénicos, heterocíclicos o naftalénicos.

50

Preferiblemente, el sustituyente (i) de la fórmula  $[R_4R_5R_6R_9N^+](X_2^-)$  está presente en una media de 0,0003 a 0,08 moles, por mol de unidad de anhidroglucosa.

55

Los éteres de celulosa catiónicos que se pueden usar en las composiciones según la invención son, preferiblemente, hidroxietil o hidroxipropilcelulosas.

Los éteres de celulosa catiónicos que se pueden usar en las composiciones según la invención comprenden, preferiblemente, más de 4.500, ventajosamente más de 5.000 y de forma más preferida más de 6.000 restos de

60

anhidroglucosas.

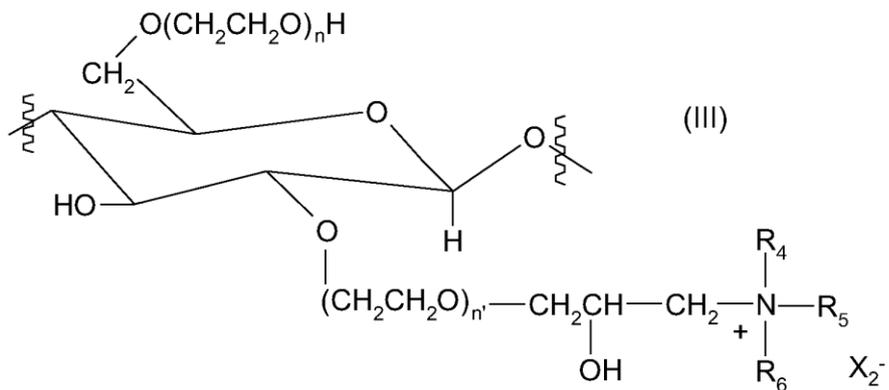
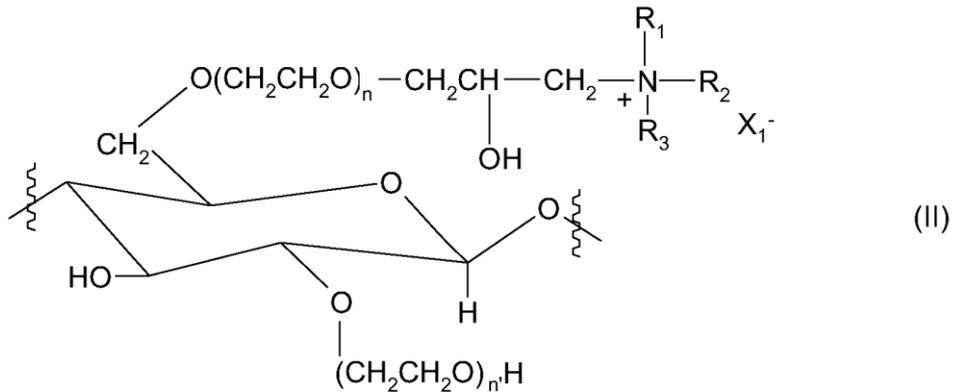
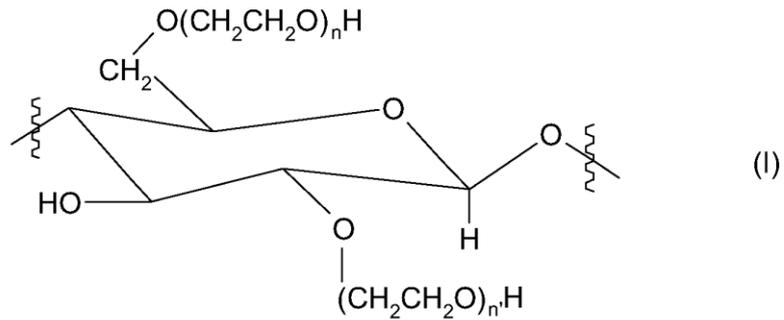
Preferiblemente, los éteres de celulosa catiónicos que se pueden usar en las composiciones según la invención comprenden, preferiblemente, hasta 9.000, y de forma preferida hasta 8.000 restos de anhidroglucosas.

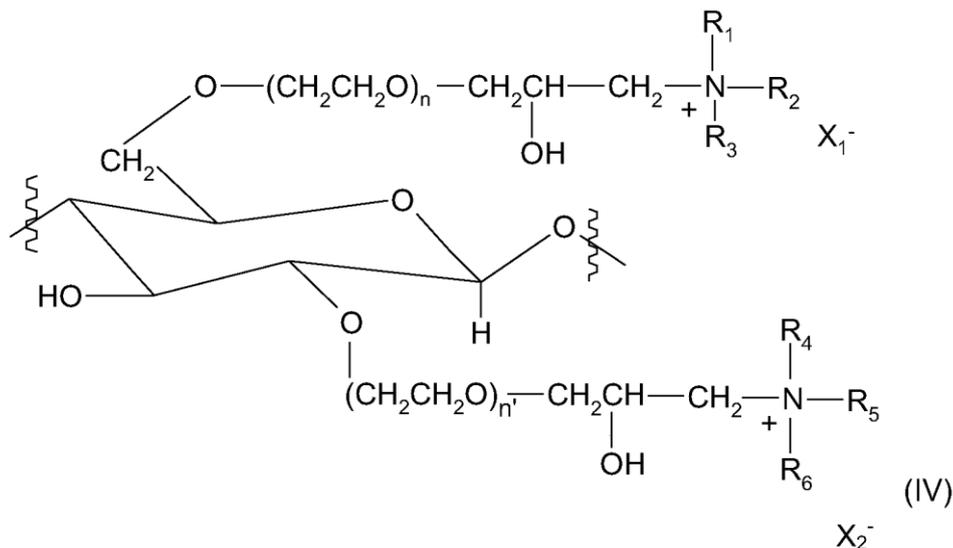
5

Estos éteres de celulosa catiónicos y su procedimiento de fabricación se describen en la solicitud WO 2005/000903.

Según una variante preferida, los éteres de celulosa catiónicos que se pueden usar en las composiciones según la invención están formados por al menos un resto (IV) y al menos uno de los siguientes restos (I), (II) o (III):

10





con la condición de que:

- 5 el número total de restos (I) + (II) + (III) + (IV) esté comprendido entre 4.000 y 10.000;  
 la relación [(III) + (IV)] / [(I) + (II) + (III) + (IV)] va de 0,0003 a 0,8;  
 la relación [(II) + (IV)] / [(I) + (II) + (III) + (IV)] va de 0,02 a 0,9;  
 los números enteros n y n', independientemente entre sí, van de 0 a 5;  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan, independientemente entre sí, un grupo metilo o etilo;
- 10 R<sub>6</sub> representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, preferiblemente C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, de forma más preferida C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, y todavía mejor C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, o un grupo aralquilo cuya parte alquilo, lineal o ramificada, es C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>;  
 X<sub>1</sub><sup>-</sup> y X<sub>2</sub><sup>-</sup> representan aniones seleccionados, preferiblemente, independientemente entre sí, entre los iones fosfato, nitrato, sulfato y halogenuro (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).
- 15 Según una variante particular, los éteres de celulosa catiónicos que se pueden usar en las composiciones según la invención, están formados por al menos un resto (IV) y al menos uno de los siguientes restos (I), (II) o (III), en el(los) que R<sub>6</sub> es un grupo dodecilo lineal.

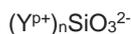
- Entre los éteres de celulosa catiónicos que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden
- 20 citar los polímeros de tipo SOFTCAT SL-5, SL-30, SL-60 et SL-100 (INCI: Polyquaternium-67) comercializados por la empresa Amerchol. Los éteres de celulosa catiónicos particularmente preferidos son los polímeros de tipo SL-60 y SL-100.

La composición según la invención puede comprender uno o varios éteres de celulosa catiónicos tales como los

25 definidos anteriormente.

La concentración de éter(es) de celulosa catiónico(s) de las composiciones según la invención va preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, en particular de 0,05 a 3% en peso, y de forma más preferida de 0,1 a 1% en peso, con respecto al peso total de la composición.

- 30 El (o los) metasilicato(s) que se puede(n) usar en las composiciones según la invención responde(n), preferiblemente, a la siguiente fórmula general:



- 35 en la que:

Y indica un metal mono o divalente, preferiblemente un metal alcalino, tal como por ejemplo Li, Na, K, o alcalinotérreo, tal como, por ejemplo, Ba, Mg, Ca, o un grupo NH<sub>4</sub>;

- 40 n = 1 o 2, p = 1 o 2, y en particular, cuando n = 1 entonces p = 2 y cuando n = 2 entonces p = 1.

De forma ventajosa, el metasilicato según la invención es metasilicato de sodio  $(\text{Na}^+)_2\text{SiO}_3^{2-}$ .

La concentración de metasilicato(s) de las composiciones según la invención va preferiblemente de 0,005 a 20% en peso, en particular de 0,1 a 10% en peso, y de forma más preferida de 0,2 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

El (o los) colorante(s) de oxidación que se puede(n) usar según la invención, se selecciona(n) entre los colorantes de oxidación bencénicos, heterocíclicos y naftalénicos.

El (o los) colorante(s) de oxidación que se puede(n) usar en las composiciones de la invención se puede(n) seleccionar entre las bases bencénicas catiónicas o no, bases heterocíclicas, agentes de acoplamiento bencénicos, agentes de acoplamiento heterocíclicos y agentes de acoplamiento naftalénicos.

Preferiblemente, las composiciones según la invención contienen una o varias bases de oxidación.

Las bases de oxidación bencénicas pueden ser catiónicas o no catiónicas.

Como bases de oxidación bencénicas no catiónicas que se pueden usar, se pueden citar las para-fenilendiaminas, bis-fenilalquilendiaminas, para-aminofenoles, orto-aminofenoles, y sus sales de adición.

Entre las para-fenilendiaminas de este tipo, se pueden citar a modo de ejemplo, la para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dietil-para-fenilendiamina, N,N-dipropil-para-fenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metil-anilina, N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-para-fenilendiamina, 4-N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-metilanilina, 4-N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-cloroanilina, 2- $\beta$ -hidroxietil-para-fenilendiamina, 2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-( $\beta$ -hidroxipropil)-para-fenilendiamina, 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N,N-(etil, $\beta$ -hidroxietil)-para-fenilendiamina, N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihidroxipropil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2- $\beta$ -hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2- $\beta$ -acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, N-( $\beta$ -metoxietil)-para-fenilendiamina, 4-aminofenilpirrolidina, 2-tienil-para-fenilendiamina, 2- $\beta$ -hidroxietilamino-5-aminotolueno, 3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina, y sus sales de adición.

Entre las para-fenilendiaminas citadas antes, son particularmente preferidas la para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2- $\beta$ -hidroxietil-para-fenilendiamina, 2- $\beta$ -hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2- $\beta$ -acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, y sus sales de adición.

Entre las bis-fenilalquilendiaminas no catiónicas, se pueden citar a modo de ejemplo, la N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diaminopropanol, N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)etilendiamina, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-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.

Entre los para-aminofenoles no catiónicos, se pueden citar a modo de ejemplo, el para-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-( $\beta$ -hidroxietilaminometil)fenol, 4-amino-2-fluorofenol, y sus sales de adición.

Entre los orto-aminofenoles no catiónicos, se pueden citar a modo de ejemplo, el 2-aminofenol, 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-6-metilfenol, 5-acetamido-2-aminofenol, y sus sales de adición.

Como bases de oxidación bencénicas catiónicas que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden citar las para-fenilendiaminas tales como en concreto las descritas en las solicitudes de patentes FR-A-2 766 177 y FR-A-2 766 178, los para-aminofenoles tales como los descritos, por ejemplo, en las solicitudes de patente FR-A-2 766 177 y FR-A-2 766 178, las orto-fenilendiaminas tales como las descritas, por ejemplo, en las solicitudes de patente FR-A-2 782 718, FR-A-2 782 716 y FR-A-2 782 719, los orto-aminofenoles o bases dobles catiónicas tales como las derivadas de tipo bis(aminofenil)alquilendiamina descritas en las solicitudes de patente FR-A-2 766 179, que llevan al menos un átomo de nitrógeno cuaternario.

Preferiblemente, las bases de oxidación bencénicas catiónicas que se pueden usar en las composiciones según la invención son para-fenilendiaminas catiónicas.

- 5 De forma ventajosa, una variante consiste en aplicar bases de oxidación catiónicas de estructura de para-fenilendiamina, en las que al menos una de las funciones amina es una amina terciaria, que lleva un núcleo pirrolidínico, teniendo la molécula al menos un átomo de nitrógeno cuaternizado. Dichas bases se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-1 348 695.
- 10 Según una variante, la composición de tinción según la invención comprende al menos una para-fenilendiamina catiónica seleccionada entre los siguientes compuestos:
- [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]trimetilamonio; cloruro,  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]dimetiltetradecilamonio; bromuro
- 15 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-(2-hidroxietil)dimetilamonio; cloruro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]dimetil-(3-trimetilsilanilpropil)amonio; cloruro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-(3-trimetilamonio-hexil)dimetilamonio; dicloruro
- 20 {2-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]etil}trimetilamonio; cloruro  
1-{2-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]etil}-1-metil-pirrolidinio; cloruro  
3-{3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]propil}-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
1-{2-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]etil}-1-metil-piperidinio; cloruro  
3-{3-[1-(5-trimetilsilaniletil-4-amino-3-trimetilsilaniletilfenil)pirrolidin-3-il]propil}-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]trimetilamonio; cloruro
- 25 [1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]dimetiltetradecilamonio; cloruro  
3-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-(2-hidroxietil)-dimetilamonio; cloruro  
[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-dimetil-(3-trimetilsilanilpropil)amonio; cloruro  
[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-(3-trimetilamoniohexil)dimetilamonio; dicloruro
- 30 {2-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]etil}-trimetilamonio; cloruro  
1-{2-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]etil}-1-metilpirrolidinio; cloruro  
3-{3-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]propil}-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
1-{2-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]etil}-1-metilpiperidinio; cloruro  
[1-(4-amino-3-trimetilsilaniletilfenil)pirrolidin-3-il]-trimetilamonio; cloruro
- 35 3-[1-(4-amino-3-trimetilsilaniletilfenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
3-{3-[1-(4-amino-3-trimetilsilaniletilfenil)pirrolidin-3-il]oxi}propil}-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
[1-(5-trimetilsilaniletil-4-amino-3-trimetilsilaniletilfenil)pirrolidin-3-il]trimetilamonio; cloruro  
3-[1-(5-trimetilsilaniletil-4-amino-3-trimetilsilaniletilfenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
1'-(4-aminofenil)-1-metil-[1,3']-bipirrolidinil-1-io; cloruro
- 40 1'-(4-amino-3-metilfenil)-1-metil-[1,3']-bipirrolidinil-1-io; cloruro  
3-[[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]carbamoil]metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
3-[[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]carbamoil]metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro  
3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-(3-trimetilsilanilpropil)-3H-imidazol-1-io; cloruro  
3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-(3-trimetilsilanilpropil)-3H-imidazol-1-io; cloruro
- 45 [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]etildimetilamonio; cloruro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]etildimetilamonio; yoduro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]propildimetilamonio; yoduro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]propildimetilamonio; bromuro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]propildimetilamonio; metosulfato
- 50 [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-butildimetilamonio; yoduro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]pentildimetilamonio; yoduro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]hexildimetilamonio; yoduro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]heptildimetilamonio; yoduro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]octildimetilamonio; yoduro
- 55 [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]decildimetilamonio; yoduro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]hexadecildimetilamonio; yoduro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]hidroxietildimetilamonio; yoduro  
[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]hidroxietildimetilamonio; yoduro.
- 60 Por "base heterocíclica" o "base de oxidación heterocíclica", se entiende en el sentido de la presente invención,

cualquier base de oxidación que contenga al menos un grupo heterocíclico diferente de un grupo pirrolidinilo cuyo átomo de nitrógeno está sustituido con un grupo para-aminofenileno y que tiene al menos un átomo de nitrógeno cuaternizado.

- 5 Como bases de oxidación heterocíclicas que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden citar piridinas, pirimidinas, pirazoles, pirazolopirimidinas condensadas, pirazolotriazoles, pirazolotetrazoles, pirazolopiridazinas, pirazolotiazoles, pirazoloimidazoles, pirazolobencimidazoles, pirazoloquinolinas, aminopirrolidinas, aminopirazolinas, mono- o diaminotetraquinoleínas, diamino- o triaminoquinoleínas, aminoindazoles, diaminouracilos, aminoindoleninas, hidrazonas, julolidina o lilolidina, así como sus derivados y sus sales de adición.

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

- 15 Otras bases de oxidación piridínicas que se pueden usar en la presente invención son las 3-aminopirazolo[1,5-a]piridinas o sus sales de adición descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR-A-2 801 308. A modo de ejemplo se pueden citar la pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-acetilaminopirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; ácido 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico; 2-metoxipirazolo-[1,5-a]piridina-3-ilamino; (3-aminopirazolo[1,5-a]piridina-7-il)metanol; 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridina-5-il)etanol; 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridina-7-il)etanol; (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-2-il)metanol; 3,6-diaminopirazolo-[1,5-a]piridina; 3,4-diaminopirazolo[1,5-a]piridina; pirazolo-[1,5-a]piridina-3,7-diamina; 7-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; pirazolo[1,5-a]piridina-3,5-diamina; 5-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxi)etil]amino]etanol; 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxi)etil]amino]etanol; 3-aminopirazolo[1,5-a]piridina-5-ol; 3-aminopirazolo[1,5-a]piridina-4-ol; 3-aminopirazolo[1,5-a]piridina-6-ol; 3-aminopirazolo[1,5-a]piridina-7-ol, así como sus sales de adición.

- Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE-A-2359399; JP 88-169571; JP 05-63124; EP-A-0770375 o solicitud de patente WO 96/15765 como la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolopirimidínicos tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2 750 048 o entre las que se pueden citar la pirazolo-[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina; 2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina; pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina; 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina; 3-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ol; 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol; 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)-etanol, 2-(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)etanol, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)(2-hidroxi)etil]amino]etanol, 2-[(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)(2-hidroxi)etil]amino]etanol, 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 2,5,N7,N7-tetrametilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilaminopirazolo[1,5-a]pirimidina, sus sales de adición, y sus formas tautómeras cuando existe un equilibrio tautómero.

- 40 Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE-A-38 43 892, DE-A-41 33 957 y las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE-A-195 43 988 como el 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β-hidroxi)etilpirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazino-pirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-(β-hidroxi)etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroxi-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroxi-metil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroxi-metil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-amino)etilamino-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-hidroxi)etilamino-1-metilpirazol, y sus sales de adición.

- Como pirazolotriazoles, se pueden citar los compuestos 3-amino-4-metil-6-metilthio-2-fenilpirazolo[3,2-c]-s-triazol, 3-amino-2,4,6-trimetilpirazolo[3,2-c]-s-triazol, 3-amino-4,6-dimetil-pirazolo[3,2-c]-s-triazol. Dichos compuestos se describen en el documento US 5.457.200. Se pueden citar también los compuestos 7-amino-2,6-dimetilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 7-amino-3,6-dimetilpirazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazol, 7-amino-3-metilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 7-amino-3-metil-6-carboxipirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 7-amino-2-metilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 7-amino-2-fenilpirazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazol, 7-amino-2-metil-6-carboxipirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole. Dichos compuestos se describen en la solicitud de patente EP-A-923 929.

- 60 Como pirazolotetrazoles, se pueden citar los compuestos 7-amino-6-metilpirazolo[1,5-e]tetrazol, 7-amino-6-

fenilpirazolo-[1,5-e]tetrazol, 7-amino-6-carboxipirazolo[1,5-e]tetrazol descritos en la solicitud de patente EP-A-923 929.

5 Como pirazolopiridazina, se puede citar la 3-aminopirazolo-[1,5-b]piridazina. Dichos compuestos se describen en el documento US 5.457.200.

Como pirazolotiazoles, se pueden citar los compuestos 3-amino-2-metilpirazolo[3,2-b]tiazol, 3-aminopirazolo[3,2-b]-tiazol, 3-amino-2,5-dimetil-6-fenilpirazolo[3,2-b]tiazol. Dichos compuestos se describen en el documento US 5.427.200.

10

Como pirazoloimidazoles, se pueden citar los compuestos 3-amino-4-bencilpirazolo[1,5-a]imidazol, 3-amino-2,4-dimetil-pirazolo[1,5-a]imidazol, 3-amino-4-metilpirazolo[1,5-a]imidazol. Dichos compuestos se describen en el documento US 5.457.200. Se pueden citar también los compuestos 7-amino-6-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 7-aminopirazolo[1,5-a]imidazol, 7-amino-2-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 7-amino-2-fenilpirazolo[1,5-a]imidazol

15

Como pirazolobencimidazoles, se pueden citar los compuestos 7-amino-6-metilpirazolo[1,5-a]bencimidazol, 6,7-diaminopirazolo-[1,5-a]bencimidazol, 6,7-diamino-2-metilpirazolo[1,5-a]-bencimidazol, 6,7-diamino-2-fenilpirazolo[1,5-a]bencimidazol descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-923 929.

20

Como pirazoloquinolinas, se pueden citar los compuestos 3-amino-2-fenilpirazolo[1,5-a]quinolina. Dichos compuestos se describen en el documento US 5.457.200.

Como aminopirazolininas, se pueden citar los compuestos 1-(4'-aminofenil)-3-aminopirazolina, 1-(4'-hidroxifenil)-3-amino-pirazolina. Dichos compuestos se describen en el documento FR-A-2 018 056.

25

Como mono- o diaminotetrahidroquinoleínas, se pueden citar los compuestos 5-amino-1,2,3,4-tetrahidroquinoleína, 5-amino-7-cloro-8-piperidino-1,2,3,4-tetrahidroquinoleína, 5-amino-7-cloro-8-morfolino-1,2,3,4-tetrahidroquinoleína, 5,7-diamino-6-metil-8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidroquinoleína, 5-amino-8-metoxi-1,2,3,4-tetrahidroquinoleína, 5-amino-7-cloro-8-dimetilamino-1,2,3,4-tetrahidroquinoleína. Dichos compuestos se describen en el documento DE-A-24 41 895.

30

Como diaminoquinoleínas, se pueden citar los compuestos 5,7-diamino-6-metil-8-hidroxiquinoleína y 5,7-diamino-2-metil-8-hidroxiquinoleína. Dichos compuestos se describen en el documento DE-A-24 41 598.

35

Como triaminoquinoleína, se pueden citar la 5,7-diamino-8-metilaminoquinoleína, 5,7-diamino-8-dimetilaminoquinoleína, 5,7-diamino-8-morfolinoquinoleína, 5,7-diamino-8-beta-hidroxiethylaminoquinoleína, 5,7,8-triaminoquinoleína. Dichos compuestos se describen en el documento DE-A-2441599.

40 Como aminoindazoles, se pueden citar el 4,7-diamino-5-metilindazol, 4,7-diamino-5,6-dimetilindazol, 6,7-diaminoindazol, 6-hidroxi-7-aminoindazol, 1-etil-6-hidroxi-7-aminoindazol, 6-aminoindazol, 5,6-diaminoindazol. Dichos compuestos se describen en los documentos FR-A-2 315 906, DE-A-14 92 166.

45 Como diaminouracilos, se pueden citar los compuestos 5,6-diaminouracilo, 5,6-diamino-2-tiouracilo, 5,6-diamino-3-metil-uracilo, 5-amino-3-metil-6-metilaminouracilo, 5-amino-3-metil-6-beta-hidroxiethylaminouracilo, 5-amino-3-metil-6-bencilamino-uracilo, 5-amino-3-metil-6-fenilaminouracilo, 5,6-diamino-1-feniluracilo, 5,6-diamino-1,3-dimetiluracilo, 5-amino-1,3-dimetil-6-metilaminouracilo, 5-amino-1,3-dimetil-6-beta-hidroxiethylaminouracilo, 5-amino-1,3-dimetil-6-bencilaminouracilo, 5-amino-1,3-dimetil-6-fenilaminouracilo, 5-amino-1,3-dimetil-6-dimetilaminouracilo. Dichos compuestos se describen en el documento DE-A-25 33 629.

50

Como aminoindoleninas, se pueden citar los compuestos 2-metil-5-aminoindolenina, 1-beta-hidroxiethyl-2-metil-5-amino-indolenina. Dichos compuestos se describen en el documento FR-A-1 602 547.

55 Como hidrazonas, se pueden citar los compuestos N-metilpiridona-4-hidrazona, N-metiltiazolonahidrazona, N-metiltiazolona-2-hidrazona, N,N-dimetilbencimidazolona-hidrazona, N-metilpiridona-2-hidrazona, N-metilbenzotiazolona-2-hidrazona, 1,2-dimetilindazolona-3-hidrazona, 1,2,6-trimetil-piridona-4-hidrazona, 1-metilquinolona-2-hidrazona, 1,2,6-trimetil-3-nitropiridona-4-hidrazona, 1,2,6-trimetil-3-amino-piridona-4-hidrazona, N-metilciclohexenotiazolonahidrazona, 1,2,5-trimetilpirazolona-3-hidrazona, 1,2-dimetilindazolona-3-hidrazona, 1,2-dimetil-5-cloroindazolona-3-hidrazona, 1-metil-2-etil-5-nitroindazolona-3-hidrazona, N-metilquinolona-4-hidrazona, N-metilbenzotiazolona-2-omega-bencenosulfonilhidrazona. Dichos compuestos se describen en el documento FR-A-1

60

602 547.

Como derivados de julolidina o de lilolidina, se pueden citar los compuestos 9-aminojulolidina, 9-amino-8-metiljulolidina, 9-amino-8,10-dimetiljulolidina, 8-aminolilolidina. Dichos compuestos se describen en el documento 5 DE-A-2441597.

Preferiblemente, las bases de oxidación heterocíclicas útiles para la presente invención se seleccionan entre las piridinas, pirimidinas, pirazoles y pirazolopirimidinas.

10 Todavía más preferiblemente, se seleccionan entre las 4,5-diaminopirazoles.

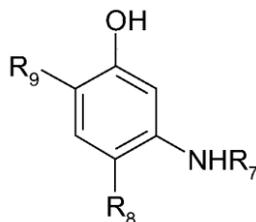
De forma particularmente preferida, las bases de oxidación bencénicas o heterocíclicas usadas en las composiciones según la invención se seleccionan entre las para-fenilendiaminas catiónicas o no, para-aminofenoles catiónicos o no, derivados pirazólicos, así como sus sales de adición.

15

Todavía más preferiblemente, las bases de oxidación usadas en las composiciones según la invención se seleccionan entre los derivados pirazólicos y sus sales de adición.

20 Como agentes de acoplamiento bencénicos que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden citar los meta-aminofenoles, meta-fenilendiaminas, meta-difenoles, así como sus sales de adición.

Los meta-aminofenoles, que se pueden usar como agentes de acoplamiento bencénicos, en las composiciones de tinción según la invención, se seleccionan, preferiblemente, entre los compuestos de la siguiente fórmula (V):



25

en la que:

R<sub>7</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxiálquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o polihidroxiálquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

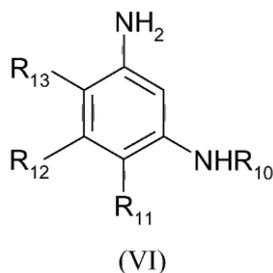
30 R<sub>8</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo o flúor;

R<sub>9</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxiálquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxiálquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxiálcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o polihidroxiálcoxilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

35 y entre sus sales de adición.

Entre los meta-aminofenoles de fórmula (V) anteriores, se pueden citar, más en particular, el meta-aminofenol, 5-amino-2-metoxifenol, 5-amino-2-(β-hidroxi-etiloxi)fenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-N-(β-hidroxi-etil)amino-2-metilfenol, 5-N-(β-hidroxi-etil)amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-amino-40 2,4-dimetoxifenol, 5-(γ-hidroxi-propilamino)-2-metilfenol, y sus sales de adición.

Las meta-fenilendiaminas, que se pueden usar como agentes de acoplamiento bencénicos, en la composición de tinción según la invención, se seleccionan, preferiblemente, entre los compuestos de la siguiente fórmula (VI):



en la que:

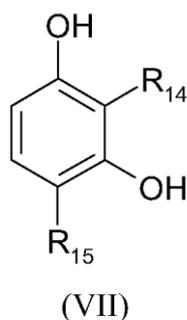
- 5 R<sub>10</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxiálquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o polihidroxiálquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxiálcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o polihidroxiálcoxilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>13</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxiálcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxiálcoxilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo 2,4-diaminofenoxialcoxilo;

10

y entre sus sales de adición.

Entre las meta-fenilendiaminas de fórmula (VI) anteriores, se pueden citar, más en particular, el 2,4-diaminobenceno, 3,5-diamino-1-etil-2-metoxibenceno, 3,5-diamino-2-metoxi-1-metilbenceno, 2,4-diamino-1-etoxibenceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, bis-(2,4-diaminofenoxi)-metano, 1-(β-aminoetiloxi)-2,4-diaminobenceno, 2-amino-1-(β-hidroxi-etiloxi)-4-metilaminobenceno, 2,4-diamino-1-etoxi-5-metilbenceno, 2,4-diamino-5-(β-hidroxi-etiloxi)-1-metilbenceno, 2,4-diamino-1-(β,γ-dihidroxi-propiloxi)benceno, 2,4-diamino-1-(β-hidroxi-etiloxi)benceno, 2-amino-4-N-(β-hidroxi-etil)amino-1-metoxibenceno, y sus sales de adición.

- 20 Los meta-difenoles, que se pueden usar como agentes de acoplamiento bencénicos, en las composiciones de tinción según la invención, se seleccionan, preferiblemente, entre los compuestos de la siguiente fórmula (VII):



25 en la que:

R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo o flúor;

30 y entre sus sales de adición.

Entre los meta-difenoles de fórmula (VII) anteriores, se pueden citar, más en particular, el 1,3-dihidroxi-benceno, 2-metil-1,3-dihidroxi-benceno, 4-cloro-1,3-dihidroxi-benceno, 2-cloro-1,3-dihidroxi-benceno, y sus sales de adición.

- 35 Como agentes de acoplamiento heterocíclicos que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden citar los agentes de acoplamiento heterocíclicos azoles, agentes de acoplamiento piridínicos, tiofenos, indolinas, indoles, benzofuranos, 8-amino-6-metoxiquinoleínas, 4-hidroxiquinolonas, benzodioxoles, hidroxibenzamidas, sesamol y sus derivados, benzomorfolinas, así como sus sales de adición.

Los agentes de acoplamiento heterocíclicos azoles usados en las composiciones según la invención se pueden seleccionar en particular, entre los carbazoles, hidroxindazoles, benzoxazoles, pirazoloazoles y pirazolotriazoles, pirroloazoles, imidazoloazoles, tiazoloazoles, pirrolooxazoles, hidroxipirazolopirimidinas, isoxazonas, indazonas y bencimidazoles.

5

Como carbazoles usados en las composiciones de la invención, se pueden citar el 1,3,6,8-tetraaminocarbazol, 1,3,6,8-tetraamino-9-n-propilcarbazol, 1,3,6,8-tetraamino-9-β-hidroxi-etilcarbazol, 1,3,6,8-tetraamino-9-(2'-N,N-dimetilaminoetil)-carbazol, y sus sales de adición. Estos compuestos se describen en la solicitud DE-A-27 15 680.

10 Se pueden citar también, como carbazoles, el 3-aminocarbazol descrito en la solicitud DE-A-27 7 496.

Como hidroxindazoles usados de forma preferida en las composiciones según la invención, se pueden citar los siguientes monohidroxindazoles: 4-hidroxindazol, 5-hidroxindazol, 6-hidroxindazol, 7-hidroxindazol, 7-hidroxi-1-metilindazol, 4-hidroxi-6-metilindazol, 7-hidroxi-6-metilindazol, 7-hidroxi-4,6-dimetilindazol, 6-hidroxi-7-bromoindazol, 15 6-hidroxi-7-cloroindazole y 6-hidroxi-5,7-dicloroindazol. Estos hidroxindazoles se describen en la solicitud de patente DE-A-26 23 564.

Como benzoxazoles usados en las composiciones según la invención, se pueden citar los siguientes diaminobenzoxazoles: 5,7-diaminobenzoxazol, 5,7-diamino-2-metilbenzoxazol, 5,7-diamino-2-etilbenzoxazol, 5,7-diamino-2-butylbenzoxazol, 5-dimetilamino-7-aminobenzoxazol, 5-amino-7-dietilamino-benzoxazol y 4,6-diaminobenzoxazol. Estos benzoxazoles se describen en la solicitud de patente DE-A-27 19 424.

Como pirazoloazoles usados en las composiciones según la invención, se pueden citar los pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazoles, pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazoles, pirazolotetrazoles, pirazolo[1,5-a]imidazoles, pirazolo[1,5-e]pirazoles y 25 pirazolo[1,5-e]-1,2,3-triazoles.

De forma preferida, los pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazoles se seleccionan entre 2-metilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2-etilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2-isopropilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2-fenilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-metil-2-etilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-metil-2-isopropilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-metil-2-fenilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-2-metilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-2-etilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-2-isopropilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-2-fenilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-fenil-2-metilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-fenil-2-etilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-fenil-2-isopropilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-fenil-2-fenil-pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-amino-2-metilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-amino-2-etilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-amino-2-isopropilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-amino-2-fenilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-2-metilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-2-etilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-2-isopropilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-2-fenil-pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etoxi-2-metilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etoxi-2-etilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etoxi-2-isopropilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etoxi-2-fenilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-metil-2-(2'-aminoetil)-pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-2-(2'-aminoetil)pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-fenil-2-(2'-aminoetil)pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-2-(2'-aminoetil)pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2-(2'-aminoetil)pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2-(2'-hidroxietil)pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-metil-2-(2'-hidroxietil)pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-2-(2'-hidroxietil)-pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-2-(2'-hidroxietil)pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 6-fenil-2-(2'-hidroxietil)pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 7-cloro-2,6-dimetilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 7-bromo-2,6-dimetilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, y sus sales de adición.

45 De forma preferida, los pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazoles se seleccionan entre 3-metilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 3-metilsulfinil-6-fenilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 3-etil-pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 3-isopropilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 3-fenilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 3-(2'-aminoetil)-pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 3-(2'-hidroxietil)pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-metil-3-etilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 3,6-dimetilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-metil-3-isopropilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-metil-3-fenilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-metil-3-(2'-aminoetil)pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-metil-3-(2'-hidroxietil)pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-metil-3-metil-tiopirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-fenil-3-metilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-fenil-3-etilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-isopropil-3-etilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-fenil-3-isopropilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-fenil-3-fenilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-fenil-3-(2'-aminoetil)pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-fenil-3-(2'-hidroxietil)pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-fenil-3-metil-tiopirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-3-metilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-3-etilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-3-isopropilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-3-fenilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-3-(2'-aminoetil)pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-etiltio-3-(2'-hidroxietil)pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-trifluorometil-3-metil-tiopirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-trifluorometilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-3-metilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-3-etilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-3-isopropilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-3-fenilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-3-(2'-aminoetil)pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-carboxi-3-(2'-hidroxietil)pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 7-cloro-3,6-dimetilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 7-metoxicarbonil-3,6-dimetilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, y sus sales de adición.

60

De forma preferida, los pirazolotetrazoles se seleccionan entre pirazolo[5,1-e]tetrazol, 6-metilpirazolo[5,1-e]tetrazol, 6-fenilpirazolo[5,1-e]tetrazol, 6-carboxipirazolo[5,1-e]tetrazol, 7-cloro-6-metilpirazolo[5,1-e]tetrazol, y sus sales de adición.

5

De forma preferida, los pirazolo[1,5-a]imidazoles se seleccionan entre pirazolo[1,5-a]imidazol, 2-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 2-fenilpirazolo[1,5-a]imidazol, pirazolo[1,5-a]bencimidazol, 6-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-metil-2-fenilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-metilpirazolo[1,5-a]bencimidazol, 6-fenilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-fenil-2-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 2,6-difenilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-fenilpirazolo[1,5-a]bencimidazol, 6-carboxipirazolo[1,5-a]imidazol, 6-carboxi-2-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-carboxi-2-fenilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-carboxipirazolo[1,5-a]bencimidazol, 6-etoxipirazolo-[1,5-a]imidazol, 6-etoxi-2-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-etoxi-2-fenilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-trifluorometilpirazolo-[1,5-a]bencimidazol, 6-aminopirazolo[1,5-a]imidazol, 6-amino-2-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-amino-2-fenilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-aminopirazolo[1,5-a]bencimidazol, 6-etiltiopirazolo-[1,5-a]imidazol, 6-etiltio-2-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 6-etiltio-2-fenilpirazolo[1,5-a]imidazol, 7-cloro-6-metilpirazolo[1,5-a]imidazol, 7-cloro-6-metilpirazolo[1,5-a]bencimidazol, y sus sales de adición.

De forma preferida, los pirazolo[5,1-e]pirazoles se seleccionan entre 8-amino-4-metilpirazolo[5,1-e]pirazol, 8-amino-5-cloro-4-metilpirazolo[5,1-e]pirazol, y sus sales de adición.

20

De forma preferida, los pirazolo[5,1-e]-1,2,3-triazoles se seleccionan entre 5-metilpirazolo[5,1-e]-1,2,3-triazol, 5-metil-6-cloropirazolo[5,1-e]-1,2,3-triazol, 5-fenilpirazolo[5,1-e]-1,2,3-triazol, y sus sales de adición.

Estos pirazoloazoles se describen en la solicitud de patente WO 97/35551.

25

Como pirroloazoles usados en las composiciones según la invención, se pueden citar los pirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazoles, pirrolo[2,1-c]-1,2,4-triazoles, pirrolo[1,2-c]imidazoles, pirrolo-[1,2-e]tetrazoles, pirrolo[1,2-a]pirroles, pirrolo[1,2-a]imidazoles, pirrolo[1,2-c]-1,2,3-triazoles, y sus sales de adición.

De forma preferida, los pirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazoles se seleccionan entre 3,4-diciano-8-metilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 3,4-diciano-8-fenilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 3,4-diciano-8-terc-butilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 5-cloro-3,4-diciano-8-metilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazole así como 5-ciano-4-etoxicarbonil-8-metilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 5-ciano-4-carboxi-8-metilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 4,5-diciano-8-metilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 5-ciano-8-metil-4-fenilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 4,8-dimetilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 4,5-di(etoxicarbonil)-8-metilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 3-cloro-5-ciano-4-etoxicarbonil-8-metilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 5-ciano-4-etoxicarbonil-8-fenilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 5-ciano-4-carboxi-8-fenilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 4,5-diciano-8-fenilpirrolo-[1,2-b]-1,2,4-triazol, 4,5-di(etoxicarbonil)-8-fenilpirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 3-cloro-5-ciano-4-etoxicarbonil-8-fenilpirrolo-[1,2-b]-1,2,4-triazol, 4-ciano-5-carboxi-8-(2-nitro-5-hidroxifenil)-pirrolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, y sus sales de adición.

De forma preferida, los pirrolo[2,1-c]-1,2,4-triazoles se seleccionan entre 5,6-diciano-3-metilpirrolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 7-cloro-5,6-diciano-3-metilpirrolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, así como 6,7-diciano-3-metilpirrolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 5-cloro-6,7-diciano-3-metilpirrolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 6,7-di(etoxicarbonil)-3-metilpirrolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 7-ciano-3-metil-6-fenil-pirrolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 7-ciano-3-metil-6-terc-butilpirrolo-[2,1-c]-1,2,4-triazol, y sus sales de adición.

De forma preferida, los pirrolo[1,2-c]imidazoles se seleccionan entre 6,8-diciano-5-etoxicarbonilpirrolo[1,2-c]imidazol, 4-cloro-6,8-diciano-5-etoxicarbonilpirrolo[1,2-c]imidazol, y sus sales de adición.

De forma preferida, los pirrolo[1,2-e]tetrazoles se seleccionan entre 6,7-dicianopirrolo[1,2-e]tetrazol, 6-ciano-7-etoxicarbonilpirrolo[1,2-e]tetrazol, 5-cloro-6,7-dicianopirrolo-[1,2-e]tetrazol, y sus sales de adición.

50

De forma preferida, los pirrolo[1,2-a]imidazoles se seleccionan entre 2,3,7-triciano-6-metilpirrolo[1,2-a]imidazol, 2,3,7-triciano-6-trifluorometilpirrolo[1,2-a]imidazol, 2,3,7-triciano-6-tercbutylpirrolo[1,2-a]imidazol, 2,3,7-triciano-6-fenilpirrolo-[1,2-a]imidazol, 2,3,7-triciano-6-etoxicarbonilpirrolo[1,2-a]imidazol, 5-cloro-2,3,7-triciano-6-terc-butilpirrolo[1,2-a]imidazol, 5-cloro-2,3,7-triciano-6-fenilpirrolo[1,2-a]imidazol, 7-ciano-6-etoxicarbonilpirrolo[1,2-a]bencimidazol, 7-ciano-6-fenilpirrolo-[1,2-a]bencimidazol, 7-amido-6-etoxicarbonilpirrolo[1,2-a]bencimidazol, y sus sales de adición.

55

De forma preferida, los pirrolo[1,2-c]-1,2,3-triazoles se seleccionan entre 5,6,8-tricianopirrolo[1,2-c]-1,2,3-triazol, 5,8-diciano-6-etoxicarbonilpirrolo[1,2-c]-1,2,3-triazol, 4-cloro-5,8-diciano-6-etoxicarbonilpirrolo[1,2-c]-1,2,3-triazol, y sus sales de adición.

60

Estos pirroloazoles se describen en la solicitud de patente WO 97/35554.

Como imidazoloazoles usados en las composiciones según la invención, se pueden citar los imidazolo[3,2-a]-imidazoles, imidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazoles y los imidazolo[2,1-c]-1,2,4-triazoles, y sus sales de adición.

De forma preferida, los imidazolo[3,2-a]imidazoles se seleccionan entre 7,8-diciano-imidazolo[3,2-a]imidazol, 7,8-diciano-4-metilimidazolo[3,2-a]imidazol, 7,8-diciano-4-etilimidazolo[3,2-a]imidazol, 7,8-diciano-4-isopropilimidazolo[3,2-a]imidazol, 7,8-diciano-4-fenilimidazolo[3,2-a]imidazol, 5-cloro-7,8-diciano-4-metilimidazolo[3,2-a]imidazol, 7,8-diciano-4-trifluorometilimidazolo[3,2-a]imidazol, y sus sales de adición.

De forma preferida, los imidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazoles se seleccionan entre imidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 6-metilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 6-isopropilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 6-fenilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 2,6-dimetilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 6-isopropil-2-metilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 2-metil-6-fenilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 6-metil-2-fenilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 6-isopropil-2-fenilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 7-cloro-2,6-dimetilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 7-cloro-2-fenil-6-tertbutylimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, 6-trifluorometilimidazolo[1,2-b]-1,2,4-triazol, y sus sales de adición.

De forma preferida, los imidazolo[2,1-c]-1,2,4-triazoles se seleccionan entre imidazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 5-metilimidazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 5,8-dimetilimidazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 5-metil-8-fenilimidazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 8-fenilimidazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, 6-cloro-5,8-dimetilimidazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol, y sus sales de adición.

Estos imidazoloazoles se describen en la solicitud de patente WO 97/35552.

25 Los tiazoloazoles se describen la solicitud de patente FR-A-27 52 524.

Como pirrolooxazoles usados en las composiciones según la invención, se pueden citar los compuestos descritos, de forma general, en la solicitud de patente FR-A-27 52 522, y sus sales de adición.

30 Como hidroxipirazolopirimidinas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar las hidroxipirazolo-[1,5-a]pirimidinas y, más en particular, las 2-hidroxi-5-metil-7-etilpirazolo[1,5-a]pirimidina, 2-hidroxi-5,6,7-trimetilpirazolo-[1,5-a]pirimidina, 2-hidroxi-5,7-dimetil-6-etilpirazolo[1,5-a]pirimidina, 2-hidroxi-7-metilpirazolo[1,5-a]pirimidina, 2-hidroxi-5-metil-7-carboxipirazolo[1,5-a]pirimidina, 2,7-dihidroxi-5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina y sus sales de adición. Estas hidroxipirazolopirimidinas se describen en la solicitud de patente DE-A-40 29 324.

Como isoxazolonas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar las 4-carboxi- $\beta,\gamma$ -benzoisoxazolona, 1-acetil-4-carboxi- $\beta,\gamma$ -benzoisoxazolona, 6-carboxi- $\beta,\gamma$ -benzoisoxazolona, 1-acetil-6-carboxi- $\beta,\gamma$ -benzoisoxazolona,  $\beta,\gamma$ -benzoisoxazolona, 1-acetil- $\beta,\gamma$ -benzoisoxazolona, 4-metil- $\beta,\gamma$ -benzoisoxazolona, 1-acetil-4-( $\beta$ -hidroxietilamino)carbonil- $\beta,\gamma$ -benzoisoxazolona, 3-fenil-isoxazol-5-ona, 2-acetil-3-fenilisoxazol-5-ona, 3,4-difenilisoxazol-5-ona, 3-metilisoxazol-5-ona, 3,4-tetrametilenisoxazol-5-ona, y sus sales de adición.

Estas isoxazolonas se describen en la solicitud de patente FR-A-20 40 260.

45 Como indazolonas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar la indazolona, 5-cloroindazolona, 6-cloroindazolona, 1-etilindazolona, 5-dimetilaminoindazolona, 1-metilindazolona, 1-isopropilindazolona, 1-butilindazolona, 3-cloroindazolona, 4-cloroindazolona, 5-metilindazolona, 6-metilindazolona, 5-etilindazolona, 6-propilindazolona, 5-butilindazolona, 1,5-dimetilindazolona, 1,6-dimetilindazolona, 1-metil-5-cloroindazolona, 1-metil-6-cloroindazolona, 1-etil-5-cloroindazolona, 1-etil-6-bromo-indazolona, 5-aminoindazolona, 6-dimetilaminoindazolona, 5-dietilaminoindazolona, 1-metil-5-dimetilaminoindazolona 5-dibutilaminoindazolona, 1-etil-5-dipropilaminoindazolona, y sus sales de adición.

Estas indazolonas se describen en la solicitud de patente DE-A-26 32 390.

55 Como bencimidazoles usados en las composiciones según la invención, se pueden citar el 4,7-dihidroxibencimidazol, 4,7-dihidroxi-1-metilbencimidazol, 4,7-dihidroxi-2-metilbencimidazol, 4,7-dihidroxi-1-etilbencimidazol, 4,7-dihidroxi-1-propilbencimidazol, 4,7-dihidroxi-1-butilbencimidazol, 4,7-dihidroxi-2-etilbencimidazol, 4,7-dihidroxi-2-butilbencimidazol, 4,7-dihidroxi-1,2-dimetilbencimidazol, 4,7-dimetoxibencimidazol, 4,7-dimetoxi-1-metilbencimidazol, 4,7-dimetoxi-1-etilbencimidazol, 4,7-dimetoxi-2-metilbencimidazol, 4,7-dimetoxi-2-etilbencimidazol, 5,6-dihidroxibencimidazol, 5,6-dihidroxi-1-metilbencimidazol, 5,6-dihidroxi-1-etilbencimidazol, 5,6-

dihidroxi-1-butilbencimidazol, 5,6-dihidroxi-2-metilbencimidazol, 5,6-dihidroxi-2-butilbencimidazol, 5,6-dihidroxi-2-fenilbencimidazol, 5,6-dimetoxibencimidazol, 5,6-dimetoxi-1-metilbencimidazol, 5,6 dimetoxi-1-etilbencimidazol, 5,6-dimetoxi-1-propilbencimidazol, 5,6-dimetoxi-2-metilbencimidazol, 5,6-dimetoxi-2-butilbencimidazol, 5,6-dimetoxi-2-fenilbencimidazol, 5,6-dimetoxi-1,2-dimetilbencimidazol, 4-hidroxi-7-metoxibencimidazol, 5-hidroxi-6-metoxibencimidazol, 4-hidroxi-7-metoxi-1-metilbencimidazol, 5-hidroxi-6-metoxi-1,2-dimetilbencimidazole. Estos bencimidazoles se describen en la solicitud de patente DE-A-28 12 678.

Como bencimidazoles usados en las composiciones según la invención, se pueden citar también los  $\omega$ -cianoacetilbencimidazoles, descritos de forma general en la solicitud DE-A-24 46 632, y en particular el 5-amino-1-metil-2-( $\omega$ -cianoacetil)bencimidazol, así como sus sales de adición.

Como agentes de acoplamiento piridínicos usados en las composiciones según la invención, se pueden citar la 2-amino-3-hidroxipiridina, 2,3-diaminopiridinas, 3-amino-5-hidroxipiridinas, y sus sales de adición.

15 Como 2,3-diaminopiridinas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar la 6-metoxi-3-amino-2-fenil-aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(4'-hidroxifenil)piridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-metoxifenil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-hidroxifenil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-dietilaminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-dimetilaminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(metil,2'-hidroxietil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(n-butyl,2'-hidroxietil)piridina, 6-metoxi-3-amino-2-bis-(2'-hidroxietil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2',3'-dihidroxipropil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(1',1'-dimetil-2'-hidroxietil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(1'-hidroximetil-2'-hidroxietil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(1'-metil-2'-hidroxietil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(3'-dimetilaminopropil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-bis-(metoxietil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-bis-(2'-propenil)-aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-pirrolidinilpiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(3'-acetamidopirrolidinil)piridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2',5'-dimetilpirrolidinil)piridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-dimetilaminoetil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-morfolinopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-metilpirrolidinil)piridina, 6-metoxi-3-amino-2-piperazinilpiridina, 6-metoxi-3-amino-2-piridinilpiridina, 6-metoxi-3-amino-2-pirrolidinilpiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-metilpiridinil)piridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-hidroxietilpiridinil)piridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-pirrolidiniletil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(3'-imidazolin-ilpropil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(3'(3"-metil-imidazolio)propil)aminopiridina, 6-(2'-trifluoroetoxi)-5-trifluorometil-2,3-diaminopiridina, 6-fenoxi-5-trifluorometil-2,3-diaminopiridina, 6-metoxi-2,3-diaminopiridina, y sus sales de adición.

Preferiblemente, entre estos últimos compuestos, el agente de acoplamiento piridínico se selecciona entre los compuestos 6-metoxi-3-amino-2-hidroxietilaminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2',3'-dihidroxipropil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(1'-metil-2'-hidroxietil)aminopiridina, 6-metoxi-3-amino-2-pirrolidinilpiridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-metilpirrolidinil)piridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-metilpiridinil)piridina, 6-metoxi-3-amino-2-(2'-hidroxietilpiridinil)piridina, la 6-metoxi-2,3-diaminopiridina, y sus sales de adición.

Estos agentes de acoplamiento se pueden preparar según los métodos conocidos y descritos en la bibliografía. A modo de ejemplos se puede hacer referencia a la solicitud de patente DE-A-32 33 540.

Como 3-amino-5-hidroxipiridinas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar la 3-amino-5-hidroxi-2,6-dimetoxipiridina, 3-amino-5-hidroxi-2,6-di-(2'-hidroxietiloxi)-piridina, y sus sales de adición. Estas 3-amino-5-hidroxipiridinas se describen en la solicitud de patente DE-A-34 42 128.

45 Como agentes de acoplamiento piridínicos, se usará, preferiblemente, la 2-amino-3-hidroxipiridina y sus sales de adición.

Como tiofenos usados en las composiciones según la invención, se pueden citar los  $\omega$ -cianoacetiltiofenos, descritos de forma general en la solicitud DE-A-24 46 632, y en particular el 5-amino-2-( $\omega$ -cianoacetil)tiofeno, así como sus sales de adición.

Como indolinas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar las 5-aminoindolinas, 6-aminoindolinas, 7-aminoindolinas, 4-hidroxiindolina, 5-hidroxiindolina, 6-hidroxiindolina, 5,6-dihidroxiindolina, les 5,6-diaminoindolina et 5,7-diaminoindolina, 5-amino-6-nitroindolina, 5-bromo-7-nitroindolina, 6-nitroindolina, y sus sales de adición, y en particular, los hidroclouros. Estas indolinas se describen en la patente US 4.013.404.

Entre las 5,7-diaminoindolinas, se pueden citar: la 5,7-diamino-1-metilindolina, 5,7-diamino-2-metilindolina, 5,7-diamino-3-metilindolina, 5,7-diamino-2,2-dimetilindolina, 5,7-diamino-2,3-dimetilindolina, 5,7-diamino-2-metil-3-etilindolina, 5,7-diamino-1-etil-2-metil-2-etilindolina, 5,7-diamino-6-metilindolina, 5,7-diamino-1,6-dimetilindolina, 5-dimetilamino-7-amino-1-butilindolina, 5-dietilamino-7-amino-2,2-dipropilindolina, 5-amino-7-dimetilamino-2-metil-3-

butilindolina, 5-amino-7-dibutilamino-3,3-dietilaminoindolina, 5,7-bis-dimetilaminoindolina, y sus sales de adición. Estas indolinas se describen en la solicitud de patente DE-A-27 16 671.

Se pueden citar también las siguientes indolinas y sus sales: 6-aminoindolina, 6-hidroxiindolina, 1-etil-6-aminoindolina, 1-N-etil-4-hidroxiindolina. Estas indolinas se describen en la solicitud de patente DE-A-19 16 139.

Entre las 5,6-dihidroxiindolinas, se pueden citar: 5,6-dihidroxiindolina, N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina y 2-carboxi-5,6-dihidroxiindolina, y sus sales de adición. Estas indolinas se describen en la solicitud de patente WO 01/93818.

10

Como indoles usados en las composiciones según la invención, se pueden citar el 6-hidroxiindol y sus derivados, 5,6-dihidroxiindol y sus derivados, 4-hidroxiindol y sus derivados, así como sus sales de adición. Preferiblemente el agente de acoplamiento indólico es el 6-hidroxiindol.

15 Como benzofuranos usados en las composiciones según la invención, se pueden citar los hidroxibenzofuranos, diaminobenzofuranos y  $\omega$ -cianoacetilbenzofuranos, y sus sales de adición.

De forma preferida, los hidroxibenzofuranos usados son el 2-metil-6-hidroxibenzofurano, 3-metil-6-hidroxibenzofurano, 2,4-dimetil-6-hidroxibenzofurano, 3-n-propil-6-hidroxibenzofurano, 2-etil-5-hidroxibenzofurano, 2-metil-5-hidroxibenzofurano, 3-metil-5-hidroxibenzofurano, 3-isobutil-5-hidroxibenzofurano, 3-etil-5-hidroxibenzofurano, 2,6-dimetil-5-hidroxibenzofurano, 3,6-dimetil-5-hidroxibenzofurano, 6,7-dimetil-5-hidroxibenzofurano, 3-n-propil-5-hidroxibenzofurano, 3-metil-4-n-propil-5-hidroxibenzofurano, 2-hexil-5-hidroxibenzofurano, 2-n-propil-5-hidroxibenzofurano, 4-terc-butil-5-hidroxibenzofurano, 6-terc-butil-5-hidroxibenzofurano, 4-metil-5-hidroxibenzofurano, 3-metil-5-n-propil-4-hidroxibenzofurano, 2-etil-4-hidroxibenzofurano, 2-metil-6-pentil-4-hidroxibenzofurano, 6-pentil-4-hidroxibenzofurano, 3,5-dimetil-4-hidroxibenzofurano, 3,7-dimetil-4-hidroxibenzofurano, 2,6-di-terc-butil-4-hidroxibenzofurano, 2-metil-4-hidroxibenzofurano, 3-metil-4-hidroxibenzofurano, 2-metil-7-etil-4-hidroxibenzofurano, 2,7-dimetil-4-hidroxibenzofurano, 2-isopropil-4-hidroxibenzofurano, 3-etil-4-hidroxibenzofurano, 3-metil-7-terc-butil-4-hidroxibenzofurano, 3-metil-5-terc-butil-4-hidroxibenzofurano, 2,6-dimetil-4-hidroxibenzofurano, 3-isopropil-4-hidroxibenzofurano, 3-n-propil-4-hidroxibenzofurano, 3-metil-7-n-propil-4-hidroxibenzofurano, 3-metil-6-n-propil-7-hidroxibenzofurano, 3-metil-7-hidroxibenzofurano, 2-etil-4-metil-7-hidroxibenzofurano, 2-etil-5-metil-7-hidroxibenzofurano, y sus sales de adición. Estos hidroxibenzofuranos se describen en la solicitud de patente EP-A-0 506 549.

35 De forma preferida, los diaminobenzofuranos usados son el 5,7-diaminobenzofurano, 5,7-diamino-2-metilbenzofurano, 5,7-diamino-2-etilbenzofurano, 5-dimetilamino-7-aminobenzofurano, 4,6-diaminobenzofurano, y sus sales de adición. Estos diaminobenzofuranos se describen en la solicitud de patente DE-A-27 19 424.

De forma preferida, los  $\omega$ -cianoacetilbenzofuranos usados son los  $\omega$ -cianoacetilbenzofuranos descritos de forma general en la solicitud DE-A-24 46 632, y en particular el 5-amino-2-( $\omega$ -cianoacetil)benzofurano, así como sus sales de adición.

Como 8-amino-6-metoxiquinoleínas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar la 8-amino-6-metoxiquinoleína, 8-amino-5-bromo-6-metoxiquinoleína, 8-amino-5-cloro-6-metoxiquinoleína, 8-amino-5,7-dibromo-6-metoxiquinoleína, 8-amino-5-metil-6-metoxiquinoleína, 8-amino-5,7-dimetil-6-metoxiquinoleína, 8-amino-5-etil-6-metoxiquinoleína, 8-amino-5-butil-6-metoxiquinoleína, 8-amino-5-fenil-6-metoxiquinoleína, 8-amino-2-fenil-6-metoxiquinoleína, 8-amino-2-benciloxi-6-metoxiquinoleína, 8-amino-4-dimetilamino-6-metoxiquinoleína, 8,4-diamino-6-metoxiquinoleína, 8-amino-4-cloro-6-metoxiquinoleína, y sus sales de adición. Estas 8-amino-6-metoxiquinoleínas se describen en la solicitud de patente DE-A-26 26 141.

50

Como 4-hidroxiquinolonas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar la 7-dimetilamino-4-hidroxi-2-quinolona, 6-metil-4-hidroxi-2-quinolona, 6-dimetilamino-4-hidroxi-2-quinolona, 6-metoxi-4-hidroxi-2-quinolona, 8-cloro-4-hidroxi-2-quinolona, 1-metil-7-dimetilamino-4-hidroxi-2-quinolona, 1-metil-4-hidroxi-2-quinolona, 1-metil-8-cloro-4-hidroxi-2-quinolona, 1,6-dimetil-4-hidroxi-2-quinolona, 1-metil-6-dimetilamino-4-hidroxi-2-quinolona, 6-(2-hidroxi-etil)-4-hidroxi-2-quinolona, 1-isopropil-4-hidroxi-2-quinolona, 1-metil-7-isopropil-4-hidroxi-2-quinolona, 1-n-butil-8-bromo-4-hidroxi-2-quinolona, y sus sales de adición. Estas 4-hidroxiquinolonas se describen en la solicitud de patente DE-A-23 34 738.

Como benzodioxoles usados en las composiciones según la invención, se pueden citar los compuestos descritos, de forma general, en las solicitudes de patente DE-A-197 18 534 y DE-A-28 13 076.

60

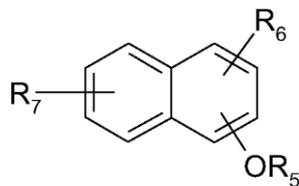
De forma preferida, los benzodioxoles usados son el 5-amino-1,3-benzodioxol, 5-hidroxi-1,3-benzodioxol, 5-amino-2-metil-1,3-benzodioxol, 5-hidroxi-2,2-dimetil-1,3-benzodioxol, 5-hidroxi-2-etil-1,3-benzodioxol, 5-hidroxi-2-butil-1,3-benzodioxol, 5-hidroxi-2-fenil-1,3-benzodioxol, 5,6-dihidroxi-1,3-benzodioxol, 4,7-dihidroxi-1,3-benzodioxol, 4,7-diamino-2-metil-1,3-benzodioxol, 5,6-diamino-2,2-difenil-1,3-benzodioxol, 4,5,7-triamino-1,3-benzodioxol, 5-hidroxi-7-metil-2,2-dietil-1,3-benzodioxol, y sus sales de adición con un ácido, descritos en la solicitud de patente DE-A-28 13 076.

Como hidroxibenzamidas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar las 2,4-dihidroxibenzamidas y en particular la N-fenil-2,4-dihidroxibenzamida, N-(2'-metoxifenil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(3'-metoxifenil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(4'-metoxifenil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(4'-carboxifenil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(2'-piridil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(3'-piridil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(2',5'-dimetoxifenil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(3',5'-dimetoxifenil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(2'-metoxi-5'-aminofenil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(4'-(N,N-dimetilamino)fenil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-(4'-hidroxifenil)-2,4-dihidroxibenzamida, N-metil-2,4-dihidroxibenzamida, N-bencil-2,4-dihidroxibenzamida, 2,4-dihidroxibenzamida no sustituida, y sus sales de adición. Estas hidroxibenzamidas se describen en la solicitud de patente DE-A-38 22 449.

Como derivados de sesamol usados en las composiciones según la invención, se pueden citar además del sesamol, el 1-N-β-hidroxi-etilamino-3,4-metilendioxi-benceno.

Como benzomorfolinas usadas en las composiciones según la invención, se pueden citar la 6-hidroxibenzomorfolina y la 6-aminobenzomorfolina, y sus sales de adición.

Como agente(s) de acoplamiento naftalénico(s) que se puede(n) usar en las composiciones según la invención, se pueden citar el alfa-naftol, los naftalenos sustituidos de la siguiente fórmula (VIII), y sus sales de adición:



(VIII)

en la que:

R<sub>5</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo -CO-R en el que R representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 R<sub>6</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo -SO<sub>3</sub>H;  
 R<sub>7</sub> representa un átomo de hidrógeno, o un grupo hidroxilo;  
 entendiéndose que al menos uno de los grupos R<sub>5</sub> a R<sub>7</sub> es distinto de un átomo de hidrógeno.

Entre los agentes de acoplamiento naftalénicos que se pueden usar de forma preferida en las composiciones de tinción según la invención, se pueden citar en concreto:

- alfa-naftol,
- 40 - 1,7-dihidroxi-naftaleno,
- 2,7-dihidroxi-naftaleno,
- 2,5-dihidroxi-naftaleno,
- 2,3-dihidroxi-naftaleno,
- 1-acetoxi-2-metilnaftaleno,
- 45 - 1-hidroxi-2-metilnaftaleno,
- ácido 1-hidroxi-4-naftalenosulfónico,

y sus sales de adición.

De forma particularmente preferida, los agentes de acoplamiento de oxidación usados en las composiciones según la invención se seleccionan entre meta-aminofenoles, meta-fenilendiaminas, meta-difenoles, indolinas e indoles, así

como sus sales de adición.

Preferiblemente, el (o los) colorante(s) de oxidación de la invención se selecciona(n) entre los colorantes de oxidación bencénicos o heterocíclicos.

5

Las bases de oxidación y los agentes de acoplamiento de oxidación pueden estar presentes en las composiciones de la invención en forma de sales de adición, y en particular en forma de sales de adición con un ácido.

Las sales de adición de un ácido que se pueden usar en el marco de la invención se seleccionan, en concreto, entre los hidroclouros, hidrobromuros, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, acetatos, alquilsulfatos y alquilsulfonatos.

Cuando las bases de oxidación o los agentes de acoplamiento de oxidación contienen una o varias funciones ácido carboxílico o sulfónico, también son posibles las sales de adición con una base.

15

Las sales de adición con una base que se pueden usar en el marco de las composiciones de tinción de la invención son entonces en concreto las obtenidas con sosa, potasa, amoniaco o aminas.

La concentración de colorante(s) de oxidación de las composiciones según la invención va preferiblemente de 0,005 a 15% en peso, en particular de 0,01 a 10 % en peso, y de forma más preferida de 0,5 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

20

La composición de tinción según la invención puede contener, además uno o varios colorantes directos que en concreto se pueden seleccionar entre los colorantes nitrados bencénicos, colorantes directos azoicos, colorantes directos metínicos, y sus sales de adición. Estos colorantes directos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica.

25

El medio usado en las composiciones según la presente invención es un medio acuoso o un medio que contiene agua y al menos un disolvente orgánico.

30

El (o los) disolvente(s) orgánico(s) usado(s) en las composiciones según la presente invención se puede(n) seleccionar entre los alcoholes monohidroxilados y los polioles.

Como alcoholes monohidroxilados que se pueden usar, se pueden citar los alcoholes inferiores C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como el etanol, isopropanol, terc-butanol, n-butanol y sus mezclas. Preferiblemente, el alcohol usado es el etanol.

35

Como polioles que se pueden usar, se pueden citar el propilenglicol, polietilenglicoles, éteres de polioles como el 2-butoxietanol, éter monometílico del propilenglicol, éter monoetílico y éter monometílico del dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o fenoxietanol y sus mezclas.

40

La concentración en disolvente(s) orgánico(s) en las composiciones según la presente invención está comprendida preferiblemente entre 0 y 30% en peso, de forma más preferida entre 0 y 20% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición de tinción según la invención puede contener también uno o varios adyuvantes usados de forma clásica en las composiciones para la tinción del cabello, tal como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, de ion híbrido o sus mezclas; polímeros no iónicos, anfóteros, de ion híbrido, aniónicos, catiónicos adicionales, distintos de los éteres de celulosa catiónicos según la invención, o sus mezclas; agentes de penetración; agentes secuestrantes; perfumes; tampones; agentes dispersantes; agentes acondicionadores tales como por ejemplo siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas; agentes filmógenos; ceramidas; agentes conservantes; agentes opacificantes; vitaminas; aminoácidos; oligopéptidos; péptidos, proteínas hidrolizadas o no, modificadas o no; enzimas; ácidos y alcoholes grasos, ramificados o no; ceras animales, vegetales o minerales; ácidos orgánicos hidroxilados; filtros UV; agentes antioxidantes y agentes anti-radicales libres; agentes antipelculares; agentes reguladores de la seborrea; agentes espesantes; aceites minerales, vegetales o animales; poliisobutenos y poli( $\alpha$ -olefinas); pigmentos; ácidos, bases, plastificantes, cargas minerales, perlas, escamas; agentes antiestáticos y agentes reductores.

50

55

El (o los) adyuvante(s) anterior(es) está(n) presente(s) en general en una cantidad comprendida, por cada uno de ellos, preferiblemente entre 0,01 y 40% en peso, y de forma más preferida entre 0,1 y 25% en peso, con respecto al peso de la composición.

60

Las composiciones según la presente solicitud pueden contener también, como adyuvante cosmético adicional, al menos un agente espesante llamado también "agente de ajuste de la reología".

5 El agente (o los agentes) de ajuste de la reología se puede(n) seleccionar entre los agentes espesantes minerales u orgánicos, en particular espesantes asociativos poliméricos, alcoholes grasos adicionales, distintos de los tensioactivos glicerolados según la invención, (alcohol oleico), derivados celulósicos adicionales, distintos de los éteres de celulosa catiónicos según la invención, (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa) y las gomas de origen microbiano (goma xantana, goma de escleroglucano).

10

El agente (o los agentes) de ajuste de la reología preferido(s) se selecciona(n) entre alcoholes grasos, éteres de celulosa no iónicos y gomas de origen microbiano.

La concentración de agente(s) espesante(s) está comprendida preferiblemente entre 0,01 y 20% en peso, y de forma más preferida entre 1 y 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

15

Por supuesto, el experto en la técnica cuidará la selección de este (o estos) compuesto(s) complementario(s) opcional(es) de forma que las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente a la composición de tinción de la oxidación según la invención no se alteren, o no se alteren sustancialmente, por la (o las) adición(es) contemplada(s).

20

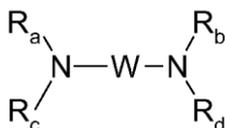
El pH de la composición de tinción según la invención va en general de aproximadamente 3 a 12, y preferiblemente aproximadamente entre 5 y 11. Se puede ajustar al valor deseado mediante el (o los) metasilicato(s) según la invención, opcionalmente asociado(s) a otro(s) agente(s) acidificante(s) o alcalinizante(s) usado(s) habitualmente en la tinción de fibras queratínicas o incluso mediante la ayuda de sistema(s) de tampones clásico(s).

25

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

30

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



(IX)

35

en la que:

W es un resto de propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

40 R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composición de tinción según la invención se puede presentar en diversas formas, tal como en forma de cremas, geles, o cualquier otra forma adecuada para llevar a cabo una tinción de fibras queratínicas, en concreto del cabello humano.

45

El procedimiento de tinción de las fibras queratínicas de la presente invención es un procedimiento en el que se aplica sobre las fibras la composición según la presente invención, tal como se ha definido previamente, preferiblemente, en presencia de al menos un agente oxidante durante un tiempo suficiente para desarrollar el color deseado. El color se puede revelar a pH ácido, neutro o alcalino y el agente (o los agentes) oxidante(s) se puede (o pueden) añadir a la composición de la invención justo en el momento de uso o se puede (o pueden) aplicar a partir de una composición oxidante que lo(s) contiene, aplicados simultánea o secuencialmente a la composición de la invención.

50

- Según una realización particular, la composición según la presente invención es una composición lista para usar, mezclada, preferiblemente en el momento de uso, con una composición que contiene, en un medio adecuado para la tinción, al menos un agente oxidante, estando presente(s) este agente (o estos agentes) oxidante(s) en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración. A continuación la mezcla obtenida se aplica sobre las fibras queratínicas. Después de un tiempo de pausa de aproximadamente 3 a 50 minutos, preferiblemente aproximadamente de 5 a 30 minutos, las fibras queratínicas se aclaran, se lavan con champú, se aclaran de nuevo, y después se secan.
- 10 Los agentes oxidantes usados típicamente para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidadas entre las que se pueden citar las peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones tales como uricasas y oxigenasas de 4 electrones como lacasas, estando estas oxidorreductasas opcionalmente asociadas con sus cofactores habituales tales como el ácido úrico para las uricasas. El agente oxidante preferido es el peróxido de hidrógeno.

La composición oxidante también puede contener varios adyuvantes usados típicamente en las composiciones para la tinción del cabello, tales como los definidos anteriormente.

- 20 El pH de la composición oxidante que contiene el agente oxidante es tal que después de la mezcla con la composición de tinción, el pH de la composición resultante aplicada sobre las fibras queratínicas varía, preferiblemente, aproximadamente de 3 a 12, y preferiblemente, de 5 a 10. Se puede ajustar a su valor deseado mediante agente(s) acidificante(s) o alcalinizante(s) usado(s) habitualmente en la tinción de fibras queratínicas, tal(es) como el(los) definido(s) anteriormente.

- 25 La composición lista para usar que finalmente se aplica sobre las fibras queratínicas, se puede presentar en diversas formas, tales como en forma de cremas, geles o en cualquier otra forma adecuada para llevar a cabo una tinción de las fibras queratínicas, y en concreto de fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

- 30 La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimentos o "kit" de tinción que comprende al menos un primer compartimento que contiene la composición de tinción definida antes y al menos un segundo compartimento que contiene una composición oxidante. Este dispositivo puede estar equipado de un medio que permita suministrar sobre el cabello la mezcla deseada, tales como los dispositivos descritos en la solicitud de patente FR-A-2 586 913.

- 35 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, sin tener sin embargo un carácter limitante.

### EJEMPLOS

- 40 Se elaboraron las siguientes composiciones.

	Composición 1	Composición 2
1-metil-2,5-diaminobenceno	1,7 g	0,5 g
1-hidroxi-4-aminobenceno	-	0,4 g
1,3-dihidroxibenceno	1 g	0,25 g
1-hidroxi-3-aminobenceno	0,07 g	-
Dihidrocloreto de 1-beta-hidroxi-etiloxi-2,4-diaminobenceno	0,03 g	-
2-metil-1,3-dihidroxibenceno	0,5 g	0,3 g
1-metil-2-hidroxi-4-aminobenceno	-	0,25 g
1-metil-2-hidroxi-4-beta-hidroxi-etilamino benceno	-	0,05 g
6-hidroxiindol	-	0,01 g
Metasilicato de sodio	2 g	1 g

Monoetanolamina pura	5,7 g	0,7 g
Disolución acuosa de amoníaco al 20% en peso	-	4 g
Éter de celulosa catiónico (Softcat SL-60 vendido por Amerchol)	0,2 g	0,5 g
Alcoholes C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub> (Nafol 2022 EN vendido por Sasol)	3 g	3 g
Alcohol oleico	0,5 g	0,5 g
Monoetanolamida del ácido láurico	3 g	3 g
Alcohol estearílico oxietileno con 2 moles de oxietileno	5 g	5 g

Alcohol estearílico oxietilenado con 21 moles de oxietileno	3,8 g	3,8 g
Ácido oleico	3 g	3 g
Disolución acuosa al 60% en peso de cloruro de hexadimetrina (Mexomere 90 vendido por Chimex)	2 g	2 g
Disolución acuosa al 40% en peso de poliquaternio-6 (Merquat 100 vendido por Ondéo)	4 g	4 g
TiO <sub>2</sub>	0,2 g	0,2 g
Reductor, antioxidante, secuestrante, perfume	c.s.	c.s.
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g	100 g

### Protocolo de aplicación

Cada composición se diluye inmediatamente antes de su uso, con una vez y media su peso de agua oxigenada (pH 5 cercano a 3) a 9 volúmenes (es decir, 2,7% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para la composición 1 y a 20 volúmenes (es decir, 6% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para la composición 2. La mezcla así preparada es una crema de buena consistencia que se aplica fácilmente sobre el cabello gris, con 90% de cabellos blancos, en una proporción de 10 g por 1 g de cabello, durante 20 minutos. Los cabellos a continuación se aclaran fácilmente, se lavan con champú estándar y se secan.

10 La coloración capilar se evalúa de forma visual. Los resultados obtenidos sobre el cabello gris natural, con 90% del cabello blanco, después de tratamiento, son los siguientes:

	Tono
<b>Composición 1</b>	Castaño natural
<b>Composición 2</b>	Rubio oscuro caoba cobrizo

Estas coloraciones tienen buenas propiedades, en concreto en términos de selectividad y persistencia. Tienen también una buena intensidad. Las composiciones obtenidas son estables en el tiempo.

Se elaboraron igualmente las siguientes composiciones:

	Composición 3	Composición 4
1-metil-2,5-diaminobenceno	-	2 g
Hidrocloruro de 2-(4,5-diamino-1H-pirazolil)etanol	2,15 g	-
1-hidroxi-3-aminobenceno	1,1 g	0,5 g
Monohidrato de sulfato de N,N-bis(2-hidroxietil)-para-fenilendiamina	-	0,4 g
1,3-dihidroxibenceno	-	1,2 g
Dihidrocloruro de 1-beta-hidroxietiloxi-2,4-diaminobenceno	-	0,6 g
6-hidroxibenzomorfolina	-	0,15 g
Metasilicato de sodio	2 g	1 g
Monoetanolamina pura	5,7 g	5,92 g
Disolución acuosa de amoníaco al 20% en peso	-	4 g
Éter de celulosa catiónico (Softcat SL-100 vendido por Amerchol)	0,2 g	0,1 g
Alcoholes C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub> (Nafol 2022 EN vendido por Sasol)	3 g	3 g
Alcohol oleico	0,5 g	0,5 g
Monoetanolamida de ácido láurico	2 g	2 g
Alcohol estearílico oxietilenado con 2 moles de oxietileno	5 g	5 g
Alcohol estearílico oxietilenado con 21 moles de oxietileno	3,8 g	3,8 g
Ácido oleico	3 g	3 g
Disolución acuosa al 6 % en peso de cloruro de hexadimetrina (Mexomere PO vendido por Chimex)	2 g	2 g
Disolución acuosa al 40% en peso de poliquaternio-6 (Merquat 100 vendido por Ondéo)	2 g	2 g
TiO <sub>2</sub>	0,2 g	0,2 g
Hidroxipropilmetilcelulosa	0,2 g	0,1 g
Carbomer (Carbopol 980 vendido por Noveon)	-	0,3 g
Reductor, antioxidante, secuestrante, perfume	c.s.	c.s.
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g	100 g

**Protocolo de aplicación**

Cada composición se diluye inmediatamente antes de su uso, con una vez y media su peso de agua oxigenada (pH 5 cercano a 3) con 9 volúmenes para la composición 3 y 20 volúmenes para la composición 4. La mezcla así preparada es una crema de buena consistencia que se aplica fácilmente sobre el cabello gris, con 90% de canas, en una proporción de 10 g por 1 g de cabello, durante 20 minutos. Los cabellos a continuación se aclaran fácilmente, se lavan con champú estándar y se secan.

10 La coloración capilar se evalúa de forma visual. Los resultados obtenidos sobre el cabello gris natural, con 90% de canas, después de tratamiento, son los siguientes:

	<b>Tono</b>
<b>Composición 3</b>	Rojo intenso
<b>Composición 4</b>	Negro natural

Estas coloraciones tienen buenas propiedades, en concreto en términos de selectividad y persistencia. Tienen también una buena intensidad. Las composiciones obtenidas son estables en el tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Composición de tinción para fibras queratínicas, que comprende, en un medio adecuado para la tinción:

5

A) uno o varios éteres de celulosa catiónicos que comprenden de 4.000 a 10.000 restos de anhidroglucosas, estando sustituidos dichos restos de anhidroglucosas con al menos:

(i) un sustituyente de fórmula  $[R_4R_5R_6R_9N^+](X_2^-)$ , en la que:

10

$R_4$  y  $R_5$  representan, independientemente entre sí, un grupo metilo o etilo,

$R_6$  representa un grupo alquilo, lineal o ramificado,  $C_8-C_{24}$ , o aralquilo cuya parte alquilo, lineal o ramificada, es  $C_8-C_{24}$ ,

$R_9$  representa un grupo divalente que permite la unión al grupo anhidroglucosa y seleccionado entre  $-(B)_q-CH_2-$   $CHOH-CH_2-$  y  $-CH_2CH_2-$ ,

15

$q$  indica 0 o 1,

$B$  indica un grupo divalente  $-(CH_2CH_2O)_n-$ ,

$n'$  un número entero que va de 1 a 100,

$X_2^-$  representa un anión; y

20

(ii) un sustituyente de fórmula  $[R_1R_2R_3R_8N^+](X_1^-)$ , en la que:

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  representan, independientemente entre sí, un grupo metilo o etilo,

$R_8$  representa un grupo divalente que permite la unión al grupo anhidroglucosa y seleccionado entre  $-(A)_p-CH_2-$   $CHOH-CH_2-$  y  $-CH_2CH_2-$ ,

25

$p$  indica 0 o 1,

$A$  indica un grupo divalente  $-(CH_2CH_2O)_n-$ ,

$n$  un número entero que va de 1 a 100,

$X_1^-$  representa un anión;

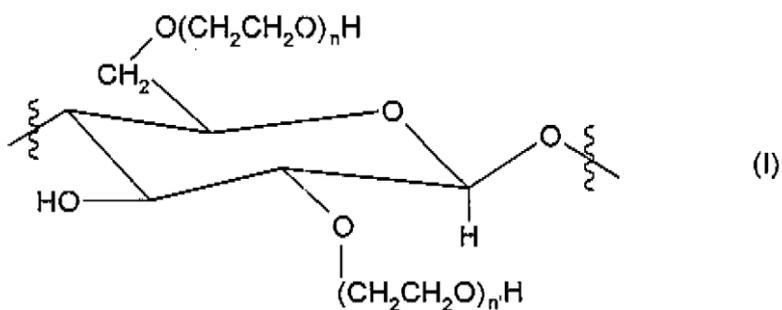
30

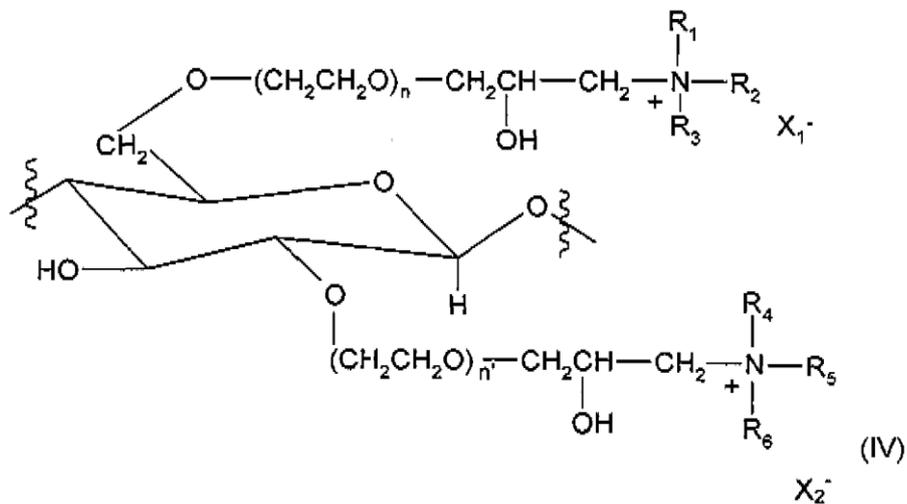
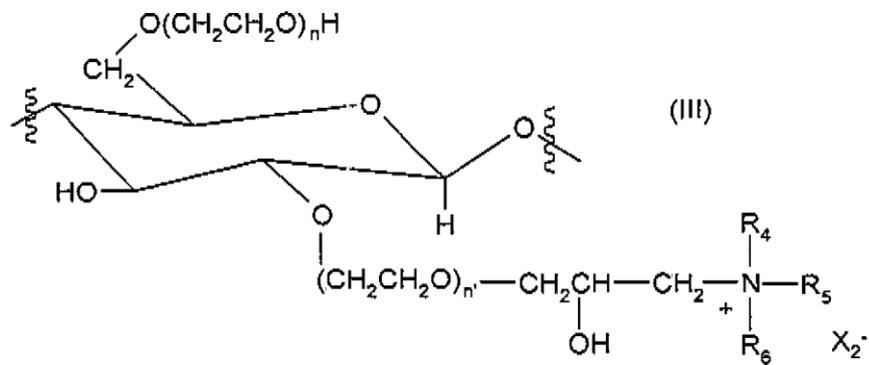
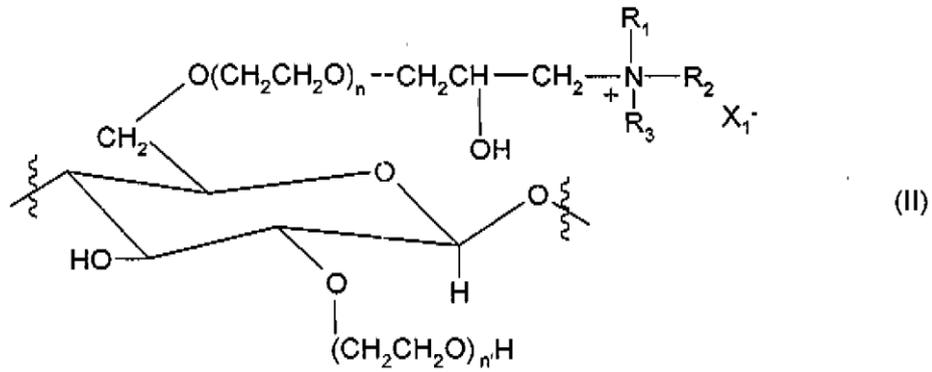
B) uno o varios metasilicatos; y

C) uno o varios colorantes de oxidación seleccionados entre los colorantes de oxidación bencénicos, heterocíclicos o naftalénicos.

35

2. Composición de tinción según la reivindicación 1, caracterizada porque el éter de celulosa catiónico está formado por al menos un resto (IV) y al menos uno de los siguientes restos (I), (II) o (III):





con la condición de que:

- 5 el número total de restos (I) + (II) + (III) + (IV) esté comprendido entre 4.000 y 10.000;
- la relación del número de restos [(III) + (IV)] / [(I) + (II) + (III) + (IV)] va de 0,0003 a 0,8;
- la relación del número de restos [(II) + (IV)] / [(I) + (II) + (III) + (IV)] va de 0,02 a 0,9;
- los números enteros n y n', independientemente entre sí, van de 0 a 5;
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan, independientemente entre sí, un grupo metilo o etilo;
- 10 R<sub>6</sub> representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, o un grupo aralquilo cuya parte alquilo, lineal o ramificada, es C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>;

$X_1^-$  y  $X_2^-$  representan aniones seleccionados, preferiblemente, independientemente entre sí, entre los iones fosfato, nitrato, sulfato y halogenuro.

3. Composición de tinción según la reivindicación 2, caracterizada porque el éter de celulosa es tal que  
5  $R_6$  representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 15 átomos de carbono, siendo preferiblemente  $R_6$  un grupo dodecilo lineal.

4. Composición de tinción según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la concentración de éter(es) de celulosa catiónico(s) va de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,05 a 3% en peso, y de forma  
10 más preferida de 0,1 a 1% en peso, con respecto al peso total de la composición.

5. Composición de tinción según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el metasilicato responde a la siguiente fórmula general:



en la que:

Y indica un metal mono o divalente, preferiblemente un metal alcalino, tal como por ejemplo Li, Na, K, o  
20 alcalinotérreo, tal como, por ejemplo, Ba, Mg, Ca, o un grupo  $NH_4$ ;  
 $n = 1$  o  $2$ ,  $p = 1$  o  $2$ , y en particular, cuando  $n = 1$  entonces  $p = 2$  y cuando  $n = 2$  entonces  $p = 1$ .

6. Composición de tinción según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la concentración de metasilicato(s) va de 0,005 a 20% en peso, preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, y de forma más  
25 preferida de 0,2 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

7. Composición de tinción según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el colorante de oxidación se selecciona entre las bases bencénicas catiónicas o no, bases heterocíclicas, agentes de  
30 acoplamiento bencénicos, agentes de acoplamiento heterocíclicos y agentes de acoplamiento naftalénicos.

8. Composición de tinción según la reivindicación 7, caracterizada porque el colorante de oxidación es una base de oxidación bencénica seleccionada entre las para-fenilendiaminas, bis-fenilalquilendiaminas, para-aminofenoles, orto-aminofenoles, y sus sales de adición.

9. Composición de tinción según la reivindicación 7, caracterizada porque el colorante de oxidación es una base de oxidación heterocíclica seleccionada entre las piridinas, pirimidinas, pirazoles, pirazolopirimidinas condensadas, pirazolotriazoles, pirazolotetrazoles, pirazolopiridazinas, pirazolotiazoles, pirazoloimidazoles, pirazolobencimidazoles, pirazoloquinolinas, aminopirolidinas, aminopirazolininas, mono- o diaminotetraquinoleínas, diamino- o triaminoquinoleínas, aminoindazoles, diaminouracilos, aminoindoleninas, hidrazonas, julolidina o lilolidina,  
40 así como sus derivados y sus sales de adición.

10. Composición de tinción según la reivindicación 7, caracterizada porque el colorante de oxidación es un agente de acoplamiento bencénico seleccionado entre los meta-aminofenoles, meta-fenilendiaminas, meta-difenoles y sus sales de adición.

11. Composición de tinción según la reivindicación 7, caracterizada porque el colorante de oxidación es un agente de acoplamiento seleccionado entre los agentes de acoplamiento heterocíclicos azoles, agentes de acoplamiento piridínicos, tiofenos, indolinas, indoles, benzofuranos, 8-amino-6-metoxiquinoleínas, 4-hidroxiquinolonas, benzodioxoles, hidroxibenzamides, sesamol y sus derivados, benzomorfolinas, así como sus  
50 sales de adición.

12. Composición de tinción según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la concentración de colorante(s) de oxidación va de 0,005 a 15% en peso, preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, y todavía más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

13. Procedimiento de tinción de oxidación de fibras queratínicas, caracterizado porque se aplica sobre las fibras una composición de tinción tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en presencia de al menos un agente oxidante, durante un tiempo suficiente para desarrollar el color deseado.

14. Dispositivo de varios compartimentos, caracterizado porque comprende al menos un primer  
60

compartimento que contiene una composición de tinción tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, y al menos un segundo compartimento que contiene al menos un agente oxidante.

15. Uso de la composición definida según una de las reivindicaciones 1 a 12, para la tinción de fibras 5 queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello.