

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 051 791**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **16 54682**

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 D 231/38** (2016.01), A 61 K 8/34, A 61 K 8/41,
A 61 K 8/49, A 61 Q 5/10

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ NOUVELLE BASE D'OXYDATION DERIVEE DE 1-HEXYL-4,5-DIAMINOPYRAZOLE, LA COMPOSITION LES CONTENANT ET LEUR UTILISATION EN TEINTURE D'OXYDATION DE FIBRES KERATINIQUES.

②② Date de dépôt : 25.05.16.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 01.12.17 Bulletin 17/48.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 05.04.19 Bulletin 19/14.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : FALDI AZIZ.

⑦③ Titulaire(s) : *L'OREAL Société anonyme*.

⑦④ Mandataire(s) : *L'OREAL Société anonyme*.

FR 3 051 791 - B1



NOUVELLE BASE D'OXYDATION DERIVEE DE 1-HEXYL-4,5-DIAMINOPYRAZOLE, LA COMPOSITION LES CONTENANT ET LEUR UTILISATION EN TEINTURE D'OXYDATION DE FIBRES KERATINIQUES.

5 La présente invention concerne de nouveaux composés dérivés de 1-hexyl-1*H*-pyrazole-4,5-diamine substitués en position 3 par un groupe (C₁-C₆)alkyle ou (C₂-C₆)alcényle, une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques le(s) contenant, un procédé de préparation desdits dérivés 1-hexyl-1*H*-pyrazole-4,5-diamine, des intermédiaires réactionnels, un procédé
10 de teinture d'oxydation mettant en œuvre la composition, l'utilisation desdits dérivés 1-hexyl-1*H*-pyrazole-4,5-diamine pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques ainsi qu'un kit.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
15 colorant d'oxydation appelés généralement bases d'oxydation. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Ces bases d'oxydation sont en général des ortho- ou paraphénylènediamines, des ortho-
20 ou para-aminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de pyrazole ou de pyrazolo pyrimidine.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des modificateurs de coloration appelés aussi coupleurs, ces derniers étant choisis notamment parmi les
25 métadiamines aromatiques, les méta-aminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire à un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue aux agents
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (c'est-à-dire
10 abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

De plus, pour un certain nombre d'applications, on recherche des colorants donnant sur les cheveux des nuances chromatiques et/ou intenses.

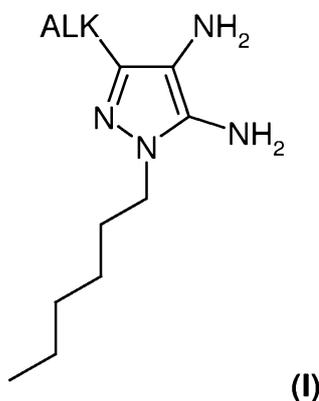
15 Il est déjà connu par exemple dans la demande de brevet EP 375 977 d'utiliser en coloration d'oxydation pour la teinture de fibres kératiniques des dérivés de 4,5-diaminopyrazole. Il est aussi connu dans les demandes de brevets EP 873 109, EP 871 426 et EP 692 245 des compositions pour la teinture par oxydation comprenant des dérivés diaminopyrazoles et des
20 coupleurs du type métaphénylènediamine, métaaminophénol ou benzoxazine.

En outre une série de demandes de brevet décrit l'utilisation de base d'oxydation 1-hexyl-4,5-diaminopyrazole dans la coloration d'oxydation des cheveux (WO 2013122989, WO 2013122990, US 20120210519, US
25 20120210520, US 20120210521, US 20120210522, US 20120210524, US 20120210525, et US 20120210526).

Cependant, ces compositions ne permettent pas de satisfaire à toutes les exigences ci-dessus, notamment en termes de ténacité au lavage et/ou à la lumière.

La présente invention a pour but de développer de nouveaux composés et compositions tinctoriales les contenant permettant d'obtenir des couleurs de large gamut et ne présentant pas les inconvénients des teintures de la technique antérieure. En particulier, l'invention a pour but de développer des colorations puissantes, particulièrement chromatiques et brillantes, peu sélectives et présentant d'excellentes propriétés de résistance aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques notamment vis-à-vis de la lumière et/ou au lavage.

A cet effet, la présente invention a pour objet de nouveaux composés dérivés du 1-hexyl-4,5-diaminopyrazole de formule **(I)** suivante :



Ainsi que leurs sels d'addition aux acides organiques ou minéraux, leurs tautomères, leurs solvates tels que les hydrates ;
 Formule **(I)** dans laquelle **ALK** représente un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou (C₂-C₆)alcényle, linéaire ou ramifié, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle.

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, à titre de base d'oxydation au moins un dérivé 1-hexyl-4,5-diaminopyrazole de formule **(I)** tel que défini ci-dessus, ou l'un de ses sels d'addition avec un acide, ses tautomères et solvates tels que les hydrates.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre une telle composition et l'utilisation des dérivés 1-hexyl-4,5-diaminopyrazole de formule (I) tel que défini ci-dessus, pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier humaines telles que
 5 les cheveux.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des dérivés 1-hexyl-4,5-diaminopyrazole de formule (I) tel que défini ci-dessus et des intermédiaires de réaction (4) et (4') tels que définis ci-après.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues à partir de la
 10 composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes, particulièrement brillantes et chromatiques. Elles présentent en outre d'excellentes propriétés de résistance vis-à-vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, transpiration, frottements) en particulier vis-à-vis des shampoings successifs et de la lumière.

15

Dans le cadre de la présente invention, sauf indication contraire, on entend :

- par « *alkyle* », un radical linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, en particulier de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, *n*-propyle, iso-propyle, butyle, *n*-pentyle, *n*-hexyle, de
 20 préférence méthyle ;
- par « *alcényle* », un radical comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone, et contenant au moins une double liaison, de préférence entre 1 et 3 doubles liaisons, conjuguées ou non, tel que éthylènyle ;
- 25 - par « *sel d'acide organique ou minéral* », on entend les sels cosmétiquement acceptables, plus particulièrement les sels issus i) d'acides minéraux et d'acides halogénés tels que les sels d'acide chlorhydrique HCl, d'acide bromhydrique HBr, d'acide sulfurique H₂SO₄, ii) d'acides (C₁-C₆)alkylsulfoniques : Alk-S(O)₂OH tels que
 30 d'acide méthylsulfonique et d'acide éthylsulfonique ; iii) d'acides arylsulfoniques : Ar-S(O)₂OH avec Ar représentant un groupe aryle en

- particulier phényle tel que les sels dérivés d'acide benzène sulfonique et d'acide toluène sulfonique ; iv) d'acides (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkylcarboxyliques tels que les sels d'acide citrique ; d'acide succinique ; d'acide tartrique ; d'acide lactique, x) d'acides (C₁-C₆)alkoxysulfiniques : Alk-O-S(O)OH tels que d'acide méthoxysulfinique et d'acide éthoxysulfinique ; iv) d'acides aryloxysulfiniques tels que d'acide toluèneoxyulfinique et d'acide phénoxyulfinique ; vi) d'acide phosphorés tels que l'acide phosphorique H₃PO₄ ; v) d'acide (C₁-C₆)alkylcarboxyliques tels que acétique CH₃C(O)OH ; xiv) d'acide triflique CF₃SO₃H et vii) d'acide tétrafluoroborique HBF₄ ;
- 5
- 10
- par « *contre-ion anionique* » on entend un anion ou un groupement anionique issu de sel d'acide organique ou minéral contrebalançant la charge cationique du composé ; plus particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les C₁-C₆ alkylsulfonates : Alk-S(O)₂O⁻ tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : Ar-S(O)₂O⁻ tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : Alk-O-S(O)O⁻ tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates : Ar-O-S(O)O⁻ tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alcoxysulfates : Alk-O-S(O)₂O⁻ tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ; xii) les aryloxysulfates : Ar-O-S(O)₂O⁻, xiii) les phosphates O=P(OH)₂O⁻, O=P(O⁻)₂-OH O=P(O⁻)₃ , HO-[P(O)(O⁻)]_w-P(O)(O⁻)₂ avec w étant un entier ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate, xvii) le disulfate disulfate (O=)₂S(O⁻)₂ ou SO₄²⁻ et le monosulfate HSO₄⁻ ;
- 15
- 20
- 25
- le contre ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, assure l'électroneutralité de la molécule ainsi il est entendu que lorsque l'anion comprend plusieurs charges anioniques alors le même anion peut servir à l'électroneutralité de plusieurs groupes cationiques
- 30

- dans la même molécule ou alors peut servir à l'électroneutralité de plusieurs molécules ; par exemple un composé qui contient deux charges cationiques peut contenir soit deux contre ions anioniques « *monochargés* » ou soit contient un contre ion anionique « *bichargé* »
- 5 tel que $(O=)_2S(O^-)_2$ ou $O=P(O^-)_2-OH$;
- un radical « *aryle* » représente un groupement carboné mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 6 à 22 atomes de carbone, et dont au moins un cycle est aromatique ; particulièrement le radical aryle est un phényle, biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphthyle, de préférence phényle ;
 - 10 - un « *radical hétéroaryle* » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, éventuellement cationique, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, et de soufre, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisis parmi
 - 15 acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tetrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle,
 - 20 naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyltriazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrylyle,
 - 25 triazolyle, xanthyle et son sel d'ammonium ;
 - les radicaux « *aryle* » ou « *hétéroaryle* » ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :
 - 30 ▪ un radical alkyle en C_1-C_6 , éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxyle, alkoxy en C_1-C_2 , (poly)-hydroxyalkoxy en C_2-C_4 , acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en

- C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou, les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;
- 5
- un atome d'halogène;
 - un groupement hydroxyle ;
 - un radical alkoxy en C₁-C₂ ;
- 10
- un radical (poly)-hydroxyalkoxy en C₂-C₄ ;
 - un radical amino ;
 - un radical hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;
 - un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- 15
- un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins :
- 20
- i) un groupement hydroxyle,
 - ii) un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué
- 25
- comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote,
 - iii) un groupement ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C₁-C₄; et M⁻ représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant,
- 30
- iv) ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement

cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;

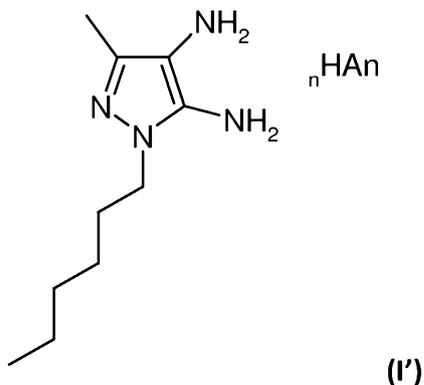
- 5 ▪ un radical acylamino (-NR-C(O)-R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ;
- 10 ▪ un radical carbamoyle ((R)₂N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle ;
- 15 ▪ un radical alkylsulfonyle (R'-S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ; un radical aminosulfonyle ((R)₂N-S(O)₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle,
- 20 ▪ un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupement cyano ;
- un groupement nitro ou nitroso ;
- 25 ▪ un groupement polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ;

L'expression « *au moins un* » est équivalente à l'expression « *un ou plusieurs* ».

Les fibres kératiniques traitées par le procédé ou celle qui sont utilisées selon l'invention sont en particulier des fibres kératiniques humaines et de préférence les cheveux.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, **ALK** représente un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, éthyle, *n*-propyle. Préférentiellement le ou les composés de l'invention sont tels que **ALK** représente un groupe méthyle.

- 5 Plus particulièrement le ou les composés de l'invention sont choisis parmi les composés de formule (**I'**) suivante :



Ainsi que leurs tautomères et leurs solvates tels que les hydrates ;

formule (**I'**) dans laquelle :

- 10 - **HAn** représente un acide organique ou minéral ;
- **An** représente le contre ion anionique dudit acide organique ou minéral, il représente de préférence un contre ion anionique choisi parmi sulfate, halogénure tel que chlorhydrate, bromhydrate, acétate, citrate, tartrate tosylate, et mésylate, méthanesulfonate ; plus préférentiellement An
- 15 représente un groupe sulfate, chlorhydrate, acétate, méthanesulfonate ; encore plus préférentiellement sulfate et chlorhydrate ;
- **n** représente nombre entier ou non, compris inclusivement entre 0,5 et 4, particulièrement n vaut 0,5 ; 1 ou 2 ;

étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors An peuvent être

- 20 identiques ou différents entre eux.

Selon un mode de réalisation particulier le ou les colorants de formule (**I**) ou (**I'**) sont sous forme salifiée par **n** acides organiques ou minéral **nHAn**, avec **n** et **HAn** tel que défini pour (**I'**) et dont le ou les acides sont choisis parmi les

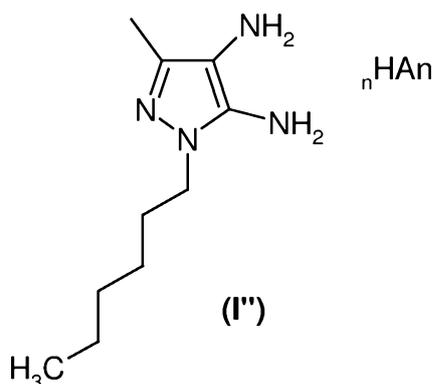
- 25 acides sulfoniques tels que l'acide méthane sulfonique, l'acide paratoluène

sulfonique, l'acide sulfurique, les acides halogénés tels que l'acide chlorhydrique et bromhydrique, les acides (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkylcarboxyliques tels que l'acide acétique, l'acide citrique, ou l'acide tartrique.

- 5 Plus préférentiellement, **An** représente un groupe sulfate, chlorhydrate, acétate, méthanesulfonate ; encore plus préférentiellement sulfate et chlorhydrate.

La présente invention concerne le composé 1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazole-4,5-diamine salifié, en particulier sous forme hemisulfate ou sulfate, ainsi que les compositions le contenant pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines.

Selon un mode de réalisation préféré le ou les colorants de formule (I) ou (I') sont choisis parmi ceux de formule (I'') ainsi que ses solvates tels que les hydrates :



formule (I'') dans laquelle HAn est tel que défini précédemment n représente un nombre entier ou non compris inclusivement entre 0,5 et 2, en particulier n vaut 0.5, 1 ou 2.

- 20 De préférence An est un contre ion anionique choisi parmi sulfate, chlorhydrate, tartrate, acétate, bromhydrate, tosylate, mésylate, méthanesulfonate, citrate.

Préférentiellement les composés de l'invention sont tels que, An est choisi parmi sulfate, chlorhydrate, acétate, et méthanesulfonate, plus préférentiellement An est choisi parmi sulfate, chlorhydrate, et méthanesulfonate; encore plus préférentiellement sulfate et chlorhydrate.

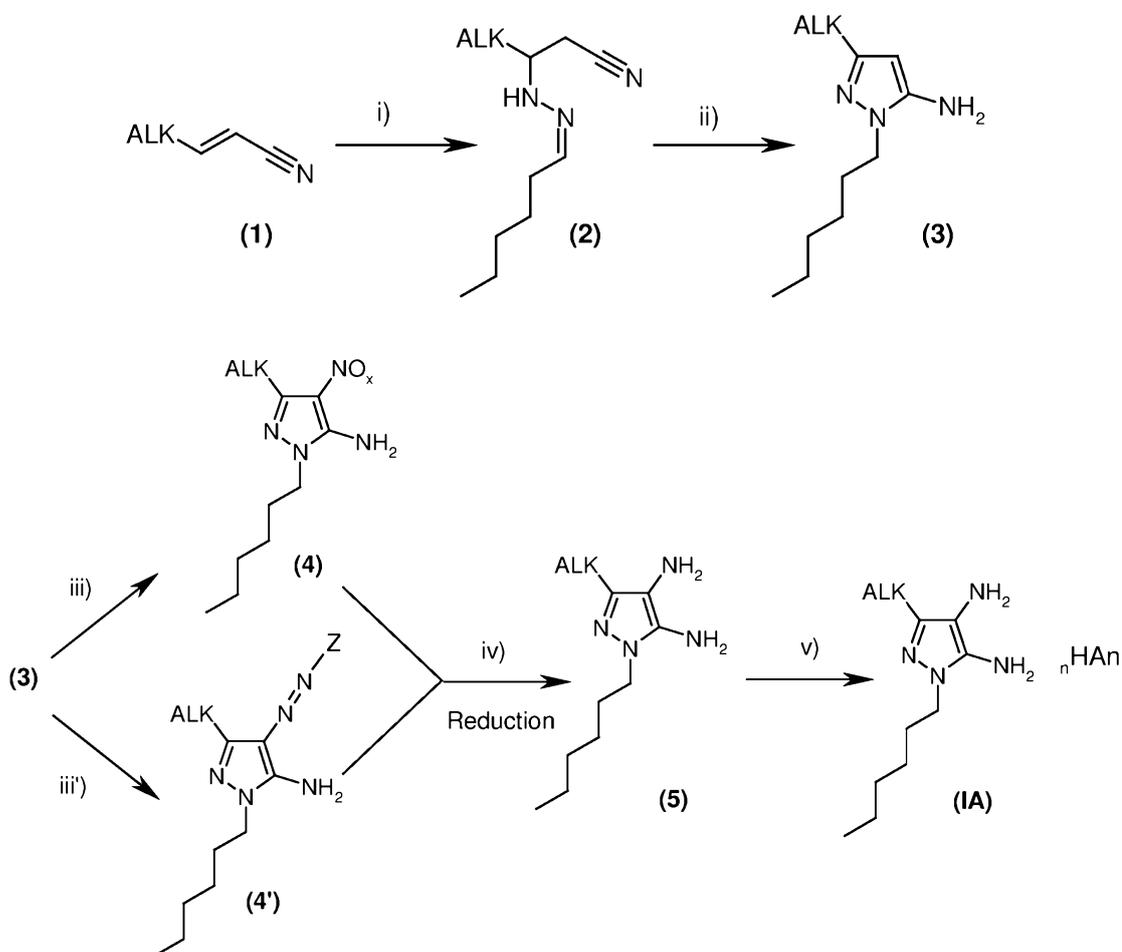
- 5 De façon particulière, $n \text{ HAn}$ représente 0,5 H_2SO_4 , 1 H_2SO_4 , 2 HCl .

Procédé de préparation des composés de formule (I) ou (I')

Le ou les composés de formule (I) ou (I') tels que définis précédemment sont synthétisés par des méthodes classiques connues par l'homme du métier.

- 10 Le composé de structure (I) peut être obtenu par exemple *via* le procédé de synthèse selon le schéma 1 ci-dessous :

Schéma 1 :



Composés **1** à **4**, **4'** et **5** et (**IA**) dans lesquels **ALK** sont tels que définis pour les composés de formule (**I**) tels que définis précédemment, de préférence **ALK** représente un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, **An** et **n** étant tels que définis précédemment, **x** vaut 1 ou 2, et **Z** représentant un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle éventuellement substitué;

Procédé qui consiste à faire réagir :

- 10 - lors de l'étape i) un dérivé nitrile ALK-CH=CH-CN (**1**) avec l'hydrazine pour conduire après une réaction nucléophile de l'hydrazine sur (1) de type Michael 1,2 puis addition du *n*-hexanal CH₃-(CH₂)₄-C(O)H, de préférence à basse température telle que 0 °C et sous atmosphère inerte, pour conduire au composé de formule (**2**) ; puis
- 15 - lors de l'étape ii) le composé (**2**) avec un agent alcalin de préférence stériquement encombré, en particulier choisi parmi les (C₃-C₁₀)alcanolate de sel alcalin et alcalino terreux dont la partie alkyle est ramifiée ou stériquement encombré, tel que les terbutylates de métaux alcalins, alcalino terreux ou d'ammonium de préférence de sodium ou potassium, de préférence sous atmosphère inerte dans un solvant organique de préférence protique polaire tel que (C₃-C₁₀)alcanol dont

20 la partie alkyle est linéaire ou ramifiée, tel que les terbutanol pour conduire après cyclisation intramoléculaire au dérivé 1-héxyl-5-aminopyrazolone (**3**) ;
- 25 - lors de l'étape iii) le composé (**3**) est nitré en particulier dans un solvant protique polaire tel que l'éthanol et à basse température tel que à 0 °C par l'addition de (C₁-C₆)alkylnitrile, tel que l'isopentyle nitrile, suivi de l'ajout d'acide minéral, de préférence halogéné tel que l'acide chlorhydrique, à basse température de préférence à 0 °C, puis est ajouté de l'ammoniaque, en particulier à un pH supérieur à 11, éventuellement suivi d'une extraction de préférence eau /

halogénométhane tel que dichlorométhane, éventuellement suivi d'une filtration pour conduire au composé nitr(os)o (**4**) ; ou alors

- 5 - lors de l'étape iii') le composé (**3**) subit un traitement avec un sel de diazonium $Z\text{-NN}^+\text{Q}^-$ avec Q^- représentant un contre ion anionique, et Z représentant un groupe aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué tel que phényle, en particulier dans un solvant polaire ou protique polaire tel que l'eau, ou ($\text{C}_3\text{-C}_{10}$)alcanol tel que l'éthanol, de préférence à température comprise entre -5°C et 10°C , la réaction de couplage azoïque est de préférence suivie par chromatographie sur couche

10 mince (CCM) ; le milieu est de préférence ramené à pH neutre, le précipité solide est récupéré par filtration pour conduire au composé azoïque (**4'**); selon une variante le solide peut être extrait par un solvant organique, en particulier polaire non protique tel que l'acétate d'éthyle ou un solvant halogéné tel que le dichlorométhane pour

15 conduire au composé azoïque (**4'**);
- lors de l'étape iv) le composé (**4**) est réduit de préférence sous atmosphère inerte en particulier dans un solvant protique polaire tel que l'éthanol et avec un catalyseur tel que le Ni ou le Pd et de préférence en présence d'hydrazine pour conduire au composé (**5**)

20 appartenant au composé de formule (**I**) tel que défini précédemment ;; puis
- lors de l'étape v), le composé (**5**) peut éventuellement être salifié à l'aide d'acide organique ou minéral, tel que défini précédemment, de préférence à l'aide d'acide minéral tel que l'acide chlorhydrique ou

25 l'acide sulfurique, en particulier soufré tel que l'acide sulfurique pour conduire au composé (**IA**) appartenant au composé de formule (**I**) tel que défini précédemment.

Selon des modes de réalisation particuliers, les composés (**2**) à (**5**) et (**IA**) sont obtenus de la façon suivante :

Les composés **(2)** peuvent être obtenus par méthodes classiques connues de l'homme du métier à partir de composés facilement accessibles soit par synthèses soit à partir de produits commerciaux.

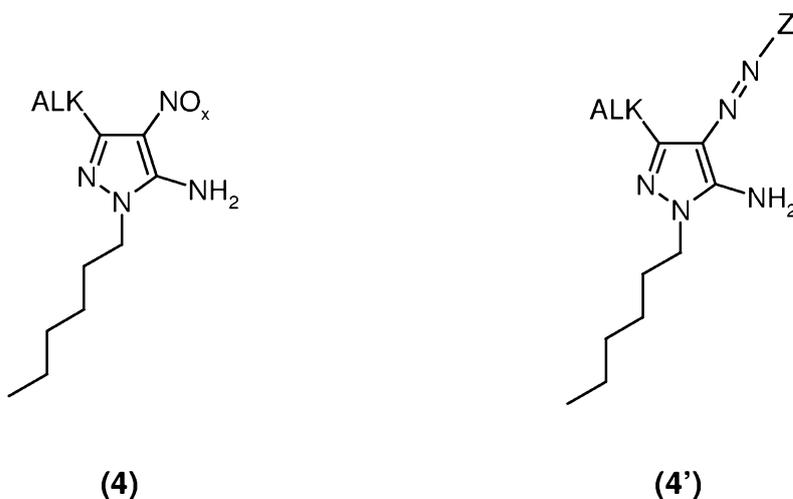
Par exemple les composés **(2)** peuvent être obtenus en faisant réagir de i) l'hydrazine ou ses sels ou hydrates, de préférence à basse température, en particulier entre -5 °C et 5 °C, tel que 0 °C, dans un solvant de préférence protique polaire tel que les (C₁-C₆)alkanols, en particulier le 1-propanol, avec ii) les composés **(1)** ALK-CH=CH-CN.

Les composés **(3)** peuvent être obtenus en faisant réagir i) une base organique stériquement encombrée, de préférence (C₃-C₆)alkanolate de sel alcalin, alcalino terreux ou d'ammonium, tel que le ter-butylate de potassium, de préférence sous atmosphère inerte, et dans un solvant, en particulier protique polaire, de préférence (C₃-C₆)alcanol tel que le ter-butanol, avec ii) les composés **(2)**, suivie d'un chauffage du mélange en particulier entre 40 et 60 °C, de préférence pendant 1 à 30 minutes, puis à reflux de solvant, en particulier pendant de 1 heure à 5 heures. Le suivi de la réaction peut être réalisé par chromatographie par exemple par chromatographie sur couche mince, en particulier sur silice avec par exemple un éluant heptane/acétate d'éthyle. En fin de réaction, le milieu est revenu à température ambiante, suivi d'extraction(s) avec de l'eau et un solvant non miscible dans l'eau tel que les solvant halogéné comme le dichlorométhane, les solvants aromatiques tels que le toluène, ou le diéthyléther, la phase organique est récupérée, éventuellement séchée, par exemple avec du sulfate de magnésium, filtrée puis le solvant est évaporé, de préférence sous pression réduite, pour conduire aux composés **(3)**.

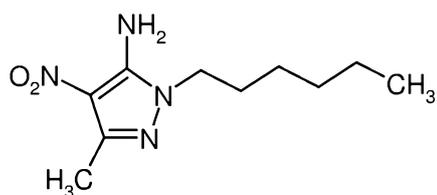
Les composés **(4)** peuvent être obtenus en faisant réagir a) les composés **3**, dans un solvant de préférence protique polaire tel que l'éthanol, en particulier à basse température à une température comprise entre -5 °C et 5 °C, en présence de (C₁-C₆)alkylnitrile tel que isopentylnitrile, avec un acide de préférence minéral tel que l'acide chlorhydrique, qui peuvent b) ensuite subir

une extraction avec un solvant organique étheré tel que l'éther isopropylique, suivis c) de l'addition d'agent alcalin de façon à obtenir un pH basique, de préférence compris entre 9 et 12 tel que 11, éventuellement suivi d'une extraction avec un solvant halogéné tel que le dichlorométhane. Les phases organiques sont ensuite récupérées et éventuellement séchées avec un desséchant tel que le sulfate de magnésium, puis filtrées pour conduire aux composés (4).

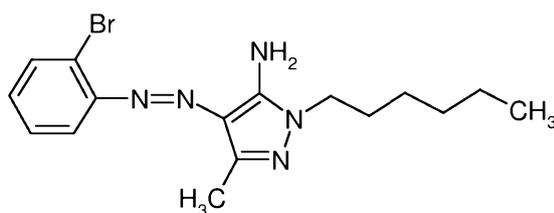
Un autre objet de l'invention est les composés intermédiaires de synthèses (4) et (4') ainsi que leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minérales, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères, et leurs solvates tels que les hydrates :



Composés (4) et (4) dans lesquels **ALK** est tel que défini pour les composés de formule (I) définis précédemment, de préférence **ALK** représente un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, **An** et **n** étant tels que définis précédemment, **x** vaut 1 ou 2, et **Z** représentant un groupe aryle éventuellement substitué ou hétéroaryle éventuellement substitué tel que phényle, étant entendu que le composé (4) est différent de (A) et le composé (4') est différent de (B) :



(A)



(B)

Un autre objet de l'invention est une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, à titre de base d'oxydation i) au moins un composé de formule (I) ou l'un de ses sels d'addition avec un acide, (I'), ou (I'') tel que

5 défini ci-dessus, ses tautomères et solvates tels que les hydrates.

La composition selon l'invention contient en général de 0,001 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 6% en poids, et plus préférentiellement de 0,1 à 3%

10 en poids, d'au moins un composé de formule (I), (I') ou (I'') ainsi que leurs sels d'addition aux acides organiques ou minéraux, leurs tautomères, leurs solvates tels que les hydrates.

La composition conforme à l'invention peut contenir, outre i) le ou les composé(s) de formule (I), (I'), ou (I'') tel(s) que défini(s) précédemment, ii)

15 une ou plusieurs base(s) d'oxydation additionnelle(s) différente(s) du ou des composé(s) de formule (I), (I'), ou (I'') qui peu(ven)t être choisie(s) parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation. Particulièrement la ou les base(s) d'oxydation additionnelle(s) est(sont)

20 choisie(s) parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composé(s) de formule (I), (I'), ou (I'') tel(s) que défini(s) précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier la ou les base(s) d'oxydation additionnelle(s) est(sont) choisie(s) parmi les para-phénylènediamines plus

particulièrement choisi parmi la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl-para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl-para-phénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthylaniline, 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, la 2- β -hydroxyéthyl-*para*-phénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la 2-fluoro-para-phénylènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-para-phénylènediamine, la N-éthyl-N-(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-para-phénylènediamine, la N-phényl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl-para-phénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et la 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines susmentionnées, on préfère en particulier la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-bis(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine et la 2- β -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

Selon un mode de réalisation particulier la ou les base(s) d'oxydation additionnelle(s) est(sont) choisie(s) parmi les bis(phényl)alkylènediamines, plus particulièrement choisies parmi le N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-méthylphényl)éthylènediamine et le 1,8-bis(2,5-diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane et les sels d'addition correspondants.

10 Selon un mode de réalisation particulier la ou les base(s) d'oxydation additionnelle(s) est(sont) choisie(s) parmi les para-aminophénols, plus particulièrement choisi parmi le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthylphénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthylaminométhyl)phénol et le 4-amino-2-fluorophénol et les sels d'addition correspondants avec un acide.

Selon un mode de réalisation particulier la ou les base(s) d'oxydation additionnelle(s) est(sont) choisie(s) parmi les ortho-aminophénols, plus particulièrement choisis parmi le 2-aminophénol, le 2-amino-5-méthylphénol, le 2-amino-6-méthylphénol et le 5-acétamido-2-aminophénol et les sels d'addition correspondants.

Selon un mode de réalisation particulier la ou les base(s) d'oxydation additionnelle(s) est(sont) choisie(s) parmi les bases hétérocycliques plus particulièrement celles dérivées de pyridine, de pyrimidine et de pyrazole différentes des composé(s) de formule (I), (I'), ou (I'') tel(s) que défini(s) précédemment.

Parmi les dérivés de pyridine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés par exemple décrits dans les brevets GB 1 026 978 et

GB 1 153 196, par exemple la 2,5-diaminopyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-aminopyridine et la 3,4-diaminopyridine et les sels d'addition correspondants.

D'autres bases d'oxydation de pyridine qui sont utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation de 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine ou les sels d'addition correspondants décrits, par exemple, dans la demande de brevet FR 2 801 308. Des exemples qui peuvent être mentionnés comprennent la pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-acétylaminopyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, l'acide 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine-2-carboxylique, la 2-méthoxypyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)méthanol, le 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)éthanol, le 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)éthanol, le (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-2-yl)méthanol, la 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine, la 7-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine, la 5-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)(2-hydroxyéthyl)-amino]éthanol, le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)(2-hydroxyéthyl)amino]éthanol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-4-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-6-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ol, la 2-β-hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 2-(4-diméthylpipérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; et les sels d'addition correspondants.

Plus particulièrement, les bases d'oxydation qui sont utiles dans la présente invention sont choisies parmi les 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyridines et de préférence substituées sur l'atome de carbone 2 par :

- a) un groupe (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, ledit groupe alkyle pouvant être substitué par au moins un groupe hydroxy, amino, imidazolium ;
- b) un groupe hétérocycloalkyle contenant 5 à 7 chaînons et 1 à 3 hétéroatomes, éventuellement cationique, éventuellement substitué par un ou

plusieurs groupes (C₁-C₆)alkyle, tel qu'un groupe di(C₁-C₄)alkylpipérazinium ;
ou

c) un groupe (C₁-C₆)alcoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs
groupes hydroxy tels qu'un groupe β-hydroxyalcoxy et les sels d'addition
5 correspondants.

Parmi les dérivés de pyrimidine qui peuvent être mentionnés, on trouve les
composés décrits, par exemple, dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-
169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou la demande de brevet WO 96/15765,
tels que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine,
10 la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine,
la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères,
lorsqu'un équilibre tautomère existe.

Parmi les dérivés de pyrazole qui peuvent être mentionnés, on trouve les
composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et les
15 demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FRA-2 733 749 et DE 195
43 988, tels que le 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-
hydroxyéthyl)pyrazole, le 3,4-diaminopyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-
chlorobenzyl)pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-
méthyl-1-phénylpyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, le 4-
20 amino-1,3-diméthyl-5-hydrazinopyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-
pyrazole, le 4,5-diamino-3-*tert*-butyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-*tert*-
butyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthylpyrazole, le
4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-
méthoxyphényl)pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthylpyrazole, le
25 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-
hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-
pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthylpyrazole, le 3,4,5-
triaminopyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triaminopyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-
4-méthylaminopyrazole, le 3,5-diamino-4-(β-hydroxyéthyl)amino-1-méthyl-

pyrazole et les sels d'addition correspondants. On peut également utiliser le 4,5-diamino-1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

Un 4,5-diaminopyrazole sera utilisé de préférence et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou un sel correspondant.

Les dérivés de pyrazole qui peuvent également être mentionnés comprennent les diamino-N,N-dihydropyrazolopyrazolones et en particulier ceux décrits dans la demande de brevet FR-A-2 886 136, tels que les composés suivants et les sels d'addition correspondants : la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, la 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

On utilisera de préférence la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel correspondant.

On utilisera de préférence le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole, le 4,5-diamino-1-hexylpyrazole ; et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel correspondant comme bases hétérocycliques.

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre iii) un ou plusieurs agents de couplage avantageusement choisis parmi ceux traditionnellement utilisés dans la coloration de fibres kératiniques.

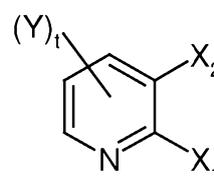
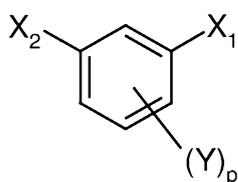
5 Parmi ces agents de couplage, on peut en particulier mentionner les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage à base de naphthalène et les agents de couplage hétérocycliques ainsi que les sels d'addition correspondants.

On peut par exemple mentionner le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, le 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy)benzène, le 2-amino-4-(β-hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diaminobenzène, le 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy)propane, la 3-uréidoaniline, le 3-uréido-1-diméthylaminobenzène, le sésamol, le 1-β-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthylindole, la 2-amino-3-hydroxypyridine, la 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylènedioxybenzène, le 2,6-bis(β-hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxyindoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, la 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, la 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one, le 2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl[3,2-c]-1,2,4-triazole et le 6-méthylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, le 3-aminophénol, le 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, les sels d'addition correspondants avec un acide et les mélanges correspondants.

10
15
20

Plus particulièrement le ou les agent(s) de couplage de l'invention est(sont) choisi(s) parmi les composés de formule (II) et (II') :

25



(II)

(II')

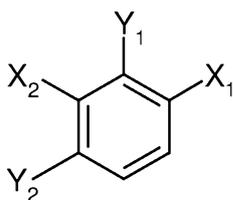
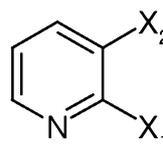
Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minérale, et leurs solvates tels que les hydrates ;

Formules (II) et (II'), dans lesquelles :

- 5 - **X₁**, et **X₂**, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi hydroxy, (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, (di)hydroxy(C₁-C₆)alkylamino ;
- 10 - **Y** représente un atome d'hydrogène, (C₁-C₆)(hydroxy)alkyle, ou alors deux substituants adjacents Y et X₁ et/ou Y et X₂ forment ensemble avec les atomes de carbone qui les portent un groupe hétérocycle éventuellement substitué, tel que morpholinyle, pipérazinyle, pipéridinyle de préférence un atome d'hydrogène, (C₁-C₆)alkyle, ou alors deux substituants adjacents Y et X₁ forment ensemble avec les atomes de carbone qui les portent un groupe morpholinyle éventuellement substitué par un groupe (C₁-C₄)alkyle;
- 15 - **p** vaut 1, 2, 3 ou 4 ;
- 15 - **t** vaut 1, 2 ou 3 ;

Etant entendu que lorsque **p** ou **t** est supérieur ou égal à 2 les groupes **Y** sont identiques ou différents entre eux.

Plus particulièrement le ou les agent(s) de couplage de l'invention est(ont) choisi(s) parmi les composés de formule (II_a) et (II'_a) :

(II_a)(II'_a)

Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minérale, et leurs solvates tels que les hydrates ;

Formules (IIa) et (II'a) dans lesquelles :

- 5 - X_1 et X_2 sont tels que définis précédemment, de préférence X_1 et/ou X_2 représente(nt) un groupe hydroxy, amino, ou (hydroxy)alkylamino ;
- Y_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6)alkyle ;
- 10 - Y_2 représente un atome d'hydrogène, ou forme avec le substituant Y_2 un hétérocycle éventuellement substitué, tel que morpholinyle, pipérazinyle, pipéridinyle de préférence morpholinyle éventuellement substitué par un groupe (C_1-C_4)alkyle.

De préférence le ou les coupleurs de l'invention sont choisis parmi : le 2-méthylrésorcinol, 6-hydroxy benzomorpholine; 2-amino-3-hydroxypyridine; 2-({3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-methylphenyl}amino)ethanol ainsi que leurs sels d'acide ou de base et leurs solvates tels que les hydrates.

15

En général, les sels d'addition de bases d'oxydation et d'agents de couplages qui peuvent être utilisés dans le contexte de l'invention sont en particulier choisis parmi les sels d'addition avec un acide, tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

20

Lorsqu'elles sont présentes, la/les base(s) d'oxydation additionnelles représente(nt) chacune avantageusement 0,001% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence 0,005% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition et de la composition prête à l'emploi.

25

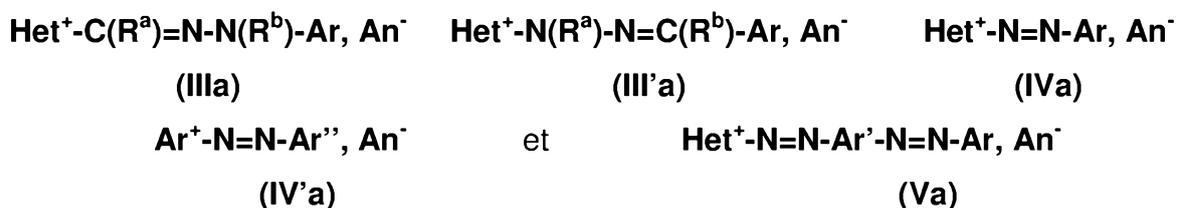
La/les agent(s) de couplage, s'ils sont présents, représente(nt) chacun avantageusement 0,001% à 10% en poids par rapport au poids total de la

composition et de préférence 0,005% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition et de la composition prête à l'emploi.

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre iv) un ou plusieurs colorants directs synthétiques ou naturels, choisis parmi les espèces anioniques et non ioniques, de préférence les espèces cationiques ou non ioniques, soit comme colorants uniques soit en plus du/des colorant(s) d'oxydation.

Des exemples de colorants directs appropriés qui peuvent être mentionnés comprennent les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ; les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants porphyrine ; les colorants phtalocyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.

Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (IIIa) et (III'a), les colorants cationiques azo (IVa) et (IV'a) et les colorants cationiques diazo (Va) ci-dessous :



dans lesquelles formules (IIIa), (III'a), (IVa), (IV'a) et (Va) :

- **Het⁺** représente un radical cationique hétéroaryle, portant de préférence une charge cationique endocyclique, tel qu'imidazolium, indolium ou pyridinium, éventuellement substitué, de préférence, par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)-alkyle, tels que méthyle ;
- **Ar⁺** représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, portant une charge cationique exocyclique, de préférence ammonium, en particulier tri(C₁-C₈)alkylammonium tel que triméthylammonium ;

- 5

• **Ar** représente un groupe aryle, en particulier phényle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un ou plusieurs groupes donneurs d'électrons, tels que i) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s) alkyle par un groupe hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) *N*-(C₁-C₈)alkyl-*N*-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou, en variante, **Ar** représente un groupe julolidine ;
- 10

• **Ar'** représente un groupe (hétéro)arylène divalent éventuellement substitué, tel que phénylène, en particulier para-phénylène, ou naphthalène, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle ou (C₁-C₈)alcoxy ;
- 15

• **Ar''** représente un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué, tel que phényle ou pyrazolyle, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- 20

• **R^a** et **R^b**, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₈)alkyle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un groupe hydroxyle ;

ou, en variante, le substituant **R^a** avec un substituant de **Het⁺** et/ou **R^b** avec un substituant de **Ar** et/ou **R^a** avec **R^b** forment, ensemble avec les atomes qui les portent, un (hétéro)cycloalkyle ;

en particulier, **R^a** et **R^b** représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, qui est éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;
- 25

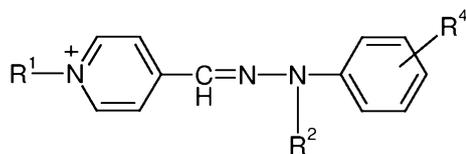
• **An⁻** représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.

On peut en particulier mentionner les colorants cationiques azo et hydrazono portant une charge cationique endocyclique des formules **(IIIa)**, **(III'a)** et **(IVa)** telles que définies précédemment. Plus particulièrement, ceux des formules

30

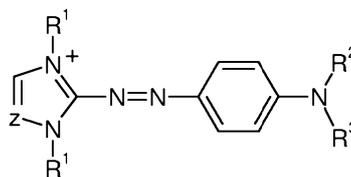
(IIIa), (III'a) et (IVa) dérivés des colorants décrits dans les demandes de brevet WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

De préférence, la partie cationique est dérivée des dérivés suivants :



, An⁻

(IIIa-1)

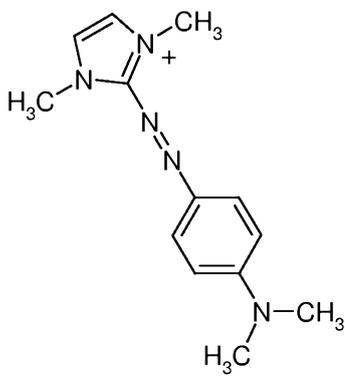


, An⁻

(IVa-1)

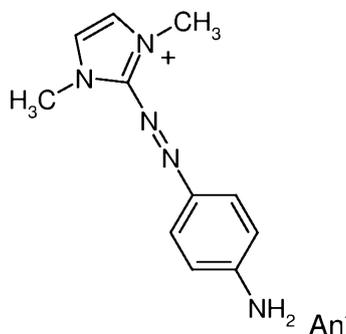
formules (III-1) et (IV-1) avec :

- 5 - **R¹** représentant un groupe (C₁-C₄)-alkyle tel que méthyle ;
- **R²** et **R³**, qui sont identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)-alkyle, tel que méthyle ; et
- **R⁴** représentent un atome d'hydrogène ou un groupe donneur d'électrons, tel qu'un groupe (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy
- 10 éventuellement substitué ou (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s) alkyle par un groupe hydroxyle ; en particulier **R⁴** représente un atome d'hydrogène,
- **Z** représente un groupe CH ou un atome d'azote, de préférence CH ;
- **An⁻** représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.
- 15 En particulier, le colorant des formules (IIIa-1) et (IVa-1) est choisi parmi le Basic Red 51, le Basic Yellow 87 et le Basic Orange 31 ou des dérivés correspondants :



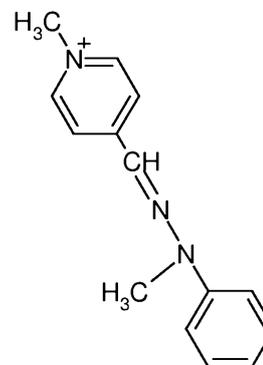
An⁻

Basic Red 51



An⁻

Basic Orange 31



An⁻

Basic Yellow 87

An⁻ représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.

Parmi les colorants directs naturels qui peuvent être utilisés selon l'invention, on peut mentionner l'acide hennotannique, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine et l'orcéine. Les extraits ou les décoctions contenant ces colorants naturels et en particulier les cataplasmes ou les extraits à base de henné peuvent également être utilisés.

Lorsqu'ils sont présents, le(s) colorant(s) directs iv) représentent plus particulièrement 0,001% à 10% en poids et de préférence 0,005% à 5% en poids du poids total de la composition.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) utilisé selon l'invention est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, les polyols et éthers de polyols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

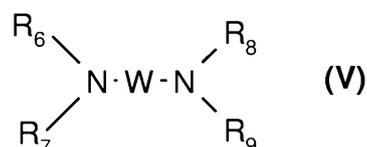
La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants

habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



Formule (V) dans laquelle W est un groupe (C₁-C₆)alkylène, linéaire ou ramifié, en particulier propylène, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

- 5 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant. La composition tinctoriale peut éventuellement contenir des catalyseurs d'oxydation, afin d'accélérer le processus d'oxydation.
- 10 Selon une première forme de mise en œuvre du procédé de l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante
- 15 appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

- Selon cette deuxième forme de mise en œuvre du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en
- 20 une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes, de préférence 5 à 30 minutes, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

- L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-
- 25 dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides, les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-
- 30 réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4

électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de
5 préférence entre 3 et 12, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

10 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de
15 crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un ou plusieurs composé(s) de formule (I), (I'), ou (I'') tel(s) que défini(s) précédemment, éventuellement en présence de base(s) d'oxydation additionnelle(s) telle(s) que définie(s)
20 précédemment, et/ou éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleur(s) tel(s) que défini(s) précédemment, et/ou éventuellement en présence d'agent(s) oxydant(s) en particulier tel(s) que défini(s) précédemment, pour la coloration des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux.

25 Préférentiellement l'utilisation concerne l'utilisation d'un ou plusieurs composé(s) de formule (I), (I'), ou (I'') tel(s) que défini(s) précédemment, en présence d'un ou plusieurs coupleur(s) tel(s) que défini(s) précédemment, et en présence d'agent(s) oxydant(s) en particulier tel(s) que défini(s) précédemment, pour la coloration des fibres kératiniques, notamment
30 humaines telles que les cheveux.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme
5 une composition oxydante. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

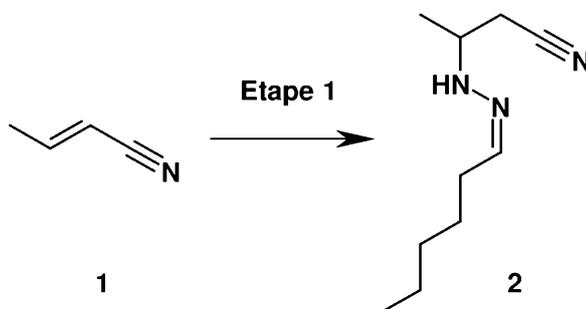
EXEMPLES

Exemple de synthèse :

Procédé 1 : via un intermédiaire réactionnel Nitro ou Nitroso

Préparation du 3-[2-hexylidenehydrazinyl]butanenitrile : composé 2

5 Schéma de synthèse 1

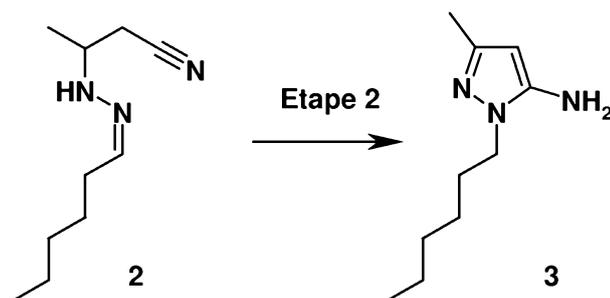


Dans un réacteur tricol, équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on charge sous azote 120 ml de 1-propanol et 42,6 g d'hydrate d'hydrazine puis à 0 °C, on coule goutte à goutte 60g de crotonitrile **1**. L'agitation du mélange obtenu est maintenue pendant 10 minutes à 0 °C puis 1 heure à température ambiante.

On introduit alors 89,6 g d'hexanal goutte à goutte et on poursuit l'agitation pendant 20 minutes à température ambiante avant de concentrer jusqu'à l'obtention d'un produit brut **2** obtenu sous forme d'huile orange (153,52 g). Le produit **2** ainsi obtenu est utilisé dans l'étape suivante sans autre purification. Les analyses spectroscopiques et spectrométriques sont en accord avec la structure du composé attendu **2**.

Préparation du 1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazol-5-amine: composé 3

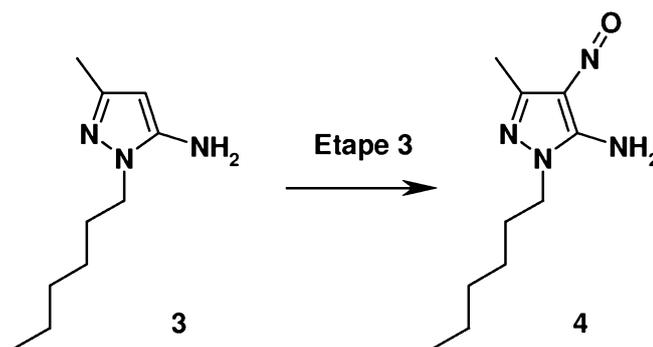
20 Schéma de synthèse 2



Dans un réacteur tricol de 2 Litres, équipé d'une agitation mécanique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on introduit sous azote, tert-butanol (1,6 L), le composé brut **2** (153,52 g), le tertiobutylate de potassium (95 g). La suspension obtenue est portée à 50 °C quelques minutes puis au reflux pendant 3 h 30. La réaction est suivie par analyse par CCM (heptane / acétate d'éthyle 6/4). En fin de réaction, la suspension a été refroidie à température ambiante puis versée sur 750 ml d'eau. Le mélange résultant a été extrait deux fois avec de de diéthyléther. Les phases organiques combinées ont été lavées avec une solution d'acide chlorhydrique 1 N. La phase aqueuse a été additionnée à une solution saturée en sel NaCl puis d'une solution d'hydroxyde de sodium concentré jusqu'à pH basique avant d'être extraite deux fois avec de diéthyléther. La phase organique a été séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée et concentrée pour conduire à un solide orange correspondant au composé **3** (6,6 g). La phase organique précédemment obtenue a été concentrée partiellement aux 2/3 et additionnée d'éther éthylique. La phase aqueuse résultante a été additionnée d'hydroxyde de sodium concentré jusqu'à pH basique puis extraite deux fois avec de l'éther diéthylique. Les différentes phases organiques ont été rassemblées, séchées sur du sulfate de magnésium, filtrées et concentrées pour donner deuxième lot de composé **3** sous forme de solide orange (129,6 g). Le produit a été utilisé dans l'étape suivante sans autre purification. Les analyses spectroscopiques et spectrométriques sont en accord avec la structure du composé attendu **3**.

Préparation du 1-hexyl-3-méthyl-4-nitroso-1H-pyrazol-5-amine: composé **4**

Schéma de synthèse 3



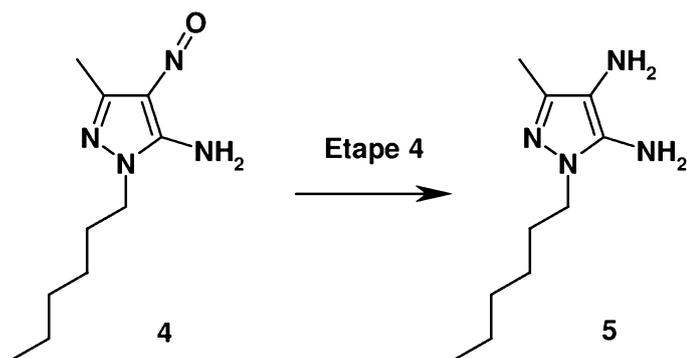
Dans un réacteur tricol de 1 Litre, équipé d'une agitation mécanique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on a préparé une solution de composé brut **3** (50 g) dans 270 ml d'éthanol puis, après refroidissement à 0°C et sous agitation, 49 ml d'isopentyle nitrile ont été ajoutés goutte à goutte.

La solution résultante a été ajoutée goutte à goutte à une solution d'acide chlorhydrique concentré (27 ml) dans l'éthylène glycol de diméthyléther (75 ml) préalablement refroidie à 0 °C (réaction exothermique). Le mélange obtenu a été maintenu sous agitation pendant 20 minutes puis concentré pour conduire à un produit brut (145,2 g).

Le brut obtenu a été repris en suspension dans 600 ml d'éther isopropylique sous agitation pendant 1 nuit avant d'être filtré, et séché pour conduire à un solide jaune (42,6g). Ce solide a été repris dans un mélange MeOH/H₂O (70ml, 6 /4) et la solution a été additionnée d'ammoniaque concentré jusqu'à pH>11 avant d'être extraite 3 fois par du dichlorométhane. Les phases organiques réunies ont été séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et concentrées sous vide pour conduire à solide rouge/noir (39.4g). Ce solide a à son tour été repris dans du dichlorométhane, et la solution obtenue a été lavée 2 fois à l'eau, séchée sur sulfate de de magnésium, filtrée. Le filtrat a été traité au charbon actif (5.5g), filtré sur Célite pour conduire au composé **4** attendu, isolé sous forme de solide rouge.

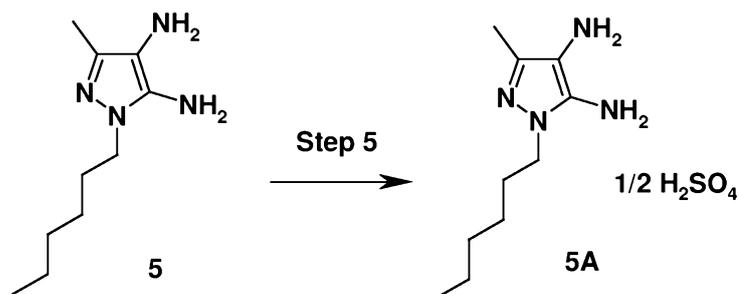
Les analyses spectroscopiques et spectrométriques sont en accord avec la structure des composés attendus **4** (nitro et nitroso).

25 Préparation du 1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazole-4,5-diamine : composé **5**



- Dans un réacteur tricol de 2 litres, équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on prépare une suspension du composé **4** (31,39 g) dans l'éthanol (1,8 L) et sous atmosphère inerte, on ajoute le palladium sur charbon (558 mg) et l'hydrazine (37,3 g). Le
- 5 mélange est hydrogéné pendant 1h à 70 °C et la fin de réaction est contrôlée par CCM (dichlorométhane/méthanol 95/5). Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante, filtré et le solide est lavé avec du méthanol. Le filtrat est ensuite concentré pour conduire au produit brut qui est alors dissout dans de l'acétate d'éthyle, et la solution obtenue est lavée deux fois à l'eau.
- 10 La phase organique a été séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous vide pour conduire à un solide jaune (27,4g) qui a ensuite été repris par du pentane pour conduire au composé **5** attendu sous forme de solide jaune (25,5 g).
- Les analyses spectroscopiques et spectrométriques sont en accord avec la
- 15 structure du composé attendu **5**.

Préparation du 1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hémisulfate **5A**



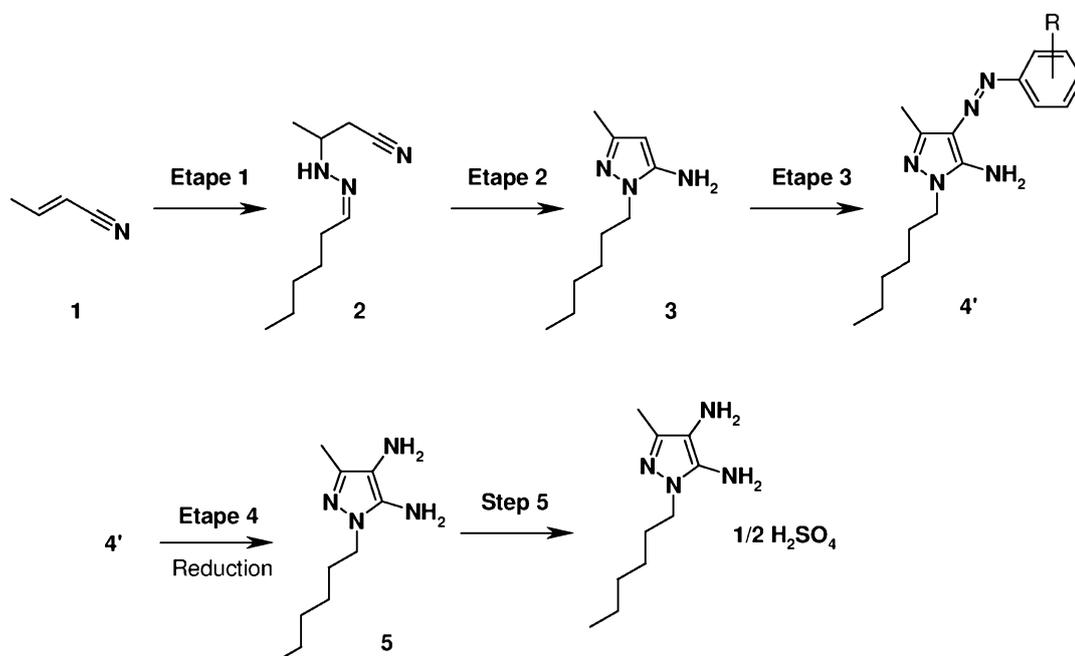
- Dans un ballon à fond rond, muni d'une agitation magnétique, on introduit une solution de 7 g d'acide sulfurique dans 100 ml de mélange eau/éthanol et on
- 20 porte à 50 °C.
- On ajoute alors 25,5 g de 1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazole-4,5-diamine **5** et on maintient à 50 °C pendant 20 minutes. Après concentration, le résidu est trituré dans 300 ml d'acétonitrile pour conduire à un solide beige (30g).
- Ce solide est enfin repris avec 350 ml d'un mélange de méthanol et d'eau
- 25 (9/1). Après filtration de la suspension à 0 °C et séchage jusqu'à masse

constante, on obtient 15,7 g de 1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hémisulfate (**5A**) sous forme de solide rose.

Les analyses spectroscopiques et spectrométriques sont en accord avec la structure du composé attendu **5A**.

5

Procédé 3 : (passage par un intermédiaire azoïque)



avec R représentant un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, un groupe SO₃R' avec R' représentant un atome d'hydrogène ou un métal alcalin, alcalino terreux tel que sodium.

10

Les sels de benzène diazonium sont facilement accessibles par méthodes classiques de synthèse organique ou sont commerciaux. On peut citer par exemple les halogénures de benzène diazonium et en particulier les benzène diazonium commerciaux suivant le chlorure de benzène diazonium (BENZENEDIAZONIUM CHLORIDE-100-34-5), le chlorure de 2-méthylbenzène diazonium (2-METHYL-BENZENEDIAZONIUM CHLORIDE-2028-34-4), le chlorure de 3-méthylbenzène diazonium (3-METHYL-BENZENEDIAZONIUM CHLORIDE-2028-72-0), et l'acide para-diazobenzène sulfonique (P-DIAZOBENZENESULFONIC ACID, 305-80-6).

15

20

EXEMPLES DE TEINTURE

Les compositions tinctoriales suivantes sont préparées

Ingrédients	Quantité			
	comp. a	comp. b	comp. c	comp. d
Composé 5A	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole
Résorcinol	10^{-3} mole			
3-aminophénol		10^{-3} mole		
1H-indol-6-ol			10^{-3} mole	
5-amino-2-méthylphénol				10^{-3} mole
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100g	100g	100g	100g
Nuance observée	beige	fushia clair	Brun-beige	Pourpre-beige

5

Ingrédients	Quantité			
	comp. e	comp. f	comp. g	comp. h
Composé 5A	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole
3-6-hydroxybenzo-morpholine	10^{-3} mole			
2-méthyl-5-hydroxyéthylaminophénol		10^{-3} mole		
2-amino-3-hydroxypyridine			10^{-3} mole	

3-amino-2-chloro-6-méthylphénol				10^{-3} mole
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100g	100g	100g	100g
Nuance observée	Violet chromatique	Pourpre chromatique intense	Fushia	Pourpre- Violet intense

Ingrédients	Quantité			
	comp. i	comp. j	comp. k	comp. l
Composé 5A	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole
Hydrochlorure de 2-(2,4-diaminophénoxy)-éthanol	10^{-3} mole			
2-méthylrésorcinol		10^{-3} mole		
Hydrochlorure de 6-méthoxy-N2-méthylpyridine-2,3-diamine			10^{-3} mole	
1-naphtol				10^{-3} mole
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100g	100g	100g	100g
Nuance observée	Violet Foncé	Beige clair	Vert Chromati- que intense	Violet

(*) : support de teinture (1) pH 9,5

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Ammoniaque à 20% de NH ₃	2,94 g

Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 9,5.

- 5 Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 minutes de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées, pour obtenir les différentes nuances.

Essais comparatifs

- 10
- hexyl-3-methyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hémisulfate : composé 5A selon l'Invention
 - hexyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hémisulfate : Comparatif

Le composé selon l'invention et le comparatif ont été testés dans les mêmes supports et conditions opératoires que les exemples précédents.

15 Résistance à la lumière (NV-RCL CAP 54)

Les mèches colorées à partir des compositions décrites ci-dessus ont été exposées à la lumière selon le protocole suivant :

Les mèches colorées sont exposées à la lumière à partir d'un Xenotest 150S de la société Atlas à un niveau d'éclairement moyen (environ de 1250 W/m² entre 300 et 800 nm pour 7 filtres infra-rouges). Le niveau d'humidité est fixé à 60 %. La durée de l'exposition est de 40 heures.

- 5 La couleur des mèches a été évaluée avant et après l'exposition à la lumière dans le système L* a* b*, au moyen d'un spectrophotomètre CM 2002 MINOLTA ®, (Illuminant DE76). Dans ce système L* a* b*, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée ou
- 10 très intense. Plus la valeur de a* est élevée plus la nuance est rouge et plus la valeur de b* est élevée plus la nuance est bleue.

La variation de la coloration des mèches avant et après exposition à la lumière est mesurée par (ΔE) selon l'équation suivante :

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

- 15 Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées après exposition à la lumière et L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées avant exposition.

- Plus la valeur de ΔE est importante, plus la différence de couleur de la mèche avant et après exposition est importante, ce qui montre une moindre ténacité
- 20 à la lumière.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous

Tenue Lumière		
Base	coupleur	ΔE^*_{76}
1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hemisulfate	2-méthylrésorcinol	3,42
1-hexyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hemisulfate		6,56
1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hemisulfate	6-hydroxy benzomorpholine	2,13
1-hexyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hemisulfate		4,86
1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hemisulfate	2-amino-3-hydroxypyridine	4,7
1-hexyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hemisulfate		7,48
1-hexyl-3-méthyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hemisulfate	2-({3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-methylphenyl}amino)ethanol	12,57
1-hexyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hemisulfate		22

Chromaticité

La chromaticité C^* est définie selon l'équation suivante :

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

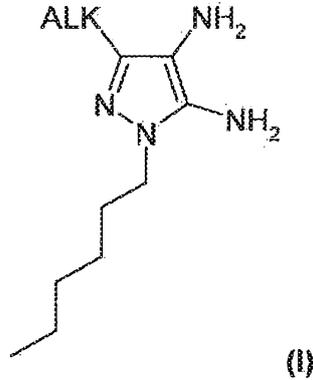
Dans cette équation, a^* et b^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux après coloration. Plus la valeur de C^* est grande, meilleure est la chromaticité de la couleur.

Base	couleur	C^*
1-hexyl-3-methyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hemisulfate	2-(2,4-diaminophenoxy)ethanol hydrochloride	12,19
1-hexyl-1H-pyrazole-4,5-diamine hémisulfate		6,49

- 5 Il apparait que les colorants de l'invention, *i.e.* 1-hexyl-4,5-diaminopyrazole substitués en position 3, permettent d'améliorer de façon significative la rémanence à la lumière et la chromaticité des couleurs obtenues sur les fibres kératiniques après application vs. les colorants comparatifs non substitués en position 3.

REVENDEICATIONS

1- Composé de formule (I) suivante :



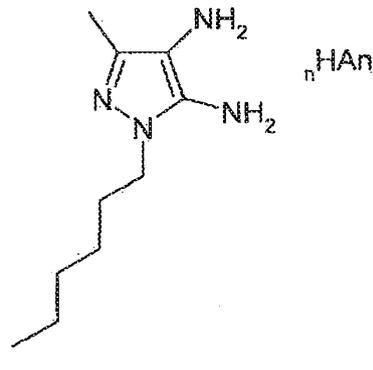
(I)

5 Ainsi que ses sels d'addition aux acides organiques ou minéraux, ses tautomères, ses solvates tels que les hydrates ;

Formule (I) dans laquelle ALK représente un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou (C₂-C₆)alcényle, linéaire ou ramifié, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle.

10 2- Composé de formule (I) selon la revendication précédente dans lequel ALK représente un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, éthyle, *n*-propyle, préférentiellement le ou les composés de l'invention sont tels que ALK représente un groupe méthyle.

15 3- Composé de formule (I) selon une quelconque des revendications précédentes choisi parmi les composés de formule (I') suivante :



Ainsi que leurs tautomères et leurs solvates tels que les hydrates ;
 formule (I') dans laquelle :

- HAn représente un acide organique ou minéral avec An représentant le contre ion anionique dudit acide organique ou minéral ;
- n représente nombre entier ou non, compris inclusivement entre 0,5 et 4, particulièrement n vaut 0,5 ; 1 ou 2 ;

étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors An peuvent être identiques ou différents entre eux.

10

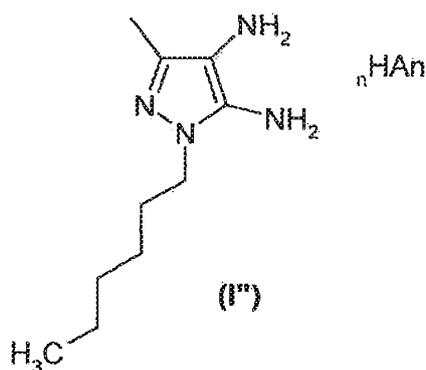
4- Composé de formule (I) ou (I') selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le colorant de formule (I) ou (I') est sous forme salifiée par n acides organiques ou minéral $n\text{HAn}$, avec n et HAn tel que défini pour (I') et dont le ou les acides sont choisis parmi les acides sulfoniques tels que l'acide méthane sulfonique, l'acide para-toluène sulfonique, l'acide sulfurique, les acides halogénés tels que l'acide chlorhydrique et bromhydrique, les acides (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkylcarboxyliques tels que l'acide acétique, l'acide citrique, ou l'acide tartrique.

20

5- Composé de formule (I) ou (I') selon la revendication précédente dans lequel An représente un contre ion anionique choisi parmi sulfate, halogénure tel que chlorhydrate, bromhydrate, acétate, citrate, tartrate tosylate, et mésylate, méthanesulfonate ; préférentiellement An représente un sulfate,

chlorhydrate, acétate, méthanesulfonate ; plus préférentiellement An représente un sulfate, chlorhydrate, acétate, méthanesulfonate ; encore plus préférentiellement sulfate et chlorhydrate.

- 5 6- Composé de formule (I) ou (I') selon une quelconque des revendications 3 à 5 choisi parmi ceux de formule (I'') ainsi que ses solvates tels que les hydrates :

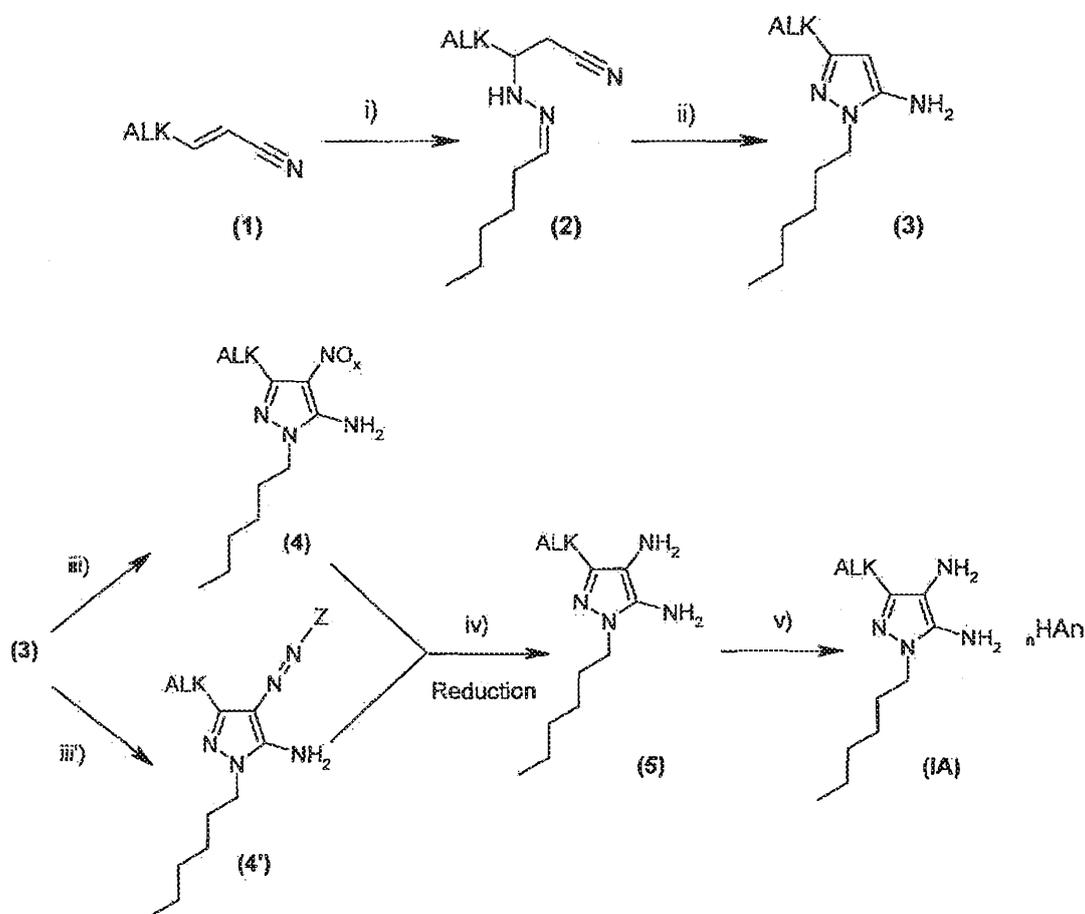


formule (I'') dans laquelle

- 10 - n représente un nombre entier ou non compris inclusivement entre 0,5 et 2, en particulier n vaut 0,5, 1 ou 2 ;
- HAn est tel que défini dans une quelconque des revendications 3 à 5, particulièrement An est un contre ion anionique choisi parmi sulfate, chlorhydrate, tartrate, acétate, bromhydrate, tosylate, mésylate, méthanesulfonate, citrate, plus particulièrement, An est choisi parmi
- 15 sulfate, chlorhydrate, acétate, et méthanesulfonate, préférentiellement An est choisi parmi sulfate, chlorhydrate, et méthanesulfonate, plus préférentiellement choisi parmi sulfate, et chlorhydrate.
- 20 7- Composé de formule (II), (II') ou (II'') selon une quelconque des revendications 3 à 6 dans lequel $n\text{HAn}$ représente 0,5 H_2SO_4 , 1 H_2SO_4 , 2 HCl .

8- Procédé de préparation des composé de structure (I), (I') ou (I'') tels que définis dans une quelconque des revendications précédente obtenu par le procédé de synthèse selon le schéma 1 ci-dessous :

Schéma 1 :



10 Composés 1 à 4, 4' et 5 et (IA) dans lesquels ALK est tel que défini dans les revendications 1 ou 2, An et n étant tels que définis dans les revendications 3 à 7, x vaut 1 ou 2, et Z représentant un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ;

Procédé qui consiste à faire réagir :

- lors de l'étape i) un dérivé nitrile $\text{ALK}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ (1) avec l'hydrazine pour conduire après une réaction nucléophile de l'hydrazine sur (1) de

type Michael 1,2 puis addition du *n*-hexanal $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-C(O)H}$, de préférence à basse température telle que 0 °C et sous atmosphère inerte, pour conduire au composé de formule (2) ; puis

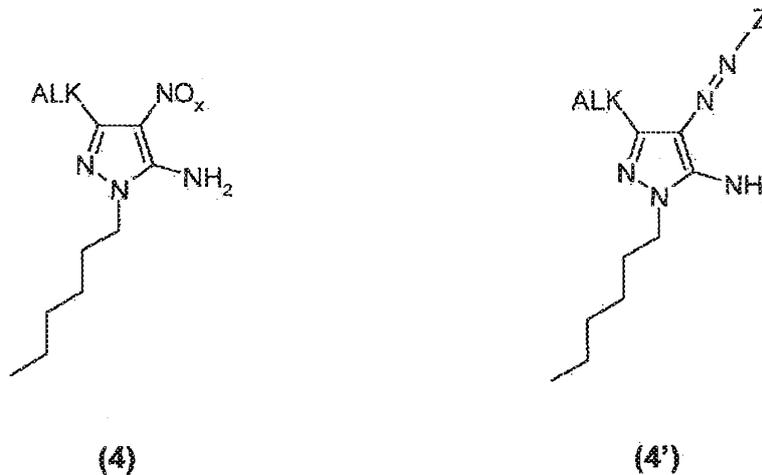
- 5 - lors de l'étape ii) le composé (2) avec un agent alkalin de préférence stériquement encombré, en particulier choisi parmi les (C₃-C₁₀)alcanolate de sel alcalin et alcalino terreux dont la partie alkyle est ramifiée ou stériquement encombré, tel que les *ter*butylates de métaux alcalins, alcalino terreux ou d'ammonium de préférence de sodium ou potassium, de préférence sous atmosphère inerte dans un solvant
10 organique de préférence protique polaire tel que (C₃-C₁₀)alcanol dont la partie alkyle est linéaire ou ramifiée, tel que les *ter*butanol pour conduire après cyclisation intramoléculaire au dérivé 1-héxyl-5-aminopyrazolone (3) ;
- 15 - lors de l'étape iii) le composé (3) est nitré en particulier dans un solvant protique polaire tel que l'éthanol et à basse température tel que à 0 °C par l'addition de (C₁-C₆)alkylnitrile, tel que l'isopentyle nitrile, suivi de l'ajout d'acide minéral, de préférence halogéné tel que l'acide chlorhydrique, à basse température de préférence à 0 °C, puis est
20 ajouté de l'ammoniaque, en particulier à un pH supérieur à 11, éventuellement suivi d'une extraction de préférence eau / halogénométhane tel que dichlorométhane, éventuellement suivi d'une filtration pour conduire au composé nitr(os)o (4) ; ou alors
- 25 - lors de l'étape iii') le composé (3) subit un traitement avec un sel de diazonium Z-NN⁺Q⁻ avec Q⁻ représentant un contre ion anionique, et Z représentant un groupe aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué tel que phényle, en particulier dans un solvant polaire ou protique
30 polaire tel que l'eau, ou (C₃-C₁₀)alcanol tel que l'éthanol, de préférence à température comprise entre - 5°C et 10°C, la réaction de couplage azoïque est de préférence suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) ; le milieu est de préférence ramené à pH neutre, le précipité solide est récupéré par filtration pour conduire au composé azoïque (4') ; selon une variante le solide peut être extrait par un

solvant organique, en particulier polaire non protique tel que l'acétate d'éthyle, ou un solvant halogéné tel que le dichlorométhane, pour conduire au composé azoïque (4');

- 5 - lors de l'étape iv) le composé (4) est réduit de préférence sous atmosphère inerte en particulier dans un solvant protique polaire tel que l'éthanol et avec un catalyseur tel que le Ni ou le Pd et de préférence en présence d'hydrazine pour conduire au composé (5) appartenant au composé de formule (I) tel que défini précédemment ; qui peut éventuellement ;
- 10 - lors de l'étape v) être salifié à l'aide d'acide organique ou minéral, tel que défini précédemment, de préférence à l'aide d'acide minéral en particulier soufré tel que l'acide sulfurique pour conduire au composé (IA) appartenant au composé de formule (I) tel que défini précédemment.

15

9- Composé (4) ou (4') tel que défini dans la revendication précédente ainsi que leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minérales, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères, et leur solvates tels que les hydrates :

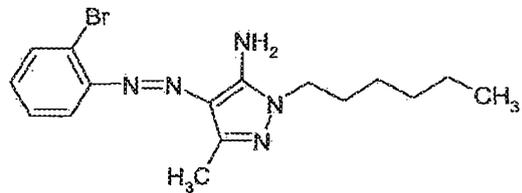
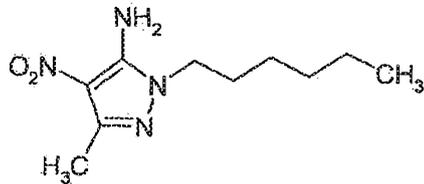


20 Composés (4) et (4') dans lesquels :

- ALK représente un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;
- An et n étant tels que définis dans les revendications 3 à 7 ;

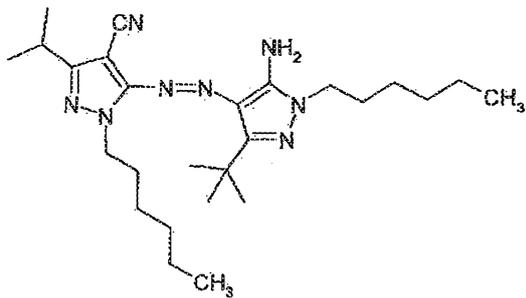
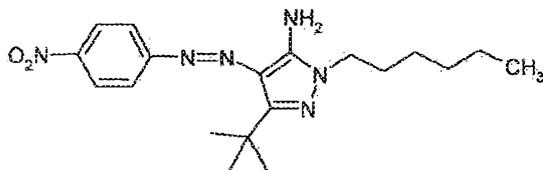
- x vaut 1 ou 2 ; et
- Z représentant un groupe phényle éventuellement substitué ou hétéroaryle éventuellement substitué, étant entendu que le composé (4) est différent de (A) et le composé (4') est différent de (B), de (C) et de (D) :

5



(A)

(B)



(C)

(D)

10- Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comprend i) un ou plusieurs composé(s) de formule (I), (I'), ou (I'') tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 7.

11- Composition selon la revendication précédente qui comprend ii) une ou plusieurs base(s) d'oxydation additionnelle(s) choisie(s) parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composé(s) de formule (I), (I'), ou (I'') tel(s) que défini(s) dans les revendications 1 à 7.

12- Composition selon une quelconque des revendications 10 ou 11 qui comprend ii) une ou plusieurs base(s) d'oxydation additionnelle(s) choisie(s) parmi les paraphénylènediamines en particulier choisie(s) parmi la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl-para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl-para-phénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthylaniline, 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, la 2- β -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la 2-fluoro-para-phénylènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-para-phénylènediamine, la N-éthyl-N-(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-para-phénylènediamine, la N-phényl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl-para-phénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et la 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et les sels d'addition correspondants avec un acide, plus préférentiellement la ou les base(s) d'oxydation additionnelle(s) est(sont) choisie(s) parmi la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-bis(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine,

la 2-chloro-para-phénylènediamine et la 2- β -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

13- Composition selon une quelconque des revendications 10 ou 11 qui
5 comprend ii) une ou plusieurs base(s) d'oxydation additionnelle(s) choisie(s) parmi les bis(phényl)alkylènediamines, particulièrement choisies parmi le N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylène-diamine, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-
10 bis(4-aminophényl)tétraméthylène-diamine, la N,N'-bis(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-méthylphényl)éthylènediamine et le 1,8-bis(2,5-diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane et les sels d'addition correspondants.

14-Composition selon une quelconque des revendications 10 ou 11 qui
15 comprend ii) une ou plusieurs base(s) d'oxydation additionnelle(s) choisie(s) parmi les para-aminophénols, plus particulièrement choisi parmi le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-
20 méthylphénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthylaminométhyl)phénol et le 4-amino-2-fluorophénol et les sels d'addition correspondants avec un acide.

15-Composition selon une quelconque des revendications 10 ou 11 qui
25 comprend ii) une ou plusieurs base(s) d'oxydation additionnelle(s) choisie(s) parmi les ortho-aminophénols, particulièrement choisis parmi le 2-aminophénol, le 2-amino-5-méthylphénol, le 2-amino-6-méthylphénol et le 5-acétamido-2-aminophénol et les sels d'addition correspondants.

16-Composition selon une quelconque des revendications 10 ou 11 qui comprend ii) une ou plusieurs base(s) d'oxydation additionnelle(s) choisie(s) parmi les bases hétérocycliques, particulièrement celles dérivées de pyridine, de pyrimidine et de pyrazole différentes des composé(s) de formule (I), (I'), ou (I'') tel(s) que défini(s) dans les revendications 1 à 7, plus particulièrement choisi parmi la 2,5-diaminopyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-aminopyridine et la 3,4-diaminopyridine et les sels d'addition correspondants ; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine ou les sels d'addition correspondants décrits, la pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-acétylamino-pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, l'acide 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine-2-carboxylique, la 2-méthoxypyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)méthanol, le 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)éthanol, le 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)éthanol, le (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-2-yl)méthanol, la 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine, la 7-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine, la 5-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)(2-hydroxyéthyl)-amino]éthanol, le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)(2-hydroxyéthyl)amino]éthanol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-4-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-6-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ol, la 2-β-hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 2-(4-diméthylpipérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; et les sels d'addition correspondants, la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, le 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole, le 3,4-diaminopyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phénylpyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-

pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-*tert*-butyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-*tert*-butyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropylpyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthylpyrazole, le 3,4,5-triaminopyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triaminopyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylaminopyrazole, le 3,5-diamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-1-méthylpyrazole et les sels d'addition correspondants.

On peut également utiliser le 4,5-diamino-1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole, diamino-N,N-dihydropyrazolopyrazolones et en particulier ceux décrits dans la demande de brevet FR-A-2 886 136, tels que les composés suivants et les sels d'addition correspondants : la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, la 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one; plus particulièrement, les bases d'oxydation hétérocycliques additionnelles sont choisies parmi les 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyridines et de préférence substituées sur l'atome de carbone 2 par :

a) un groupe (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, ledit groupe alkyle pouvant être substitué par au moins un groupe hydroxy, amino, imidazolium ;

b) un groupe hétérocycloalkyle contenant 5 à 7 chaînons et 1 à 3 hétéroatomes, éventuellement cationique, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₆)alkyle, tel qu'un groupe di(C₁-C₄)alkylpipérazinium ;
ou

5 c) un groupe (C₁-C₆)alcoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tels qu'un groupe β-hydroxyalcoxy et les sels d'addition correspondants ;

de préférence le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole et/ou le 4,5-diamino-1-hexylpyrazole, et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel correspondant comme bases hétérocyclique.

10

17-Composition selon une quelconque des revendications 10 à 16 qui comprend iii) un ou plusieurs agent(s) de couplage en particulier choisi(s) parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage à base de naphthalène et les agents de couplage hétérocycliques ainsi que les sels d'addition correspondants, de préférence chois(is) parmi le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, le 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy)benzène, le 2-amino-4-(β-hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diaminobenzène, le 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy)propane, la 3-uréidoaniline, le 3-uréido-1-diméthylaminobenzène, le sésamol, le 1-β-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthylindole, la 2-amino-3-hydroxypyridine, la 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylènedioxybenzène, le 2,6-bis(β-hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxyindoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, la 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, la 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one, le 2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl[3,2-c]-1,2,4-triazole et le 6-méthylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, le 3-

15

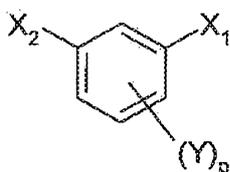
20

25

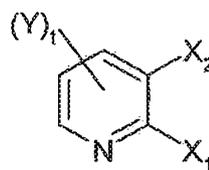
30

aminophénol , le 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, les sels d'addition correspondants avec un acide et les mélanges correspondants.

18- Composition selon une quelconque des revendications 10 à 17 qui comprend iii) un ou plusieurs agent(s) de couplage choisi(s) parmi les composés de formule (II) et (II') :



(II)



(II')

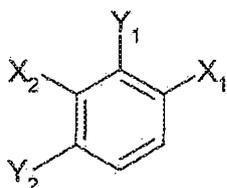
Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minérale, et leurs solvates tels que les hydrates ;

Formules (II) et (II'), dans lesquelles :

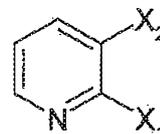
- 10 - X_1 , et X_2 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi hydroxy, (di)(C_1 - C_6)(alkyl)amino, (di)hydroxy(C_1 - C_6)alkylamino ;
- Y représente un atome d'hydrogène, (C_1 - C_6)(hydroxy)alkyle, ou alors deux substituants adjacents Y et X_1 et/ou Y et X_2 forment ensemble avec les atomes de carbone qui les portent un groupe hétérocycle éventuellement substitué, tel que morpholinyle, pipérazinyle, pipéridinyle de préférence un atome d'hydrogène, (C_1 - C_6)alkyle, ou alors deux substituants adjacents Y et X_1 forment ensemble avec les atomes de carbone qui les portent un groupe morpholinyle éventuellement substitué par un groupe (C_1 - C_4)alkyle;
- 15
- 20 - p vaut 1, 2, 3 ou 4 ;
- t vaut 1, 2 ou 3 ;

Etant entendu que lorsque p ou t est supérieur ou égal à 2 les groupes Y sont identiques ou différents entre eux.

19- Composition selon une quelconque des revendications 10 à 18 qui comprend iii) un ou plusieurs agent(s) de couplage choisi(s) parmi les composés de formule (IIa) et (II'a) :



(IIa)



(II'a)

5 Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minérale, et leurs solvates tels que les hydrates ;

Formules (IIa) et (II'a) dans lesquelles :

- X₁ et X₂ sont tels que définis dans la revendication précédente, de préférence X₁ et/ou X₂ représente(nt) un groupe hydroxy, amino, ou (hydroxy)alkylamino ;
 - 10 - Y₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle ;
 - Y₂ représente un atome d'hydrogène, ou forme avec le substituant Y₂ un hétérocycle éventuellement substitué, tel que morpholinyle, pipérazinyle, pipéridinyle de préférence morpholinyle éventuellement substitué par un groupe (C₁-C₄)alkyle ;
- 15 de préférence le ou les coupleurs de est(sont) choisi(s) parmi : le 2-méthylrésorcinol, 6-hydroxy benzomorpholine; 2-amino-3-hydroxypyridine; 2-((3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-methylphenyl)amino)ethanol ainsi que leurs sels d'acide ou de base et leurs solvates tels que les hydrates.

20 20- Procédé de coloration des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre une composition tinctoriale telle que définie précédemment dans une quelconque des revendications 10 à 19.

21- Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

22- Procédé selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides ou les enzymes oxydases.

23- Utilisation d'un ou plusieurs composé(s) de formule (I), (I') ou (I'') tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 7, éventuellement en présence de base(s) d'oxydation additionnelle(s) telle(s) que définie(s) dans une quelconque des revendications 11 à 16, et/ou éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleur(s) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 17 à 19, et/ou éventuellement en présence d'agent(s) oxydant(s) en particulier tel(s) que défini(s) dans la revendication 22, pour la coloration des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux.

24- Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 à 19 et un deuxième compartiment renferme une composition oxydante en particulier telle que définie dans la revendication 22.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2008/012929 A1 (FUJIE YOSHIHIKO [JP] ET AL) 17 janvier 2008 (2008-01-17)

US 2007/202282 A1 (FUJIE YOSHIHIKO [JP] ET AL) 30 août 2007 (2007-08-30)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 2012/210522 A1 (LIM MUIILL [KR] ET AL) 23 août 2012 (2012-08-23)

FR 2 763 241 A1 (OREAL [FR]) 20 novembre 1998 (1998-11-20)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT