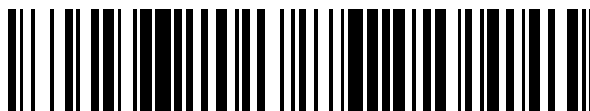


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 105**

51 Int. Cl.:

C07D 213/70 (2006.01)
C07D 213/73 (2006.01)
C07D 213/74 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01)
C07D 401/12 (2006.01)
C07D 413/04 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)
C09B 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2010 E 10790532 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2509951**

54 Título: **Nuevas aminopiridinas catiónicas, composición de tinte que comprende una aminopiridina catiónica, procesos de obtención de las misma y usos de las mismas**

30 Prioridad:

07.12.2009 FR 0958716
05.01.2010 US 292253 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FADLI, AZIZ

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 575 105 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

Nuevas aminopiridinas catiónicas, composición de tinte que comprende una aminopiridina catiónica, procesos de obtención de las mismas y usos de las mismas.

5

La presente invención se refiere a nuevas aminopiridinas catiónicas, a su uso para la tinción de fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas como el cabello, a composiciones de tinte que comprenden tales aminopiridinas catiónicas y a procesos y dispositivos que usan estas aminopiridinas catiónicas.

10 Es práctica conocida la tinción de fibras de queratina, en particular el cabello humano, con composiciones de tinte que contienen precursores de tintes de oxidación, conocidos generalmente como bases de oxidación, tales como *orto* o *para*-fenilendiaminas, *orto* o *para*-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o de coloración débil que, al combinarse con productos oxidantes, pueden dar lugar a compuestos coloreados por un proceso de condensación oxidativa.

15

También se sabe que los tonos obtenidos con estas bases de oxidación pueden variar mediante su combinación con acopladores o modificadores de la coloración, en lo que estos últimos se eligen especialmente entre *meta*-diaminobencenos aromáticos, *meta*-aminofenoles, *meta*-difenoles y ciertos compuestos heterocíclicos como compuestos indólicos.

20

La diversidad de las moléculas usadas como bases de oxidación y acopladores permite la obtención de una amplia gama de colores.

Además, la coloración "permanente" obtenida por medio de estos tintes de oxidación debe satisfacer una serie de requisitos. Así, no debe tener desventajas toxicológicas, debe permitir la obtención de tonos de la intensidad deseada y debe mostrar buena estabilidad con respecto a agentes externos como la luz, el mal tiempo, el lavado, el rizado permanente, la sudoración y el frotamiento.

Los tintes deben permitir también que se cubran los cabellos grises y deben ser lo menos selectivos posible, es decir, deben producir las menores diferencias de coloración posibles a lo largo de una misma fibra de queratina, la cual generalmente está sensibilizada (es decir dañada) de manera diferente entre el extremo y la raíz.

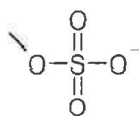
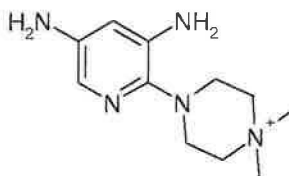
De manera sorprendente y ventajosa, el solicitante ha descubierto una nueva familia de acopladores heterocíclicos formada por aminopiridinas catiónicas. Estos acopladores pueden producir nuevas composiciones para la tinción de fibras de queratina que son capaces de proporcionar coloraciones en tonos cromáticos diversos e intensos.

Estas composiciones son además poco selectivas y son inalterables: muestran buena resistencia a los diversos factores agresivos a los que pueden someterse las fibras y especialmente a repetidos lavados y a la luz.

Adicionalmente, estos acopladores heterocíclicos muestran buena solubilidad, lo que permite una absorción del color satisfactoria.

La solicitud de patente FR 2874821 describe el uso de una aminopiridina: metilsulfato de 4-[(3,5-diaminopiridin-2-il)]-1,1-dimetilpiperazin-1-ío, de la fórmula

45



como un intermedio en la síntesis de un tinte directo heteroaromático dinuclear.

La solicitud de patente FR 2852240 describe el uso de 2,3,5-triaminopiridinas en composiciones de tinción.

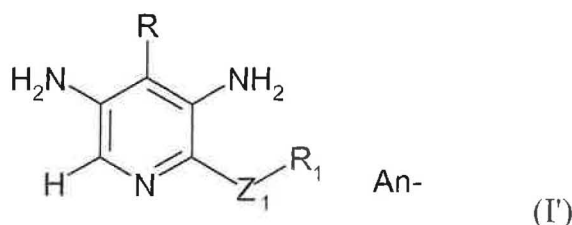
5 Un primer objeto de la invención se refiere a una familia de aminopiridinas catiónicas y a procesos para su síntesis.

Un objeto de la invención es también una composición que contiene al menos una aminopiridina catiónica, procesos de tinción con el uso de esta composición, los usos de dicha composición de acuerdo con la presente invención para la tinción de fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas como el cabello, y dispositivos con
10 compartimentos múltiples o "kits" de tinción.

Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención surgirán aún con mayor claridad al leer la descripción y los ejemplos que siguen.

15 La presente invención se refiere a una aminopiridina catiónica elegida entre:

- los compuestos de la fórmula general (I'), sales de adición de ácido de los mismos y solvatos de los mismos:



20

en los que el grupo Z_1R_1 es catiónico,

Z_1 es un átomo de oxígeno o un grupo NR_2 ;

R_2 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, un radical bencilo o un radical acetilo;

R_1 es un radical alquilo C_1-C_{10} saturado, lineal o ramificado, sustituido o interrumpido con un radical catiónico,
25 interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno y/o uno o más grupos NR_2 , sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales hidroxilo y alcoxi o hidroxialquilo C_1-C_4 , en que dicho radical catiónico es un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario; o R_1 es un heterociclo catiónico de cinco a ocho miembros, saturado, insaturado o aromático, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_4 , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino,
30 dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 ;
cuando Z_1 representa NR_2 :

• R_1 y R_2 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_{10} , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 , en que este heterociclo posiblemente contiene uno o más heteroátomos elegidos entre N y O, preferentemente N, o
35

• R_1 y R_2 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo no catiónico insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido con un radical catiónico y sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_{10} , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 ; en que dicho radical catiónico es un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario;
40

45

R se elige entre un átomo de hidrógeno, halógenos elegidos entre flúor, cloro y bromo y radicales alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, carboxilo ($-COOH$) y alcoxi(C_1-C_4)carbonilo;

An⁻ representa un anión o una mezcla de aniones;

50 • los compuestos siguientes, sales de adición de ácido de los mismos y solvatos de los mismos:

- 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1-(2-hidroxietil)-1-metilpiperazin-1-io,
 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1,1-bis(2-hidroxietil)piperazin-1-io,
 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-trimetiletano)morfolinamonio,
 5 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-trimetilmetano)morfolinamonio,
 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-metildietiletano)morfolinamonio,
 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-metildietilmetano)morfolinamonio,
 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-2-morfolin-1,1-dimetilpirrolidinio,
 (3,5-diaminopiridin-2-il)-3-trimetilpiperidinamonio,
 10 (3,5-diaminopiridin-2-il)-4-trimetilpiperidinamonio.

- En el contexto de la invención, el término "radical catiónico" presente en el compuesto de la fórmula (I) o (I'), según se define posteriormente, indica cualquier radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario, en que este amonio cuaternario es preferentemente del tipo $-N^+RaRbRc$, en que Ra, Rb y Rc, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C_1-C_6 que puede estar sustituido con un hidroxilo. Ra y Rb pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros y el radical Rc, cuando está presente, es un radical alquilo C_1-C_6 que puede estar sustituido con un hidroxilo. El radical catiónico puede ser también *N,N*-dimetilpiperazinio.
- 20 Cuando el radical catiónico presente en el compuesto de la fórmula (I) o (I') comprende un amonio cuaternario del tipo $-N^+RaRbRc$ y cuando Ra y Rb forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico insaturado tal como piridinio, el amonio cuaternario no contiene un grupo Rc.

- Algunos ejemplos de amonios cuaternarios del tipo $-N^+RaRbRc$ que pueden mencionarse incluyen los radicales trimetilamonio, trietilamonio, dimetiletilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietilpropilamonio, hidroxietildietilamonio, di- β -hidroxietilmetilamonio, tri- β -hidroxietilamonio, *N*-metilpiperidinio, *N*-metilpirrolidinio, *N*-metilmorfolinio, imidazolio, hidroxietilimidazolio, metilimidazolio y *N*-metilpiperazinio.
- 25

- Para los fines de la presente solicitud de patente, el término "heterociclo catiónico" indica un heterociclo de cinco a ocho miembros en el que al menos uno de los miembros del anillo es un amonio cuaternario.
- 30

- Algunos ejemplos de radicales heterocíclicos catiónicos que pueden mencionarse incluyen los radicales imidazolio, piridinio, piperidinio, piperazinio, pirrolidinio, morfolinio, pirimidinio, tiazolio, bencimidazolio, benzotiazolio, oxazolio, benzotriazolio, pirazolio, triazolio y benzoxazolio.
- 35

Preferentemente, Z_1 representa un grupo NR_2 , en que R_2 se elige entre un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_1-C_2 y, con mayor preferencia, NR_2 se elige entre NH y NMe.

- Preferentemente, R_1 es un radical alquilo C_1-C_8 sustituido o interrumpido con un radical catiónico según se define previamente, interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno y/o uno o más grupos NR_2 y sustituido opcionalmente con un radical hidroxilo.
- 40

- Preferentemente, los radicales catiónicos se eligen entre los radicales trimetilamonio, trietilamonio, dimetiletilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, hidroxietildietilamonio, imidazolio, piridinio, pirimidinio, tiazolio y bencimidazolio.
- 45

Con aún mayor preferencia, los radicales catiónicos se eligen entre los radicales trimetilamonio e imidazolio.

- De acuerdo con una primera variante especialmente preferida de la invención, Z_1 es un átomo de oxígeno o NR_2 , en que R_2 se elige entre hidrógeno y un radical alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y, preferentemente, R_2 representa H o Me; y R_1 representa un radical alquilo C_2-C_8 lineal saturado, interrumpido opcionalmente con un átomo de oxígeno o con un grupo NH, sustituido opcionalmente con un radical hidroxilo y sustituido o interrumpido con un radical catiónico elegido entre los radicales trimetilamonio e imidazolio.
- 50

- De acuerdo con una segunda variante preferida de la invención, Z_1 es un grupo NR_2 y R_1 y R_2 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_{10} e hidroxialquilo C_1-C_{10} . Este heterociclo puede contener uno o más heteroátomos elegidos entre N y O, preferentemente N. De acuerdo con esta variante, Z_1 es un grupo NR_2 y R_1 y R_2 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un radical
- 55

piperidinio, imidazolio, pirrolidinio, morfolinio o piperazinio sustituido con uno o más radicales elegidos entre radicales hidroxialquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄.

De acuerdo con una tercera variante, Z₁ es un grupo NR₂ y R₁ y R₂ forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo no catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido con un radical catiónico según se define previamente, elegido preferentemente entre los radicales trimetilamonio, dietilmetilamonio e imidazolio. De acuerdo con esta variante, el heterociclo no catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros se elige preferentemente entre pirrolidina, piperidina y morfolina, en que este anillo está sustituido con un radical catiónico elegido entre los radicales trimetilamonio, dietilmetilamonio e imidazolio.

10

Preferentemente, R se elige entre un átomo de hidrógeno y radicales alquilo C₁-C₄. Con aún mayor preferencia, R es un átomo de hidrógeno.

Las aminopiridinas catiónicas de la invención pueden estar presentes en forma libre o en forma de sales, tales como sales de adición con un ácido mineral, elegidas preferentemente entre clorhidratos, bromhidratos, sulfatos o fosfatos, o con un ácido orgánico, por ejemplo, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, acetatos, *para*-toluenosulfonatos, formiatos o metanosulfonatos.

Las aminopiridinas catiónicas de la invención pueden estar también en forma de solvatos, por ejemplo, un hidrato o un solvato de un alcohol lineal o ramificado como etanol o isopropanol.

20

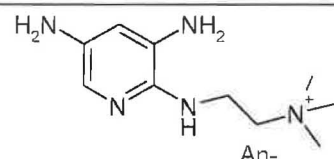
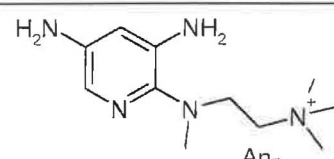
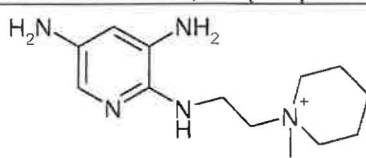
En el contexto de la invención, el término "aminopiridinas catiónicas de la invención" indica cualquier forma mesómera o isómera.

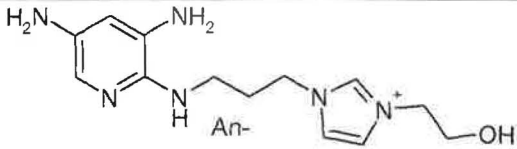
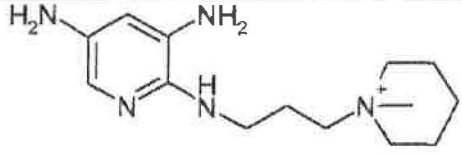
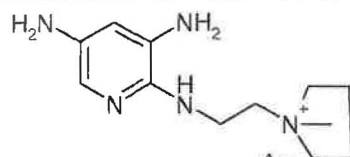
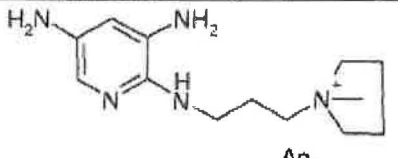
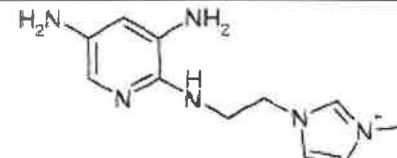
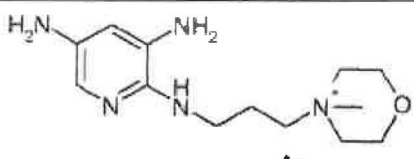
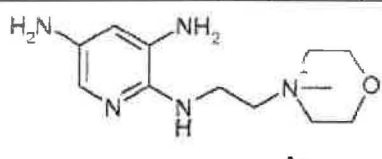
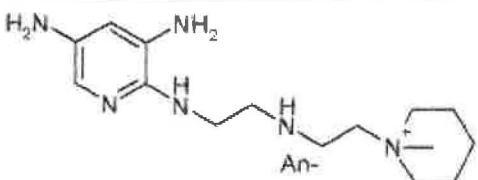
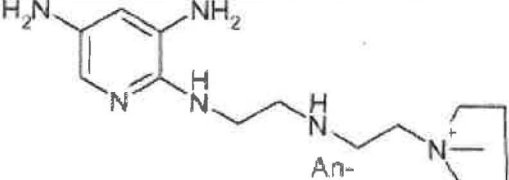
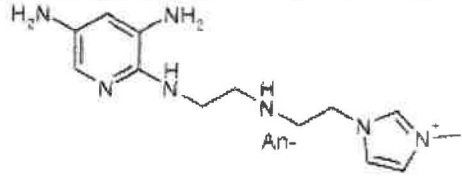
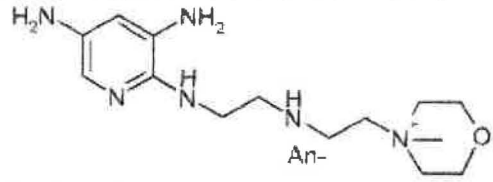
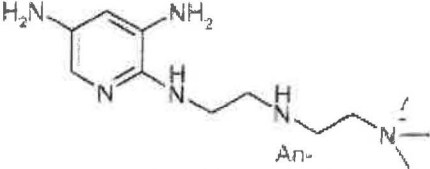
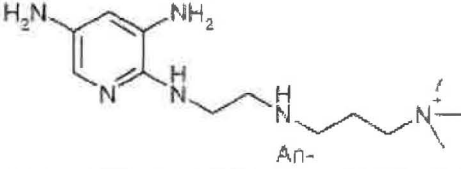
La neutralidad eléctrica de las aminopiridinas catiónicas de la invención se asegura mediante uno o una mezcla de aniones orgánicos o minerales cosméticamente aceptables, designados como An⁻.

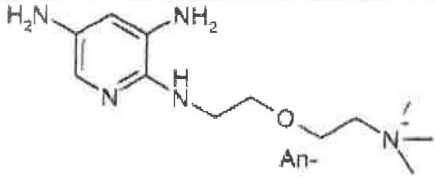
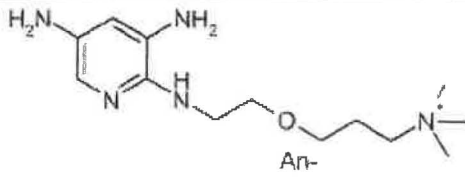
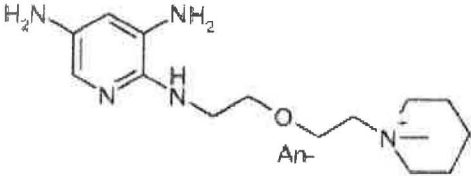
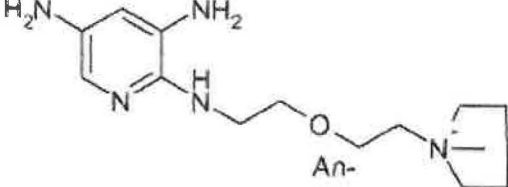
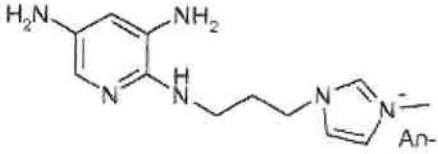
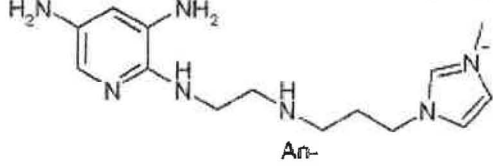
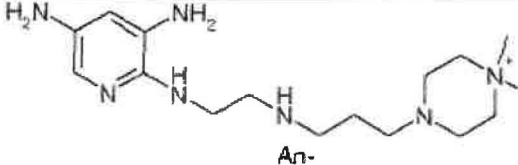
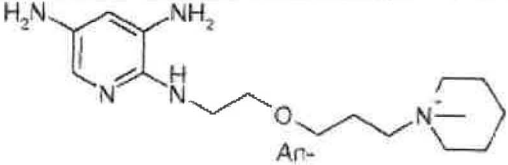
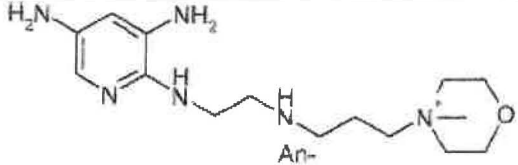
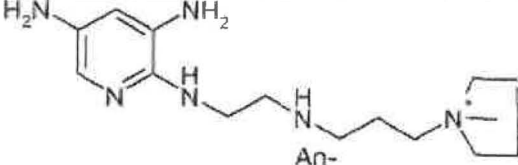
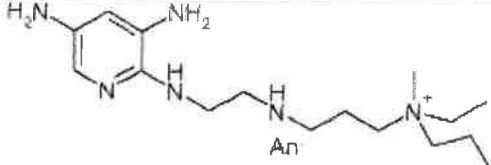
An⁻ representa un anión o una mezcla de aniones elegidos, por ejemplo, entre un haluro como cloruro, bromuro, fluoruro o yoduro; un hidróxido; un sulfato; un hidrogenosulfato; un alquilsulfato en el que la parte alquílica lineal o ramificada es C₁-C₆, por ejemplo, el ión metilsulfato o etilsulfato; carbonatos e hidrogenocarbonatos; sales de ácidos carboxílicos como formiato, acetato, citrato, tartrato u oxalato; alquilsulfonatos en los que la parte alquílica lineal o ramificada es C₁-C₆, por ejemplo, el ión metilsulfonato; arilsulfonatos en los que la parte arílica, preferentemente fenilo, está sustituida opcionalmente con uno o más radicales alquilo C₁-C₄, por ejemplo, 4-tolilsulfonato; y alquilsulfonilos como mesilato.

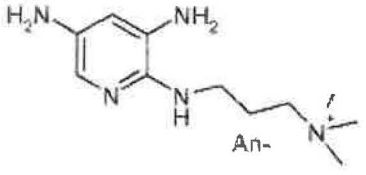
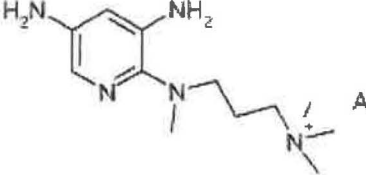
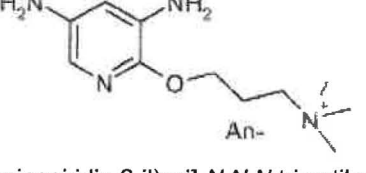
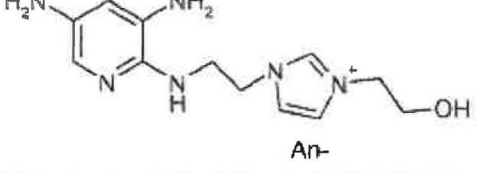
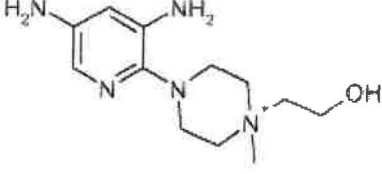
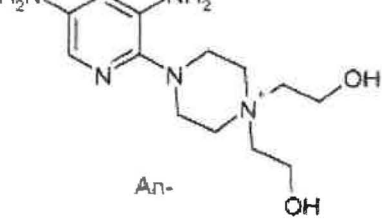
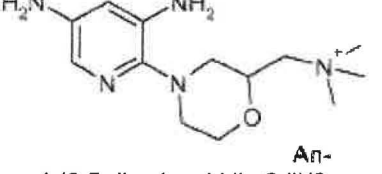
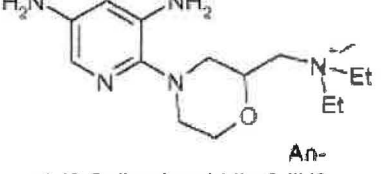

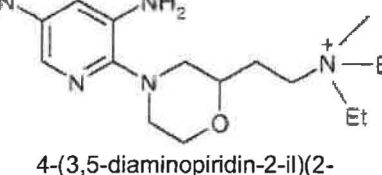
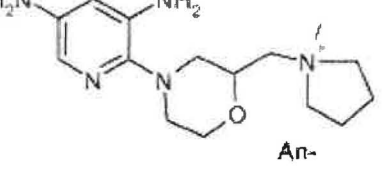
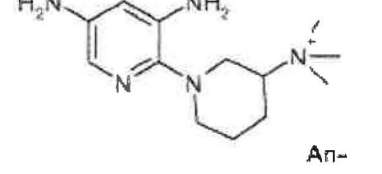
35

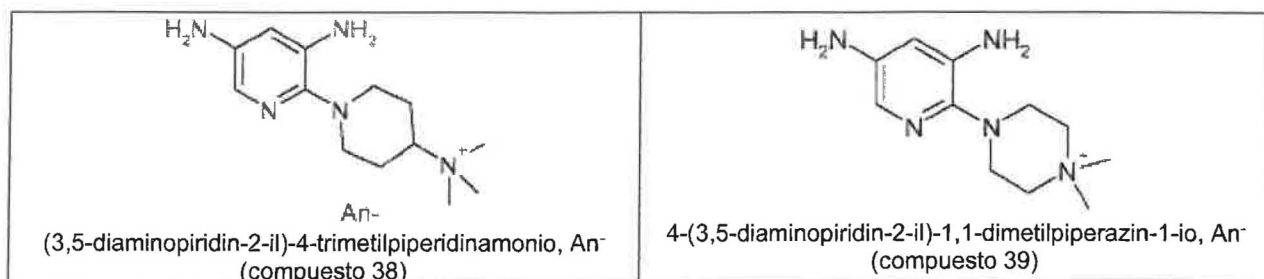
Preferentemente, las aminopiridinas catiónicas de la invención se eligen entre los compuestos siguientes:

 <p>2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanoamonio, An⁻ (compuesto 1)</p>	 <p>2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)(metil)amino]-N,N,N-trimetiletanoamonio, An⁻ (compuesto 2)</p>
	 <p>An- 1-[2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil]-1-metilpiperidinio, An⁻ (compuesto 3)</p>

	 <p>1-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-3-(2-hidroxietil)-1H-imidazol-3-io, An⁻ (compuesto 5)</p>
 <p>An⁻ 1-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-1-metilpiperidinio, An⁻ (compuesto 6)</p>	 <p>An⁻ 1-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-1-metilpirrolidinio, An⁻ (compuesto 7)</p>
 <p>An⁻ 1-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-1-metilpirrolidinio, An⁻ (compuesto 8)</p>	 <p>An⁻ 1-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, An⁻ (compuesto 9)</p>
 <p>An⁻ 4-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-4-metilmorfolin-4-io, An⁻ (compuesto 10)</p>	 <p>An⁻ 4-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-4-metilmorfolin-4-io, An⁻ (compuesto 11)</p>
 <p>An⁻ 1-{2-[(2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil)amino]etil}-1-metilpiperidinio, An⁻ (compuesto 12)</p>	 <p>An⁻ 1-{2-[(2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil)amino]etil}-1-metilpirrolidinio, An⁻ (compuesto 13)</p>
 <p>An⁻ 1-{2-[(2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil)amino]etil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, An⁻ (compuesto 14)</p>	 <p>An⁻ 4-{2-[(2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil)amino]etil}-4-metilmorfolin-4-io, An⁻ (compuesto 15)</p>
 <p>An⁻</p>	 <p>An⁻</p>

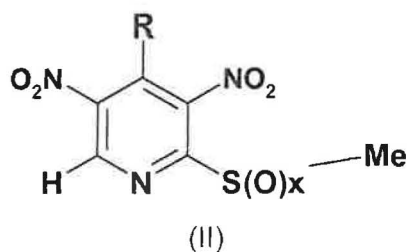
<p>2-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)-<i>N,N,N</i>-trimetiletanoamonio, An⁻ (compuesto 16)</p>	<p>3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)-<i>N,N,N</i>-trimetilpropano-1-amonio, An⁻ (compuesto 17)</p>
 <p>2-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etoxi}-<i>N,N,N</i>-trimetiletanoamonio, An⁻ (compuesto 18)</p>	 <p>3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etoxi}-<i>N,N,N</i>-trimetilpropano-1-amonio, An⁻ (compuesto 19)</p>
 <p>1-(2-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etoxi}etil)-1-metilpiperidinio, An⁻ (compuesto 20)</p>	 <p>1-(2-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etoxi}etil)-1-metilpirrolidinio, An⁻ (compuesto 21)</p>
 <p>1-3-({[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, An⁻ (compuesto 22)</p>	 <p>1-3-({2-({[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)propil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, An⁻ (compuesto 23)</p>
 <p>4-[3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)propil]-1,1-dimetilpiperazin-1-io, An⁻ (compuesto 24)</p>	 <p>1-(3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etoxi}propil)-1-metilpiperidinio, An⁻ (compuesto 25)</p>
 <p>4-[3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)propil]-4-metilmorfolin-4-io, An⁻ (compuesto 26)</p>	 <p>1-[3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)propil]-1-metilpirrolidinio, An⁻ (compuesto 27)</p>
 <p>3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)-<i>N</i>-etil-<i>N</i>-metil-<i>N</i>-propilpropano-1-amonio, An⁻ (compuesto 26 bis)</p>	

 <p>3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]-<i>N,N,N</i>-trimetilpropano-1-amonio, An⁻ (compuesto 28)</p>	 <p>3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)(metil)amino]-<i>N,N,N</i>-trimetilpropano-1-amonio, An⁻ (compuesto 29)</p>
 <p>3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)oxi]-<i>N,N,N</i>-trimetilpropano-1-amonio, An⁻ (compuesto 30)</p>	 <p>1-[(2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil)-3-(2-hidroxi)etil]-1H-imidazol-3-ilo, An⁻ (compuesto 31)</p>
 <p>4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1-(2-hidroxi)etil-1-metilpiperazin-1-ilo, An⁻ (compuesto 32)</p>	 <p>4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1,1-bis(2-hidroxi)etilpiperazin-1-ilo, An⁻ (compuesto 33)</p>
 <p>4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-trimetilmetano)morfolinamonio, An⁻ (compuesto 34)</p>	 <p>4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-metildietilmetano)morfolinamonio, An⁻ (compuesto 35)</p>
 <p>4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-trimetiletano)morfolinamonio, An⁻ (compuesto 34 bis)</p>	 <p>4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-metildietiletano)morfolinamonio, An⁻ (compuesto 35 bis)</p>
 <p>4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-2-morfolin-1,1-dimetilpirrolidinio, An⁻ (compuesto 36)</p>	 <p>(3,5-diaminopiridin-2-il)-3-trimetilpiperidinamonio, An⁻ (compuesto 37)</p>



En que An⁻ tiene el mismo significado que anteriormente.

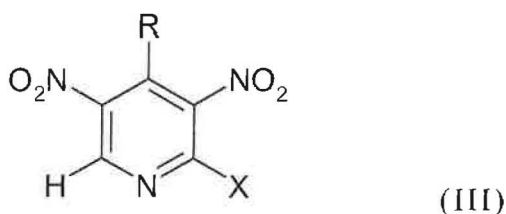
- 5 Las aminopiridinas catiónicas de la invención pueden prepararse de acuerdo con diversas rutas de síntesis.
La presente memoria descriptiva desvela además los compuestos de la fórmula (II):



- 10 en los que R se elige entre un átomo de hidrógeno, halógenos elegidos entre flúor, cloro y bromo y radicales alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, carboxilo (-COOH) y alcoxi(C₁-C₄)carbonilo y x representa 1 o 2.

Estos compuestos pueden usarse especialmente como intermedios en la síntesis de las aminopiridinas catiónicas de acuerdo con la invención.

- 15 Más en particular, la presente solicitud de patente se refiere también a procesos para la síntesis de una aminopiridina catiónica de acuerdo con la invención a partir de un compuesto de la fórmula (III):

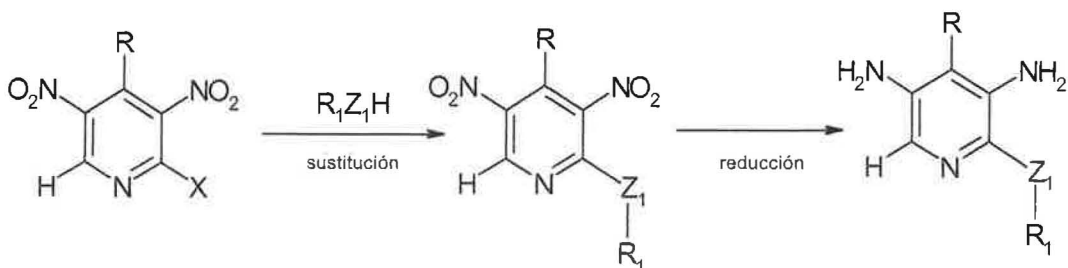


- 20 en el que X representa un halógeno o un grupo SO₂R₃, en que R₃ se elige entre alquilos C₁-C₄, preferentemente metilo, un radical fenilo y un radical metilfenilo,
y R se elige entre un átomo de hidrógeno, halógenos elegidos entre flúor, cloro y bromo y radicales alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, carboxilo (-COOH) y alcoxi(C₁-C₄)carbonilo,

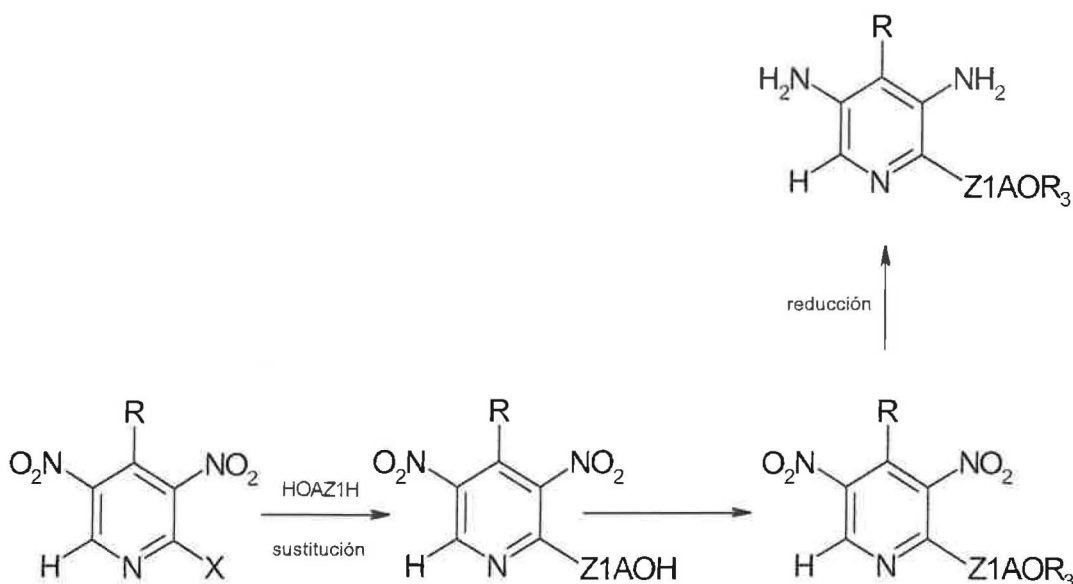
- 25 en que dicho proceso comprende al menos las etapas siguientes, en este orden:

- sustitución del grupo X con un grupo Z₁R₁, según se define anteriormente,
- reducción de los grupos nitro.

- 30 Este proceso se resume en el esquema siguiente:



A modo de ejemplo, cuando R_1 representa un radical alquilo C_1 - C_{10} sustituido con un radical catiónico, en que dicho radical alquilo está interrumpido con uno o más átomos de oxígeno y/o uno o más grupos NR_2 , el proceso de síntesis 5 usado puede ser el siguiente:



La reacción de sustitución se realiza en un disolvente dipolar como acetonitrilo o THF o en DMF o NMP, o en un alcohol como etanol, en presencia de una base como trietilamina, etildiisopropilamina, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, por ejemplo, y uno o más HOAZ1H durante una a 24 horas a una temperatura desde 20 °C hasta la temperatura de reflujo del disolvente.

La función hidroxilo así introducida se sustituye entonces con un haluro (por ejemplo, haluro de mesilo o de tosilo) en un disolvente como acetonitrilo, THF o en un alcohol como etanol, por ejemplo, en presencia de una base como trietilamina, etildiisopropilamina, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, por ejemplo, durante una a 24 horas a una temperatura desde 20 °C hasta la temperatura de reflujo del disolvente.

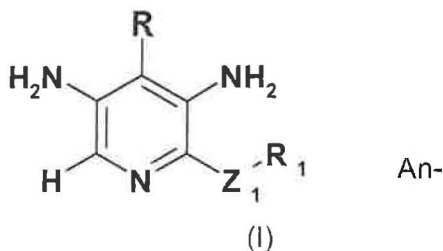
La sustitución del grupo saliente introducido en la etapa anterior se lleva a cabo mediante la reacción con una amina terciaria aromática como metilimidazol para obtener los compuestos catiónicos directamente o mediante la reacción con una amina primaria o secundaria concreta, por ejemplo, *N,N*-dimetiletilendiamina o 2-piperidin-1-ietilamina para obtener compuestos que se alquilan con al menos un equivalente de un haluro de alquilo o sulfato de metilo en un disolvente como THF, acetonitrilo, dioxano o acetato de etilo durante 15 minutos a 24 horas a una temperatura desde 15 °C hasta la temperatura de reflujo del disolvente, para obtener los nitrocompuestos catiónicos.

La reducción del grupo nitro de estos compuestos se lleva a cabo en condiciones estándar, por ejemplo, realizando una reacción de hidrogenación con catálisis heterogénea en presencia de Pd/C, Pd(II)/C, Ni/Ra, etc. o, alternativamente, realizando una reacción de reducción con un metal, por ejemplo, cinc, hierro, estaño, etc. (véase *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, J. March, 1985, Wiley Interscience y *Redaction in Organic Chemistry*, M.

Hudlicky, 1983, Ellis Horwood Series Chemical Science).

La presente memoria descriptiva de patente desvela además los usos de una aminopiridina catiónica de la fórmula general (I), las sales de adición de ácido de la misma y los solvatos de la misma:

5



en la que el grupo Z_1R_1 es catiónico,

Z_1 es un átomo de oxígeno o un grupo NR_2 ;

- 10 R_2 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, un radical bencilo o un radical acetilo;
 R_1 es un radical alquilo C_1-C_{10} saturado, lineal o ramificado, sustituido o interrumpido con un radical catiónico, interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno y/o con uno o más grupos NR_2 , sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales hidroxilo y alcoxi o hidroxialquilo C_1-C_4 , en que dicho radical catiónico es un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio
- 15 cuaternario; o R_1 es un heterociclo catiónico de cinco a ocho miembros, saturado, insaturado o aromático, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_4 , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 ;
- cuando Z_1 representa NR_2 :

20

• R_1 y R_2 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros, en que al menos uno de cuyos miembros del anillo es un amonio cuaternario, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_{10} , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 , en que este heterociclo

25

posiblemente contiene uno o más heteroátomos elegidos entre N y O, preferentemente N, o

• R_1 y R_2 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo no catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido con un radical catiónico y sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_{10} , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 ; en que dicho radical catiónico es un radical

30

saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario;

R se elige entre un átomo de hidrógeno, halógenos elegidos entre flúor, cloro y bromo y radicales alquilo C_1-C_4 lineal

35

o ramificado, carboxilo ($-COOH$) y alcoxi(C_1-C_4)carbonilo,

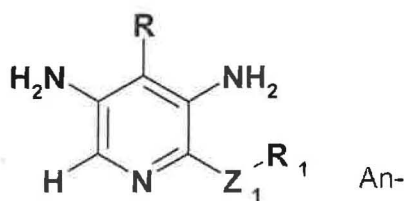
An^- representa un anión o una mezcla de aniones,

como acoplador para la tinción de fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humanas como el cabello.

La presente solicitud de patente se refiere también a una composición cosmética para la tinción, en particular, de

40

fibras de queratina como el cabello que comprende, en un medio de tinción adecuado, al menos una aminopiridina catiónica de la fórmula general (I), una sal de adición de ácido de la misma y/o un solvato de la misma:



(I)

en la que el grupo Z_1R_1 es catiónico,

Z_1 es un átomo de oxígeno o un grupo NR_2 ;

5 R_2 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, un radical bencilo o un radical acetilo;

R_1 es un radical alquilo C_1-C_{10} saturado, lineal o ramificado, sustituido o interrumpido con un radical catiónico, interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno y/o con uno o más grupos NR_2 , sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales hidroxilo y alcoxi o hidroxialquilo C_1-C_4 , o R_1 es un heterociclo catiónico saturado, insaturado o aromático de cinco a ocho miembros sustituido opcionalmente con uno o

10 más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_4 , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 ; en que dicho radical catiónico es un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario;

cuando Z_1 representa NR_2 :

15

• R_1 y R_2 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros, en que al menos uno de cuyos miembros del anillo es un amonio cuaternario, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_{10} , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 , en que este heterociclo

20

posiblemente contiene uno o más heteroátomos elegidos entre N y O, preferentemente N, o

• R_1 y R_2 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo no catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido con un radical catiónico y sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_{10} , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 ; en que dicho radical catiónico es un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario;

25

R se elige entre un átomo de hidrógeno, halógenos elegidos entre flúor, cloro y bromo y radicales alquilo C_1-C_4 lineal

30

o ramificado, carboxilo ($-COOH$) y alcoxi(C_1-C_4)carbonilo,

An^- representa un anión o una mezcla de aniones.

Preferentemente, la concentración de la aminopiridina catiónica de la fórmula general (I) es de entre el 0,0001 % y el 20 % y preferentemente de entre el 0,005 % y el 6 % en peso con respecto al peso total de la composición.

35

El medio de tinción adecuado comprende generalmente agua o una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico, por ejemplo, alcoholes inferiores C_1-C_4 lineales o ramificados, como etanol e isopropanol; polioles y polioléteres, por ejemplo, 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico y éter monoetilico de dietilenglicol, glicerol y también alcoholes aromáticos, por ejemplo, alcohol bencilico o fenoxietanol, y

40

mezclas de los mismos.

Ventajosamente, la composición cosmética comprende al menos un adyuvante cosmético, elegido del grupo formado por antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, perfumes, tampones, dispersantes, tensioactivos, acondicionadores, agentes formadores de película, polímeros, ceramidas, conservantes, agentes nacarados u

45

opacificantes y vitaminas o provitaminas.

Los adyuvantes anteriores están presentes generalmente en una cantidad respectiva de entre el 0,01 % y el 20 % en peso con respecto al peso de la composición.

La composición también comprende al menos una base de oxidación. Estas bases pueden elegirse especialmente entre las *para*-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, *para*-aminofenoles, *orto*-aminofenoles y bases heterocíclicas, y sus sales de adición.

5

Entre las *para*-fenilendiaminas, los ejemplos que pueden mencionarse más en particular incluyen *para*-fenilendiamina, *para*-toluendiamina, 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*-diethyl-*para*-fenilendiamina, *N,N*-dipropil-*para*-fenilendiamina, 4-amino-*N,N*-diethyl-3-metilnilina, *N,N*-bis(β -hidroxietil)-*para*-fenilendiamina, *N,N*-bis(β -hidroxietil)amino-2-metilnilina, 4-*N,N*-bis(β -hidroxietil)amino-2-cloroanilina, 2- β -hidroxietil-*para*-fenilendiamina, 2-fluoro-*para*-fenilendiamina, 2-isopropil-*para*-fenilendiamina, *N*-(β -hidroxipropil)-*para*-fenilendiamina, 2-hidroximetil-*para*-fenilendiamina, *N,N*-dimetil-3-metil-*para*-fenilendiamina, *N,N*-(etil-*N*-(β -hidroxietil)-*para*-fenilendiamina, *N*-(β,γ -dihidroxipropil)-*para*-fenilendiamina, *N*-(4'-aminofenil)-*para*-fenilendiamina, *N*-fenil-*para*-fenilendiamina, 2- β -hidroxietiloxi-*para*-fenilendiamina, 2- β -acetilaminoetiloxi-*para*-fenilendiamina, *N*-(β -metoxietil)-*para*-fenilendiamina, 4-aminofenilpirrolidina, 2-tienil-*para*-fenilendiamina, 2- β -hidroxietilamino-5-aminotolueno, 3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina y 6-(4-aminofenilamino)hexan-1-ol y sus sales de adición con un ácido.

Entre las *para*-fenilendiaminas mencionadas anteriormente, se prefieren especialmente *para*-fenilendiamina, *para*-toluendiamina, 2-isopropil-*para*-fenilendiamina, 2- β -hidroxietil-*para*-fenilendiamina, 2- β -hidroxietiloxi-*para*-fenilendiamina, 2,6-dimetil-*para*-fenilendiamina, 2,6-dietil-*para*-fenilendiamina, 2,3-dimetil-*para*-fenilendiamina, *N,N*-bis(β -hidroxietil)-*para*-fenilendiamina, 2-cloro-*para*-fenilendiamina y 2- β -acetilaminoetiloxi-*para*-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bis(fenil)alquilendiaminas, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen *N,N*'-bis(β -hidroxietil)-*N,N*'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, *N,N*'-bis(β -hidroxietil)-*N,N*'-bis(4'-aminofenil)etilendiamina, *N,N*'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, *N,N*'-bis(β -hidroxietil)-*N,N*'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, *N,N*'-bis(4'-metilaminofenil)tetrametilendiamina, *N,N*'-bis(etil)-*N,N*'-bis(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina y 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los *para*-aminofenoles, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen *para*-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-2-clorofenol, 4-amino-3-clorofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(β -hidroxietilaminometil)fenol, 4-amino-2-fluorofenol, 4-amino-2,6-diclorofenol, 4-amino-6-(((5'-amino-2'-hidroxi-3'-metil)fenil)metil)-2-metilfenol y bis((5'-amino-2'-hidroxi)fenil)metano, y sus sales de adición con un ácido.

35

Entre los *orto*-aminofenoles, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen 2-aminofenol, 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-6-metilfenol y 5-acetamido-2-aminofenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bases heterocíclicas, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen derivados de piridina, derivados de pirimidina y derivados de pirazol.

Entre los derivados de piridina, pueden mencionarse los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1026978 y GB 1153196, por ejemplo, 2,5-diaminopiridina, 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina y 3,4-diaminopiridina, y sus sales de adición con un ácido.

45

Otras bases de oxidación piridínicas útiles en la presente invención son las bases de oxidación 3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridínicas o sus sales de adición descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2801308. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen pirazolo[1,5-*a*]piridin-3-ilamina, 2-acetilaminopirazolo[1,5-*a*]piridin-3-ilamina, 2-morfolin-4-ilpirazolo[1,5-*a*]piridin-3-ilamina, ácido 3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-2-carboxílico, 2-metoxipirazolo[1,5-*a*]piridin-3-ilamina, (3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-7-il)metanol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-5-il)etanol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-7-il)etanol, (3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-2-il)metanol, 3,6-diaminopirazolo[1,5-*a*]piridina, 3,4-diaminopirazolo[1,5-*a*]piridina, pirazolo[1,5-*a*]piridin-3,7-diamina, 7-morfolin-4-ilpirazolo[1,5-*a*]piridin-3-ilamina, pirazolo[1,5-*a*]piridin-3,5-diamina, 5-morfolin-4-ilpirazolo[1,5-*a*]piridin-3-ilamina, 2-[[3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-5-il](2-hidroxietil)amino]etanol, 2-[[3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-7-il](2-hidroxietil)amino]etanol, 3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-5-ol, 3-amino-pirazolo[1,5-*a*]piridin-4-ol, 3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-6-ol y 3-aminopirazolo[1,5-*a*]piridin-7-ol; y también sus sales de adición con un ácido.

50

55

Entre los derivados de pirimidina, pueden mencionarse los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 2359399, JP 88-169571, JP 05-63124, EP 0770375 o la solicitud de patente WO 96/15765, por ejemplo, 2,4,5,6-

tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina y 2,5,6-triaminopirimidina, y sus sales de adición y tautómeros, cuanto exista un equilibrio tautomérico.

5 Entre los derivados de pirazol que pueden mencionarse están los compuestos descritos en las patentes DE 3843892, DE 4133957 y las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR A2733749 y DE 19543988, por ejemplo, 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)pirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-*terc*-butil-1-
10 metilpirazol, 4,5-diamino-1-*terc*-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(*P*-hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol y 3,5-diamino-4-(β -hidroxietil)amino-1-metilpirazol, y sus sales de adición.

15 Generalmente, la concentración de la base o bases de oxidación es de entre el 0,0001 % y el 20 % y preferentemente de entre el 0,005 % y el 6 % en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición de acuerdo con la invención contiene preferentemente al menos un acoplador de oxidación adicional
20 distinto de las aminopiridinas catiónicas de la fórmula general (I).

Entre estos acopladores de oxidación, pueden mencionarse especialmente las *meta*-fenilendiaminas, *meta*-aminofenoles, *meta*-difenoles, acopladores a base de naftaleno y acopladores heterocíclicos y también sus sales de adición.

25 Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen 2-metil-5-aminofenol, 5-*N*-(β -hidroxietil)amino-2-metilfenol, 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, 3-aminofenol, 1,3-dihidroxibenceno (o resorcinol), 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2,4-diamino-1-(β -hidroxietiloxi)benceno, 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 3-ureidoanilina, 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, sesamol, 1-
30 β -hidroxietilamino-3,4-metilendioxbenceno, α -naftol, 2-metil-1-naftol, 6-hidroxiindol, 4-hidroxiindol, 4-hidroxi-*N*-metilindol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 6-hidroxibenzomorfolina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-*N*-(β -hidroxietil)amino-3,4-metilendioxbenceno y 2,6-bis(β -hidroxietilamino)tolueno, y sus sales de adición.

Generalmente, la concentración del acoplador o acopladores de oxidación es de entre el 0,0001 % y el 20 % y
35 preferentemente de entre el 0,005 % y el 6 % en peso con respecto al peso total de la composición.

En general, las sales de adición con un ácido que pueden usarse para las bases y acopladores de oxidación se eligen especialmente entre los clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, benenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

40 La composición de tinte de acuerdo con la invención puede contener también uno o más tintes directos, que pueden elegirse especialmente entre tintes de nitrobenzono neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos de quinona y en particular antraquinona neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos de azina, tintes directos de metina, azometina, triarilmetano o indoamina y tintes directos naturales.

45 Preferentemente, la composición de acuerdo con la invención comprende al menos un tinte elegido entre los tintes directos catiónicos y los tintes directos naturales.

Entre los tintes directos catiónicos que pueden usarse de acuerdo con la invención, pueden mencionarse los tintes directos azoicos catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP 714954.

50 Entre estos compuestos, pueden mencionarse más especialmente los tintes siguientes:

- cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1H-imidazolio,
- cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-aminofenil]azo]-1H-imidazolio y
- 55 - metilsulfato de 1-metil-4-[(metilfenilhidrazono)metil]piridinio.

Entre los tintes directos naturales que pueden usarse de acuerdo con la invención, pueden mencionarse lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina y apigenina. También pueden usarse extractos o decocciones que contienen estos tintes

naturales y especialmente emplastos o extractos a base de jena.

Preferentemente, el tinte o tintes directos representan del 0,001 % al 20 % en peso aproximadamente e incluso con mayor preferencia del 0,005 % al 10 % en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición.

5

Se sobreentiende que un experto en la técnica tendrá cuidado de seleccionar el adyuvante o adyuvantes, los precursores de tintes de oxidación adicionales y los tintes directos de manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con la composición de tinte de oxidación de acuerdo con la invención no se vean perjudicadas en absoluto ni sustancialmente por la adición o adiciones previstas.

10

El pH de la composición de tinte de acuerdo con la invención es generalmente de entre 3 y 12 aproximadamente y preferentemente de entre 5 y 11 aproximadamente. El valor deseado puede ajustarse mediante los agentes de acidificación o alcalinización usados normalmente en la tinción de las fibras de queratina o, alternativamente, mediante sistemas tampón estándar.

15

Entre los agentes acidificantes, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen ácidos minerales u orgánicos distintos de los ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos como ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido láctico y ácidos sulfónicos.

20 Entre los agentes alcalinizantes, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen amoníaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina y también derivados de las mismas, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y los compuestos de la fórmula:



25

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

30 La composición cosmética de acuerdo con la invención puede estar en diversas formas, tales como en forma de líquidos, cremas o geles o en cualquier otra forma que sea adecuada para la tinción de fibras de queratina y especialmente el cabello humano.

La presente solicitud de patente se refiere a un proceso en el que la composición de acuerdo con la presente
35 invención, según se define previamente, se aplica a fibras de queratina durante un tiempo suficiente para el desarrollo de la coloración deseada en presencia del agente oxidante, en que el agente oxidante se aplica antes, simultáneamente con o después de la composición.

El color puede desarrollarse a pH ácido, neutro o alcalino y el agente oxidante puede añadirse a la composición de
40 la invención justo antes del momento de uso o puede usarse a partir de una composición oxidante que lo contiene y que se aplica simultáneamente o secuencialmente con respecto a la composición de la invención.

De acuerdo con una realización particular, la composición de acuerdo con la presente invención se mezcla,
45 preferentemente en el momento de uso, con una composición que contiene, en un medio de tinción adecuado, al menos un agente oxidante, en que este agente oxidante está presente en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración.

De acuerdo con esta realización concreta, se proporciona una composición lista para usar que es una mezcla de una
50 composición de acuerdo con la invención y una composición oxidante que comprende al menos un agente oxidante, elegido preferentemente entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas oxidasas, entre las que pueden mencionarse peroxidadas, oxidoreductasas de dos electrones como las uricasas y oxigenasas de cuatro electrones como las lacasas. Se prefiere especialmente el peróxido de hidrógeno. La mezcla obtenida se aplica después a las fibras de queratina durante un tiempo suficiente para el desarrollo de la coloración deseada. Después de un tiempo de permanencia de
55 tres a 50 minutos aproximadamente y preferentemente de cinco a 30 minutos aproximadamente, las fibras de

queratina se enjuagan, se lavan con champú, se vuelven a enjuagar y después se secan.

La composición oxidante contiene también diversos adyuvantes usados convencionalmente en las composiciones de tinte para el cabello y según se definen previamente.

5

El pH de la composición oxidante que contiene el agente oxidante es tal que después de su mezcla con la composición de tinte, el pH de la composición resultante que se aplica a las fibras de queratina oscila preferentemente entre 3 y 12 aproximadamente y con mayor preferencia entre 5 y 11. El valor deseado puede ajustarse por medio de los agentes de acidificación o alcalinización usados normalmente en la tinción de las fibras de queratina, según se definen previamente.

10

La composición lista para usar que se aplica finalmente a las fibras de queratina puede estar en diversas formas, tales como en forma de líquidos, cremas o geles o en cualquier otra forma que sea adecuada para la tinción de fibras de queratina y especialmente el cabello humano.

15

Un objeto de la presente solicitud de patente es también un proceso para la tinción de fibras de queratina en el que la composición lista para usar se aplica a dichas fibras durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.

20 El tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada corresponde generalmente a un tiempo de permanencia de tres a 50 minutos aproximadamente y preferentemente de cinco a 30 minutos aproximadamente.

Un objeto de la invención es también un dispositivo de tinción con compartimentos múltiples o "kit", en el que un primer compartimento contiene la composición de tinte definida anteriormente y un segundo compartimento contiene un agente oxidante. Este dispositivo puede estar equipado con un sistema de distribución de la mezcla deseada sobre el cabello, como los dispositivos descritos en la patente FR 2586913, a nombre del solicitante.

25

Con este dispositivo, es posible teñir las fibras de queratina mediante un proceso que incluye el mezclado de una composición de tinte de acuerdo con la invención con un agente oxidante según se define previamente y la aplicación de la mezcla obtenida sobre las fibras de queratina durante un tiempo suficiente para el desarrollo de la coloración deseada.

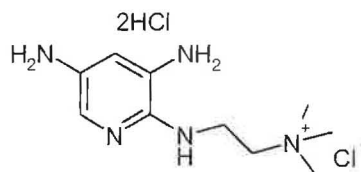
30

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención, pero sin limitarla en su naturaleza.

35 EJEMPLOS

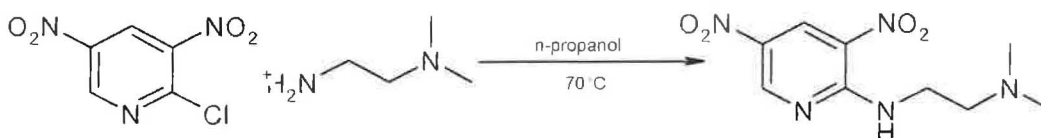
Ejemplos de síntesis:

Ejemplo 1: síntesis de diclorhidrato de cloruro de 2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanoamónio
40 (compuesto 1).



• Síntesis de N'-(3,5,dinitropiridin-2-il)-N,N-dimetiletano-1,2-diamina

45



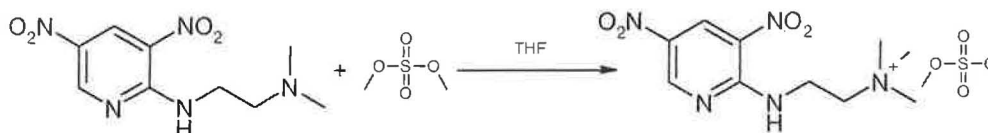
Se ponen sucesivamente 30 ml de etanol y 10,15 g (0,05 mol) de 2-cloro-3,5-dinitropiridina en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 50 ml equipado con un termómetro, un condensador, un burbujeador y un embudo de adición, con agitación magnética. El medio se calienta a 40 °C y se añaden gota a gota 8,8 g (0,1 mol) de *N,N*-dimetiletano-1,2-diamina mediante el embudo de adición durante cinco minutos y la mezcla se agita durante una hora.

Después de enfriar el medio de reacción, se vierte sobre una mezcla de hielo y agua en agitación.

10 El sólido amarillo formado se aísla por filtración en un embudo sinterizado, se lava con agua y se seca al vacío a 30 °C en presencia de un agente desecante hasta peso constante. De este modo se obtienen 10,5 g (rendimiento del 82,5 %) del compuesto esperado en forma de un sólido amarillo.

El análisis de espectrometría de masas confirma el compuesto esperado; se detectan principalmente los iones cuasimoleculares $[M+H]^+$ y $[M+Na]^+$ de la molécula esperada $C_9H_{13}N_5O_4$.

• Metilsulfato de 2-[(3,5-dinitropiridin-2-il)amino]-*N,N,N*-trimetiletanoamonio



20

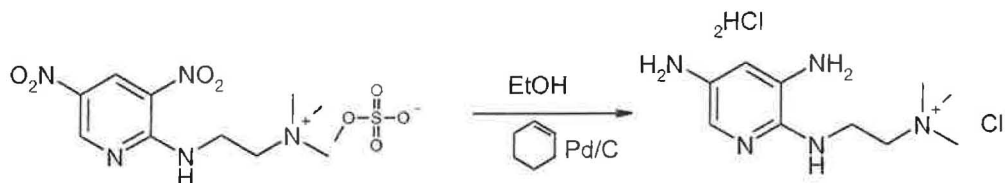
Se ponen sucesivamente 50 ml de acetato de etilo y 6,38 g (25 mmol) de *N'*-(3,5-dinitropiridin-2-il)-*N,N*-dimetiletano-1,2-diamina en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 100 ml equipado con un termómetro, un condensador, un burbujeador y un embudo de adición, con agitación magnética. Después, se vierten 3,15 g (25 mmol) de sulfato de dimetilo en esta disolución y la mezcla se agita durante una hora.

25

El sólido amarillo formado se separa por filtración, se seca por succión, se lava con acetato de etilo y después se seca al vacío a 50 °C en presencia de un agente desecante hasta masa constante. De este modo se obtienen 7 g (rendimiento del 73 %) del compuesto esperado en forma de un sólido amarillo.

30 El análisis de espectrometría de masas confirma el compuesto esperado; se detecta principalmente el catión $[C_{10}H_{16}N_5O_4]^+$ a m/z , $ESP^+ = 270$.

• Síntesis de diclorhidrato de cloruro de 2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]-*N,N,N*-trimetiletanoamonio



35

Se ponen sucesivamente 300 ml de etanol, 20 ml de agua, 24 g (62,95 mmol) de metilsulfato de 2-[(3,5-dinitropiridin-2-il)amino]-*N,N,N*-trimetiletanoamonio y 52 ml (503 mmol) de ciclohexeno en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 1 l equipado con un termómetro, un condensador y un burbujeador, con agitación magnética. El medio se calienta a 50 °C, se le añaden 12 g de paladio sobre carbón en porciones y la mezcla se calienta a reflujo durante dos horas.

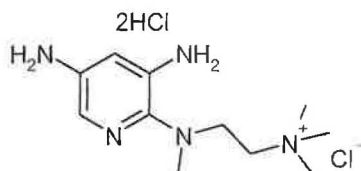
40

Después de enfriarlo en atmósfera de argón, el medio de reacción se filtra bajo una corriente de argón en un embudo sinterizado relleno de Celite y sobre un matraz de vacío que contiene 200 ml de clorhidrato de 2-propanol 45 6,0 N a 0 °C.

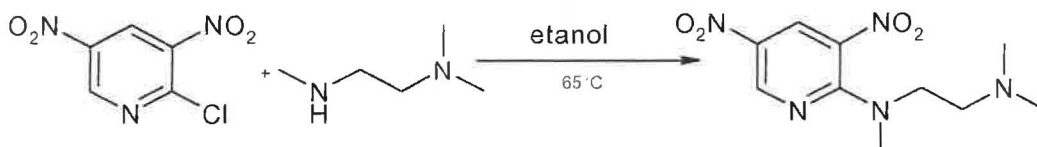
El compuesto esperado cristaliza en el matraz de vacío con agitación. El sólido se separa por filtración, se seca rápidamente por succión en un embudo sinterizado en atmósfera de argón y se lava con una mínima cantidad de *i*PrOH frío y después con 3 x 100 ml de *i*Pr₂O. El compuesto se seca al vacío a 50 °C en presencia de un agente desecante hasta peso constante. De este modo se obtienen 17,5 g (rendimiento del 87,4 %) del compuesto 5 esperado en forma de un sólido de color beige.

Los análisis de RMN (¹H, 400 MHz y ¹³C, 100,61 MHz, DMSO-*d*₆) y de espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada.

10 **Ejemplo 2:** síntesis de diclorhidrato de cloruro de 2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)(metil)amino]-*N,N,N*-trimetiletanoamonio



15 • Síntesis de *N*-(3,5-dinitropiridin-2-il)-*N',N',N'*-trimetiletano-1,2-diamina



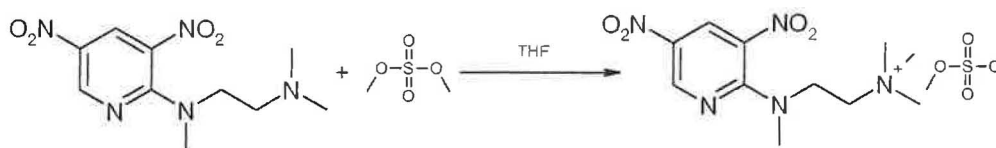
20 Se ponen sucesivamente 50 ml de etanol y 12,30 g (60,43 mmol) de 2-cloro-3,5-dinitropiridina en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 250 ml equipado con un termómetro, un condensador, un burbujeador y un embudo de adición, con agitación magnética. El medio se calienta a 40 °C y se añaden gota a gota 9,26 ml (72,52 mmol) de *N',N',N'*-trimetiletano-1,2-diamina mediante el embudo de adición durante cinco minutos y la mezcla se mantiene a 65 °C durante una hora.

25 Después de enfriar el medio de reacción, se vierte sobre una mezcla de 200 g de hielo y agua en agitación.

El sólido amarillo formado se aísla por filtración en un embudo sinterizado, se lava con agua y se seca al vacío a 30 °C en presencia de un agente desecante hasta peso constante. De este modo se aíslan 10,7 g (rendimiento del 62 %) de un sólido amarillo que corresponde al compuesto esperado.

30 El análisis de espectrometría de masas confirma el compuesto esperado; se detectan principalmente los iones cuasimoleculares [M+H]⁺ y [M+Na]⁺ de la molécula esperada C₁₀H₁₅N₅O₄.

• Metilsulfato de 2-[(3,5-dinitropiridin-2-il)(metil)amino]-*N,N,N*-trimetiletanoamonio



35

Se ponen sucesivamente 300 ml de acetato de etilo y 15,80 g (60 mmol) de *N*-(3,5-dinitropiridin-2-il)-*N',N',N'*-trimetiletano-1,2-diamina en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 500 ml equipado con un termómetro, un condensador, un burbujeador y un embudo de adición, con agitación magnética.

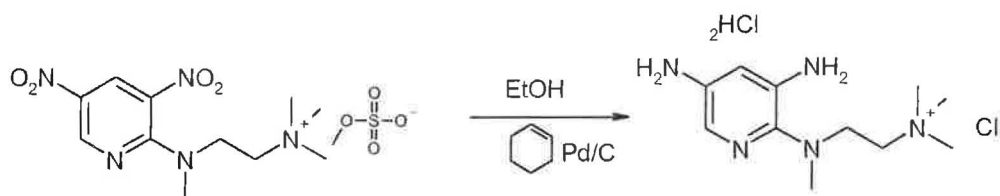
40

A esta disolución se le añaden gota a gota 12 g (120 mmol) de sulfato de dimetilo y la mezcla se agita a reflujo durante una hora.

Después del enfriamiento, el sólido amarillo formado se separa por filtración en un filtro sinterizado, se seca por succión, se lava con acetato de etilo y después se seca al vacío a 50 °C en presencia de un agente desecante hasta masa constante. De este modo se aíslan 22,3 g (rendimiento del 94 %) del compuesto esperado en forma de un sólido amarillo.

El análisis de espectrometría de masas confirma el compuesto esperado; se detecta principalmente el catión $[C_{11}H_{13}N_5O_4]^+$ a m/z, $ESP^+ = 284$.

• Síntesis de diclorhidrato de cloruro de 2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)(metil)amino]-*N,N,N*-trimetiletanoamonio



15

Se ponen sucesivamente 300 ml de etanol, 5 ml de agua, 20 g (50,60 mmol) de metilsulfato de 2-[(3,5-dinitropiridin-2-il)amino]-*N,N,N*-trimetiletanoamonio y 104 ml de ciclohexeno en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 1 l equipado con un termómetro, un condensador y un burbujeador, con agitación magnética.

20 El medio se calienta a 50 °C, se le añaden 5 g de paladio sobre carbón en porciones y la mezcla se calienta a reflujo durante dos horas.

Después de enfriarlo en atmósfera de argón, el medio de reacción se filtra bajo una corriente de argón en un embudo sinterizado relleno de Celite y sobre un matraz de vacío que contiene 250 ml de clorhidrato de 2-propanol

25 6,0 N a 0 °C.

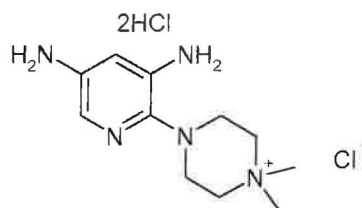
El compuesto esperado, que cristaliza en el matraz con agitación, se separa por filtración, se seca rápidamente por succión en un embudo sinterizado en atmósfera de argón y se lava con una mínima cantidad de *i*PrOH frío y después con 3 x 100 ml de *i*Pr₂O. El compuesto se seca al vacío a 50 °C en presencia de un agente desecante

30 hasta peso constante. De este modo se aíslan 12,1 g (rendimiento del 81 %) del compuesto esperado en forma de un sólido de color beige.

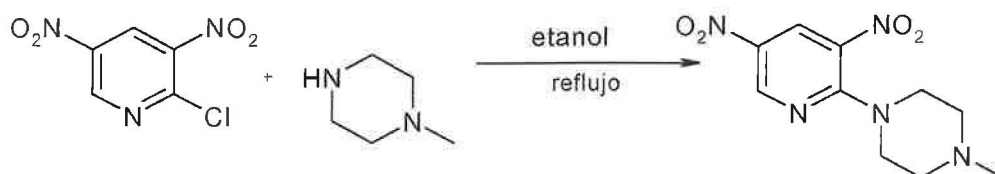
Los análisis de RMN (¹H, 400 MHz y ¹³C, 100,61 MHz, DMSO-*d*₆) y de espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada.

35

Ejemplo 3: síntesis de diclorhidrato de cloruro de 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io



40 • Síntesis de 1-(3,5-dinitropiridin-2-il)-4-metilpiperazina



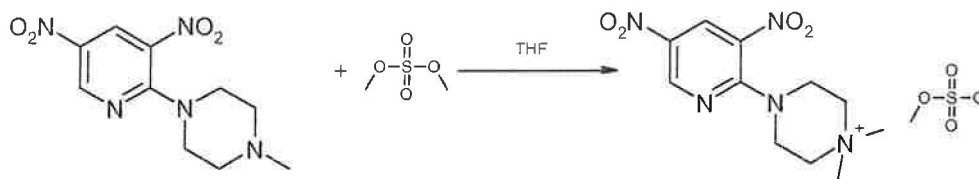
5 Se ponen sucesivamente 40 ml de etanol y 5 g (24,57 mmol) de 2-cloro-3,5-dinitropiridina en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 250 ml equipado con un termómetro, un condensador, un burbujeador y un embudo de adición, con agitación magnética. El medio se calienta a 40 °C y se añaden gota a gota 6,15 ml (49,13 mmol) de metilpiperazina mediante el embudo de adición durante cinco minutos y la mezcla se calienta a reflujo durante una hora y después se agita a temperatura ambiente durante la noche.

10 Un sólido amarillo cristaliza del medio. Se aísla por filtración en un embudo sinterizado, se lava con agua y se seca al vacío a 30 °C en presencia de un agente desecante hasta peso constante. De este modo se aíslan 5,7 g (rendimiento del 88 %) del compuesto esperado en forma de un sólido amarillo.

El análisis de espectrometría de masas confirma la estructura del compuesto esperado; se detectan principalmente los iones cuasimoleculares $[M+H]^+$ y $[M+Na]^+$ de la molécula esperada $C_{10}H_{13}N_5O_4$.

15

• Síntesis de metilsulfato de 4-(3,5-dinitropiridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io



20 Se ponen sucesivamente 100 ml de THF y 5,5 g (20 mmol) de 1-(3,5-dinitropiridin-2-il)-4-metilpiperazina en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 200 ml equipado con un termómetro, un condensador, un burbujeador y un embudo de adición, con agitación magnética.

25 A esta disolución se le añaden gota a gota 4,19 g (40 mmol) de sulfato de dimetilo y la mezcla se agita a reflujo durante una hora.

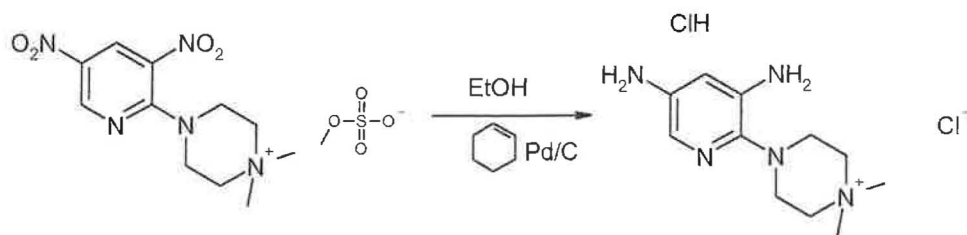
El sólido amarillo formado se separa por filtración en un embudo sinterizado, se seca por succión, se lava con THF y después se seca al vacío a 50 °C en presencia de un agente desecante hasta masa constante. De este modo se aíslan 7,4 g (rendimiento del 94 %) del compuesto esperado en forma de un sólido amarillo.

30

El análisis de espectrometría de masas confirma la estructura del compuesto esperado. Se detecta principalmente el catión esperado $[C_{15}H_{16}N_5O_4]^+$.

• Síntesis de clorhidrato de cloruro de 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io

35



Se ponen sucesivamente 50 ml de etanol, 1 ml de agua, 20 g (50,60 mmol) de metilsulfato de 4-(3,5-dinitropiridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io y 36,56 ml de ciclohexeno en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 250 ml 5 equipado con un termómetro, un condensador y un burbujeador, con agitación magnética.

El medio se calienta a 50 °C, se le añaden 3,5 g de paladio sobre carbón en porciones y la mezcla se calienta a reflujo durante 24 horas.

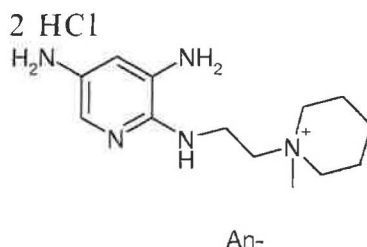
10 El medio de reacción se filtra en atmósfera de argón en un embudo sinterizado relleno de Celite y sobre un matraz de vacío que contiene 250 ml de clorhidrato de 2-propanol 6,0 N a 0 °C.

El compuesto esperado cristaliza en el matraz con agitación; se separa por filtración en un embudo sinterizado, se seca rápidamente por succión en atmósfera de argón y se lava con una mínima cantidad de iPrOH frío y después 15 con 3 x 100 ml de iPr₂O. El sólido se seca al vacío a 50 °C en presencia de un agente desecante hasta peso constante. De este modo se aíslan 4,6 g (rendimiento del 88 %) del compuesto esperado en forma de un sólido de color beige.

Los análisis de RMN (¹H, 400 MHz y ¹³C, 100,61 MHz, DMSO-d₆) y de espectrometría de masas están de acuerdo 20 con la estructura esperada.

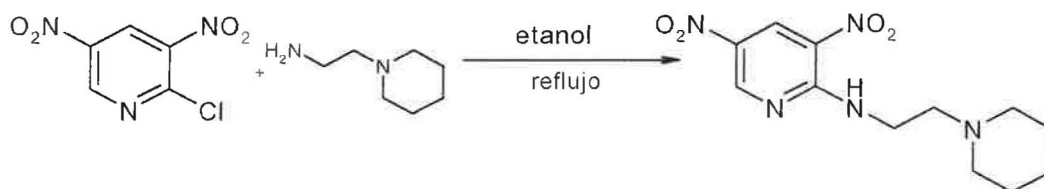
Se detecta principalmente el catión esperado [C₁₁H₂₀N₅]⁺.

25 **Ejemplo 4:** síntesis de diclorhidrato de cloruro de 1-[2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil]-1-metilpiperidinio



en que An⁻ = Cl⁻

30 • Síntesis de 3,5-dinitro-N-(2-piperidin-1-iletíl)piridin-2-amina



Se ponen sucesivamente 800 ml de etanol y 10,17 g (50 mmol) de 2-cloro-3,5-dinitropiridina en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 250 ml equipado con un termómetro, un condensador, un burbujeador y un embudo de adición, con agitación magnética. Este medio se calienta a 40 °C y se añaden gota a gota 7 ml de 2-aminoetilpiperidina mediante el embudo de adición durante cinco minutos y la mezcla se agita durante una hora.

5

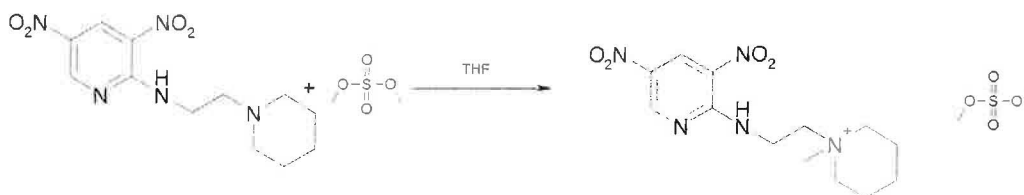
El medio, que se ha vuelto heterogéneo, se vierte después sobre 500 g de hielo. Un sólido amarillo precipita en mayor abundancia; se aísla por filtración en un embudo sinterizado, se lava con agua y se seca al vacío a 30 °C en presencia de un agente desecante hasta peso constante. De este modo se aíslan 11,5 g (rendimiento del 78 %) del compuesto esperado en forma de un sólido amarillo.

10

El análisis de espectrometría de masas confirma la estructura del compuesto esperado; se detectan principalmente los iones cuasimoleculares $[M+H]^+$ y $[M+Na]^+$ de la molécula esperada $C_{12}H_{17}N_5O_4$.

• Síntesis de metilsulfato de 1-{2-[(3,5-dinitropiridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio

15



Se ponen sucesivamente 50 ml de acetato de etilo y 6,16 g (20 mmol) de 3,5-dinitro-*N*-(2-piperidin-1-ilet)piridin-2-amina en un matraz de tres bocas y fondo redondo de 200 ml equipado con un termómetro, un condensador, un burbujeador y un embudo de adición, con agitación magnética.

20

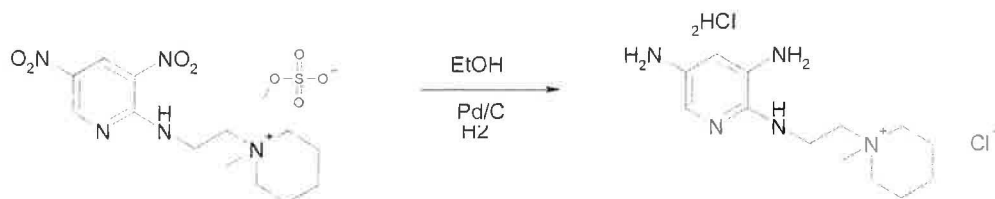
A esta disolución se le añaden gota a gota 2,52 g (20 mmol) de sulfato de dimetilo y la mezcla se agita durante una hora.

25 El sólido amarillo formado se separa por filtración en un embudo sinterizado, se seca por succión, se lava con acetato de etilo y después se seca al vacío a 50 °C en presencia de un agente desecante hasta masa constante. De este modo se aíslan 7,6 g (rendimiento del 90 %) del compuesto esperado en forma de un sólido amarillo.

El análisis de espectrometría de masas confirma la estructura del compuesto esperado. Se detecta principalmente el catión esperado $[C_{13}H_{20}N_5SO_4]^+$.

30

• Síntesis de diclorhidrato de cloruro de 1-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio



35

Se ponen sucesivamente 150 ml de etanol, 5 ml de agua, 6 g (14,2 mmol) de metilsulfato de 1-{2-[(3,5-dinitropiridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio y 1,2 g de paladio sobre carbón en un autoclave de hidrogenación de 300 ml.

Después de purgar el medio con nitrógeno y después con hidrógeno, la reacción se lleva a cabo con una presión de hidrógeno de 800 kPa y una exotermicidad de 75 °C.

40

Después de enfriar el medio y purgarlo con hidrógeno, se elimina el catalizador con nitrógeno y el líquido se vierte en atmósfera de nitrógeno sobre 100 ml de clorhidrato de isopropanol 6 N.

El sólido de color beige que cristaliza lentamente en condiciones de frío se seca rápidamente por succión en un embudo sinterizado en atmósfera de argón y se lava con una mínima cantidad de iPrOH frío y después con 3 x 100 ml de iPr₂O. El sólido obtenido se seca al vacío a 50 °C en presencia de un agente desecante hasta peso constante. De este modo se aíslan 4,8 g (rendimiento del 94 %) del compuesto esperado en forma de un sólido de color beige.

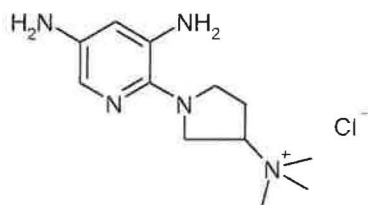
5

Los análisis de RMN (¹H, 400 MHz y ¹³C, 100,61 MHz, DMSO-d₆) y de espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada.

Se detecta principalmente el catión esperado [C₁₃H₂₄N₅]⁺.

10

Ejemplo 5: síntesis de clorhidrato de cloruro de 1-(3,5-diaminopiridin-2-il)-N,N,N-trimetilpirrolidin-3-amonio. (referencia) HCl



15

El procedimiento es idéntico al descrito en el ejemplo 4, en que la amina es N-dimetilpirrolidin-3-amina.

El compuesto de color beige clorhidrato de cloruro de 1-(3,5-diaminopiridin-2-il)-N,N,N-trimetilpirrolidin-3-amonio se obtiene con un rendimiento del 65 %.

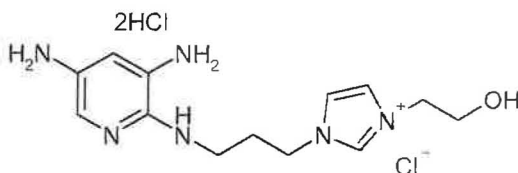
20

Los análisis de RMN (¹H, 400 MHz y ¹³C, 100,61 MHz, DMSO-d₆) y de espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada.

Se detecta principalmente el catión esperado [C₁₂H₂₂N₅]⁺.

25

Ejemplo 6: síntesis de diclorhidrato de cloruro de 1-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)-amino]propil}-3-(2-hidroxi-etil)-1H-imidazol-3-io



30

El proceso se realiza de manera idéntica al ejemplo 4, en que para la sustitución se usa 3-aminopropilimidazol y para la cationización cloroetanol, a lo que sigue una reducción catalítica en un autoclave.

Los análisis de RMN (¹H, 400 MHz y ¹³C, 100,61 MHz, DMSO-d₆) y de espectrometría de masas están de acuerdo con la estructura esperada.

35

Se detecta principalmente el catión esperado [C₁₃H₂₁N₅O]⁺.

EJEMPLOS DE TINCIÓN

40

Se preparan las siguientes composiciones de tinte:

Ejemplos	1	2	3	4
diclorhidrato de cloruro de 2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanoamónio	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
dimetanosulfonato de 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona	10 ⁻³ mol	-	-	-
clorhidrato de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol	-	10 ⁻³ mol	-	-
clorhidrato de cloruro de 4-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io	-	-	10 ⁻³ mol	-
diclorhidrato de cloruro de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-3-metil-1H-imidazol-3-io	-	-	-	10 ⁻³ mol
Soporte del tinte (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada (cantidad adecuada)	100 g	100 g	100 g	100 g
Tono observado	intensa coloración roja	gris intenso	verde intenso	verde intenso
Ejemplos	5	6	7	8
diclorhidrato de cloruro de 2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanoamónio	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
dimetanosulfonato de 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona	10 ⁻³ mol	-	-	-
clorhidrato de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol	-	10 ⁻³ mol	-	-
clorhidrato de cloruro de 4-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io	-	-	10 ⁻³ mol	-
diclorhidrato de cloruro de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-3-metil-1H-imidazol-3-io	-	-	-	10 ⁻³ mol
Soporte del tinte (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada (cantidad adecuada)	100 g	100 g	100 g	100 g
Tono observado	rojo intenso	marrón grisáceo intenso	verde grisáceo intenso	verde intenso
Ejemplos	9	10	11	12
clorhidrato de cloruro de 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
dimetanosulfonato de 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona	10 ⁻³ mol	-	-	-
clorhidrato de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol	-	10 ⁻³ mol	-	-
clorhidrato de cloruro de 4-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io	-	-	10 ⁻³ mol	-
diclorhidrato de cloruro de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-3-metil-1H-imidazol-3-io	-	-	-	10 ⁻³ mol
Soporte del tinte (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada (cantidad adecuada)	100 g	100 g	100 g	100 g
Tono observado	intensa coloración roja	intensa coloración rojo marrón	verde grisáceo intenso	intensa coloración verde
Ejemplos	13	14	15	16
diclorhidrato de cloruro de 1-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
dimetanosulfonato de 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-	10 ⁻³ mol	-	-	-

pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona				
clorhidrato de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol	-	10 ⁻³ mol	-	-
clorhidrato de cloruro de 4-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io	-	-	10 ⁻³ mol	-
diclorhidrato de cloruro de 1-[2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil]-3-metil-1H-imidazol-3-io	-	-	-	10 ⁻³ mol
Soporte del tinte (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada (cantidad adecuada)	100 g	100 g	100 g	100 g
Tono observado	intensa coloración roja	intensa coloración rojo marrón	verde grisáceo intenso	intensa coloración verde
(*) : soporte del tinte (1) pH 9,5				

Etanol de 96°	20,8 g
Metabisulfito de sodio como disolución acuosa al 35 % en peso	0,23 g MA
Sal pentasódica del ácido dietilentriaminopentaacético como disolución acuosa al 40 % en peso	0,48 g MA
Poliglucósido de alquilo C ₈ -C ₁₀ como disolución acuosa al 60 % en peso	3,6 g MA
Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol con 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Amoníaco acuoso con el 20 % en peso de NH ₃ en agua	2,94 g
MA: material activo	

En el momento de uso, cada una de las composiciones se mezcla con un peso igual a 20 volúmenes de una disolución de peróxido de hidrógeno acuoso (6 % en peso). Se obtiene un pH final de 9,5.

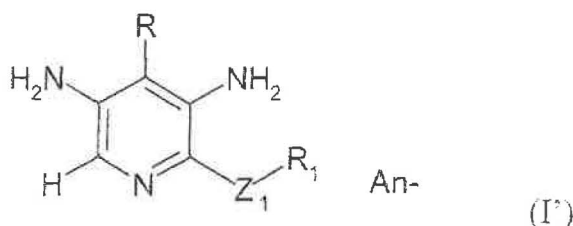
5

Las mezclas obtenidas se aplican a mechones de cabello gris que contienen el 90 % de cabellos blancos. Después de un tiempo de permanencia de 30 minutos, los mechones se enjuagan, se lavan con un champú estándar, se vuelven a enjuagar y se secan para obtener los tonos mencionados.

REIVINDICACIONES

1. Aminopiridina catiónica elegida entre:

5 • los compuestos de la fórmula general (I'), sales de adición de ácido de los mismos y solvatos de los mismos:



en los que el grupo Z_1R_1 es catiónico,

10 Z_1 es un átomo de oxígeno o un grupo NR_2 ;

R_2 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, un radical bencilo o un radical acetilo;

R_1 es un radical alquilo C_1-C_{10} saturado, lineal o ramificado, sustituido o interrumpido con un radical catiónico, interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno y/o uno o más grupos NR_2 , sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales hidroxilo y alcoxi o hidroxialquilo C_1-C_4 , en que dicho radical

15 catiónico es un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario; o R_1 es un heterociclo catiónico de cinco a ocho miembros, saturado, insaturado o aromático, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_4 , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 ; cuando Z_1 representa NR_2 :

20

• R_1 y R_2 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_{10} , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 , en que este heterociclo posiblemente contiene uno o más heteroátomos elegidos entre N y O, preferentemente N, o

25

• R_1 y R_2 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo no catiónico insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido con un radical catiónico y sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C_1-C_{10} , hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tio, alquil(C_1-C_4)tio, carboxilo, alquil(C_1-C_4)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C_1-C_4 ; en que dicho radical catiónico es un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario;

30

R se elige entre un átomo de hidrógeno, halógenos elegidos entre flúor, cloro y bromo y radicales alquilo C_1-C_4 lineal

35 o ramificado, carboxilo ($-COOH$) y alcoxi(C_1-C_4)carbonilo;

An^- representa un anión o una mezcla de aniones;

• los compuestos siguientes, sales de adición de ácido de los mismos y solvatos de los mismos:

40 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1-(2-hidroxietil)-1-metilpiperazin-1-io,

4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1,1-bis(2-hidroxietil)piperazin-1-io,

4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-trimetiletano)morfolinamonio,

4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-trimetilmetano)morfolinamonio,

4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-metildietiletano)morfolinamonio,

45 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-metildietilmetano)morfolinamonio,

4-(3,5-diaminopiridin-2-il)morfolin-2-1,1-dimetilpirrolidinio,

(3,5-diaminopiridin-2-il)-3-trimetilpiperidinamonio,

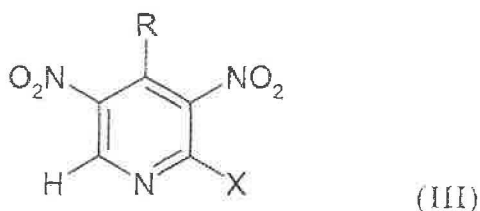
(3,5-diaminopiridin-2-il)-4-trimetilpiperidinamonio.

50 2. Aminopiridna catiónica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el radical catiónico es un *N,N*-

dimetilpiperazinio o un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario, en que este amonio cuaternario es del tipo -N⁺RaRbRc, en que Ra, Rb y Rc, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₆ que puede estar sustituido con un hidroxilo, Ra y Rb pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros y el radical Rc, cuando está presente, es un radical alquilo C₁-C₆ que puede estar sustituido con un hidroxilo.

3. Aminopiridina catiónica de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el amonio cuaternario se elige entre los radicales trimetilamonio, trietilamonio, dimetiletilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietilpropilamonio, hidroxietildietilamonio, di-β-hidroxietilmetilamonio, tri-β-hidroxietilamonio, *N*-metilpiperidinio, *N*-metilpirrolidinio, *N*-metilmorfolinio, imidazolio, hidroxietilimidazolio, metilimidazolio y *N*-metilpiperazinio.
4. Aminopiridina catiónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que R₁ es un radical alquilo C₁-C₈ sustituido o interrumpido con un radical catiónico según se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno y/o uno o más grupos NR₂, sustituido opcionalmente con un radical hidroxilo.
5. Aminopiridina catiónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que Z₁ es un átomo de oxígeno o NR₂, en que R₂ se elige entre hidrógeno y un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y R₁ representa un radical alquilo C₂-C₈ saturado lineal, interrumpido opcionalmente con un átomo de oxígeno o con un grupo NH, sustituido opcionalmente con un radical hidroxilo y sustituido o interrumpido con un radical catiónico elegido entre los radicales trimetilamonio e imidazolio.
6. Aminopiridina catiónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que Z₁ es un grupo NR₂ y R₁ y R₂ forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C₁-C₁₀ e hidroxialquilo C₁-C₁₀.
7. Aminopiridina catiónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que Z₁ es un grupo NR₂ y R₁ y R₂ forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo no catiónico insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido con un radical catiónico según se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
8. Aminopiridina catiónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, de manera que se elige entre los compuestos siguientes: 2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]-*N,N,N*-trimetiletanoamonio, 2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)(metil)amino]-*N,N,N*-trimetiletanoamonio, 1-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio, 1-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-3-(2-hidroxietil)-1H-imidazol-3-io, 1-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-1-metilpiperidinio, 1-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-1-metilpirrolidinio, 1-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-1-metilpirrolidinio, 1-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, 4-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-4-metilmorfolin-4-io, 4-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-4-metilmorfolin-4-io, 1-[2-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)etil]-1-metilpiperidinio, 1-[2-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)etil]-1-metilpirrolidinio, 1-[2-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)etil]-3-metil-1H-imidazol-3-io, 4-[2-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)etil]-4-metilmorfolin-4-io, 2-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)-*N,N,N*-trimetiletanoamonio, 3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)-*N,N,N*-trimetilpropano-1-amonio, 2-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etoxi}-*N,N,N*-trimetiletanoamonio, 3-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etoxi}-*N,N,N*-trimetilpropano-1-amonio, 1-(2-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etoxi}etil)-1-metilpiperidinio, 1-{3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]propil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, 1-[3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)propil]-3-metil-1H-imidazol-3-io, 4-[3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)propil]-1,1-dimetilpiperazin-1-io, 1-(3-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etoxi}propil)-1-metilpiperidinio, 4-[3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)propil]-4-metilmorfolin-4-io, 1-[3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)propil]-1-metilpirrolidinio, 3-({2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}amino)-*N*-etil-*N*-metil-*N*-propilpropano-1-amonio, 3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]-*N,N,N*-trimetilpropano-1-amonio, 3-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil)-*N,N,N*-trimetilpropano-1-amonio, 1-{2-[(3,5-diaminopiridin-2-il)amino]etil}-3-(2-hidroxietil)-1H-imidazol-3-io, 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1-(2-hidroxietil)-1-metilpiperazin-1-io, 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1,1-bis(2-hidroxietil)piperazin-1-io, 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-trimetiletano)morfolinamonio, 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-metildietiletano)morfolinamonio, 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-2-morfolin-1,1-dimetilpirrolidinio, (3,5-diaminopiridin-2-il)-3-trimetilpiperidinamonio, (3,5-diaminopiridin-2-il)-4-trimetilpiperidinamonio, 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)(2-trimetilmetano)morfolinamonio, 4-(3,5-diaminopiridin-2-il) (2-metildietilmetano)morfolinamonio.

9. Proceso para la síntesis de una aminopiridina catiónica de la fórmula general (I') a partir de un compuesto de la fórmula (III):



5

en la que X representa un halógeno o un grupo SO_2R_3 , en que R_3 se elige entre alquilos $\text{C}_1\text{-C}_4$, el radical fenilo y un radical metilfenilo,

10 y R se elige entre un átomo de hidrógeno, halógenos elegidos entre flúor, cloro y bromo y radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, carboxilo ($-\text{COOH}$) y alcoxi($\text{C}_1\text{-C}_4$)carbonilo, en que dicho proceso comprende al menos las etapas siguientes, en este orden:

- sustitución del grupo X con un grupo Z_1R_1 , según se define en la reivindicación 1,
- reducción de los grupos nitro.

15

10. Composición cosmética de tinte lista para usar que comprende, en un medio de tinción adecuado:

- al menos un acoplador catiónico de la fórmula general (I), sales de adición de ácido del mismo y solvatos del mismo:

20



(I)

en el que el grupo Z_1R_1 es catiónico,

Z_1 es un átomo de oxígeno o un grupo NR_2 ;

25 R_2 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, un radical bencilo o un radical acetilo;
 R_1 es un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ saturado, lineal o ramificado, sustituido o interrumpido con un radical catiónico, interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno y/o uno o más grupos NR_2 , sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales hidroxilo y alcoxi o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en que dicho radical catiónico es un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario; o R_1

30 es un heterociclo catiónico de cinco a ocho miembros, saturado, insaturado o aromático, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxilo, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, amino, alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, dialquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, tio, alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)tio, carboxilo, alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; cuando Z_1 representa NR_2 :

35

- R_1 y R_2 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros, en que al menos uno de cuyos miembros del anillo es un amonio cuaternario, sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, hidroxilo, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, amino, alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, dialquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, tio, alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)tio, carboxilo, alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en que este heterociclo

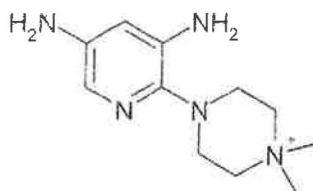
posiblemente contiene uno o más heteroátomos elegidos entre N y O, preferentemente N, o

- 5 ▪ R₁ y R₂ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo no catiónico saturado o insaturado de cinco a ocho miembros, sustituido con un radical catiónico y sustituido opcionalmente con uno o más radicales elegidos entre radicales alquilo C₁-C₁₀, hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, amino, alquil(C₁-C₄)amino, dialquil(C₁-C₄)amino, tio, alquil(C₁-C₄)tio, carboxilo, alquil(C₁-C₄)carbonilo, sulfonilo, amido e hidroxialquilo C₁-C₄; en que dicho radical catiónico es un radical saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que comprende un amonio cuaternario;

- 10 R se elige entre un átomo de hidrógeno, halógenos elegidos entre flúor, cloro y bromo y radicales alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, carboxilo (-COOH) y alcoxi(C₁-C₄)carbonilo,
An⁻ representa un anión o una mezcla de aniones,

- y al menos un agente oxidante.

- 15 11. Composición cosmética de tinte lista para usar de acuerdo con la reivindicación 10, en que el acoplador catiónico de la fórmula (I) es



- 20 4-(3,5-diaminopiridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-io, An⁻.

12. Composición cosmética de tinte lista para usar de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en que el agente oxidante se elige entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, perácidos y enzimas oxidasas.

25

13. Proceso para la tinción de fibras de queratina, **caracterizado porque** una composición de tinte cosmético que comprende, en un medio de tinción adecuado, al menos una aminopiridina catiónica según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y 10 a 11 se aplica a dichas fibras durante un tiempo suficiente para el desarrollo de la coloración deseada en presencia de un agente oxidante, en que el agente oxidante se aplica

30 antes de, simultáneamente con o después de la composición.

14. Dispositivo con compartimentos múltiples, en que un primer compartimento contiene la composición cosmética para la tinción de fibras de queratina según se define en las reivindicaciones 10 a 11 y un segundo compartimento contiene el agente oxidante.