OPIC
OFFICE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE DU CANADA

CIPO
CANADIAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

(12) (19) (CA) **Demande-Application**

(21) (A1) **2,290,848**
(22) 1999/11/29
(43) 2000/05/30

(72) GENET, ALAIN, FR
(72) LAGRANGE, ALAIN, FR
(71) L'ORÉAL, FR

(51) Int.Cl.[7] C09B 1/26, A61K 7/13
(30) 1998/11/30 (98 15 045) FR

(54) **AMINO-DI-ANTHRAQUINONES CATIONIQUES, UTILISATION, COMPOSITIONS DE TEINTURE LES RENFERMANT ET PROCEDES DE TEINTURE**

(54) **CATIONIC AMINO-DI-ANTHRAQUINONES, USE, DYEING COMPOSITIONS CONTAINING THEM AND DYEING PROCESSES**

(57) L'invention concerne des amino-di-anthraquinones cationiques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de colorant direct dans des compositions de teinture pour matières kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture les mettant en oeuvre. Cette nouvelle famille de colorants, présente la particularité très avantageuse d'urie grande solubilité dans les milieux de teinture et ces nouveaux colorants engendrent des teintures, par coloration directe, dotées d'une grande puissance et d'une grande résistance aux intempéries.

ABREGE

L'invention concerne des amino-di-anthraquinones cationiques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de colorant direct dans des compositions de teinture pour matières kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture les mettant en oeuvre. Cette nouvelle famille de colorants, présente la particularité très avantageuse d'une grande solubilité dans les milieux de teinture et ces nouveaux colorants engendrent des teintures, par coloration directe, dotées d'une grande puissance et d'une grande résistance aux intempéries.

AMINO-DI-ANTHRAQUINONES CATIONIQUES, UTILISATION, COMPOSITIONS DE TEINTURE LES RENFERMANT ET PROCEDES DE TEINTURE.

La présente invention concerne des amino-di-anthraquinones cationiques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de colorant direct dans les applications de teinture des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et notamment les cheveux, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs, c'est-à-dire des molécules colorantes ayant une affinité pour lesdites fibres. Le procédé de teinture qui les met en oeuvre est un procédé dit de coloration directe qui consiste à laisser pauser les colorants directs sur les fibres, puis à les rincer.

Les colorations qui en résultent sont des colorations temporaires ou semi-permanentes, car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du coeur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration.

Parmi les colorants directs connus, on a déjà décrit des aminoanthraquinones cationiques. De telles aminoanthraquinones sont par exemple décrites dans les brevets français N°- 1 422 016 et son addition 87.902, 1 391 675, 1 401 163, 1 379 649, 1 430 089, 1 584 965, 2 050 397, 2 548 895 , les brevets américains

N°- 5 169 403, 5 314 505, 5 486 629, 5 520 707, et les brevets européens N°- 818 193 et 852 136, et comportent un seul noyau anthraquinonique.

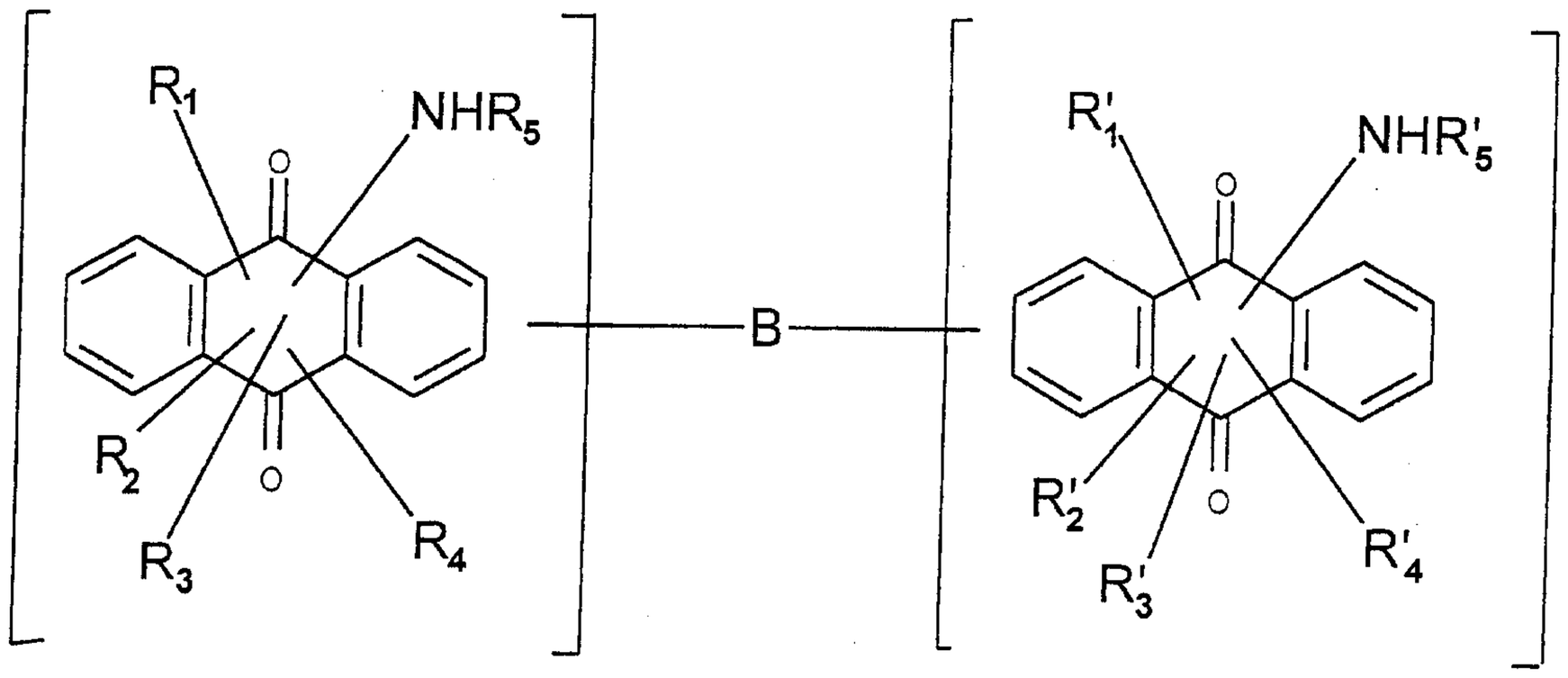
Cependant, en teinture capillaire, on recherche en permanence des colorants directs qui présentent des caractéristiques toujours plus performantes.

C'est donc après d'importantes recherches menées sur la question que la demanderesse vient maintenant de découvrir une nouvelle classe d'aminoanthraquinones cationiques, les amino-di-anthraquinones cationiques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé.

Cette nouvelle famille de colorants présente la particularité très avantageuse d'une plus grande solubilité dans les milieux de teinture et ces nouveaux colorants engendrent des teintures, par coloration directe, dotées d'une puissance et d'une résistance (aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux : lumière, intempéries, shampooings, transpiration), notablement améliorée par rapport à celle des teintures réalisées avec des aminoanthraquinones cationiques connues de l'art antérieur.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet les amino-di-anthraquinones de formule (I) suivante :



(I)

formule dans laquelle,

- **B** est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs groupements Z (défini(s) ci-après) et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;

- **R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3 et R'_4,** qui peuvent être identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z (défini ci-après) ; un radical alkyl(C_1-C_6) ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical carboxy ; un radical carbamyle ; un radical sulfo ; un radical amino substitué ou non substitué, ayant les mêmes significations que NHR_5 ou NHR'_5 définis ci-dessous, et pouvant être identique ou différent ; un groupement OR_6 ou SR_6 ou OR'_6 ou SR'_6 défini ci-après.

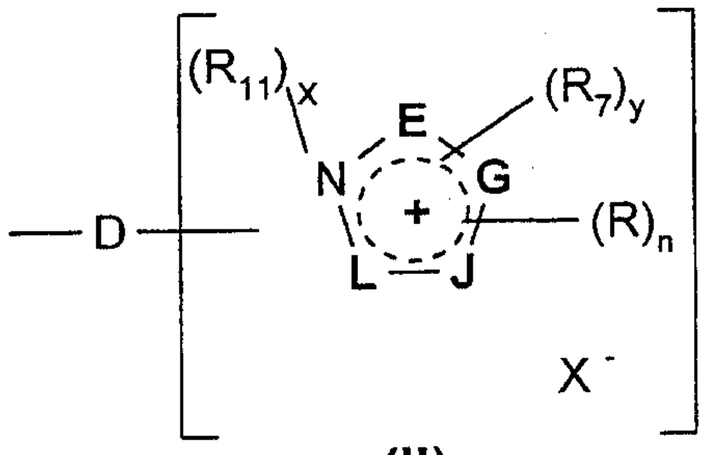
- **R_5** et **R'_5**, identiques ou différents, désignent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un atome d'hydrogène ; un groupement Z défini ci-après ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical thiocarbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'alkyle peut être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'alkyle

peut être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C_1-C_6, monohydroxyalkyle en C_1-C_6, polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ou N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, thiocarbamyle, ou parmi les groupements Z (définis ci-après), ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

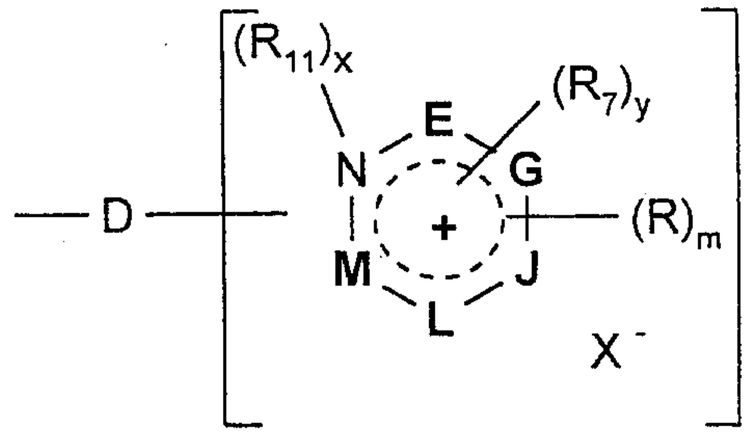
- **R_6 et R'_6**, identiques ou différents, désignent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_6; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un groupement Z (défini ci-après) ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinyl-alkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)-sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)-carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'alkyle peut être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'alkyle peut être substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C_1-C_6), monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, ou parmi les groupements Z (définis ci-après) ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont

rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

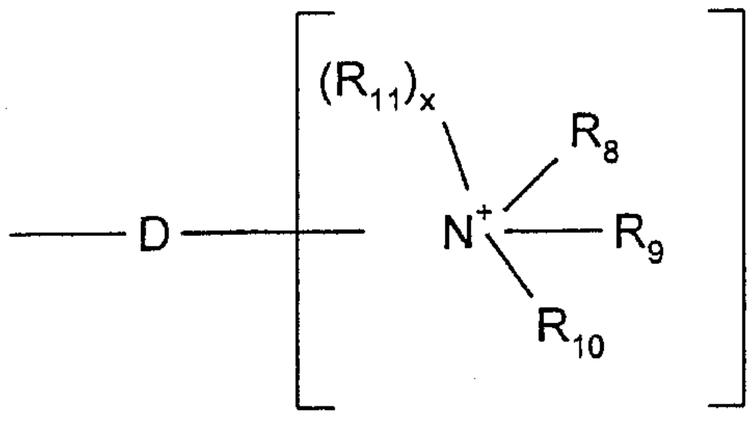
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



(II)



(III)



(IV)

dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;

- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6, un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"' dans lesquels R" et R"', identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ;

- R_7 représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6, un radical carbamylalkyle C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6, un radical benzyle, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;

- R_8, R_9 et R_{10}, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; deux des radicaux R_8, R_9 et R_{10} peuvent également

former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons, carboné ou pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6, un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

l'un des radicaux R_8, R_9 et R_{10} peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R_{11} représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6, un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
  - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
  - y ne peut prendre la valeur 1 que :

    1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

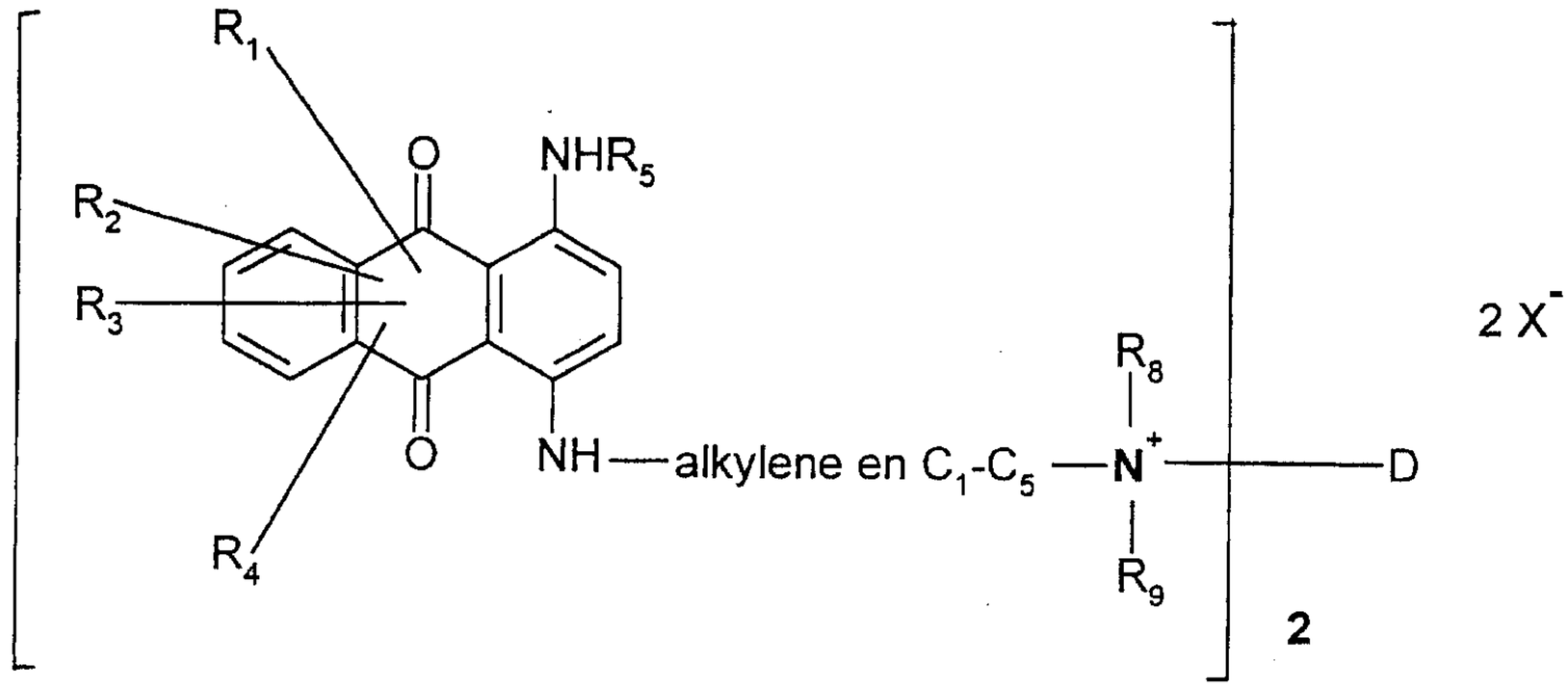
    2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_7 est fixé ;
- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
  - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
  - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
  - lorsque x = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_8 à R_{10},
  - lorsque x = 1, alors deux des radicaux R_8 à R_{10} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment; et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X^- représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu que :

-(i) le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1 ,

-(ii) la formule (I) ne désigne pas les composés de formule (VI) suivante :



(VI)

dans laquelle,

R_1, R_2, R_3, R_4 désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, ou un radical hydroxy,

R_5 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle,

R_8 et R_9 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle, mono- ou poly-hydroxyalkyle, ou un radical aryle,

D a les mêmes significations que dans la formule (I),

X^- désigne un anion.

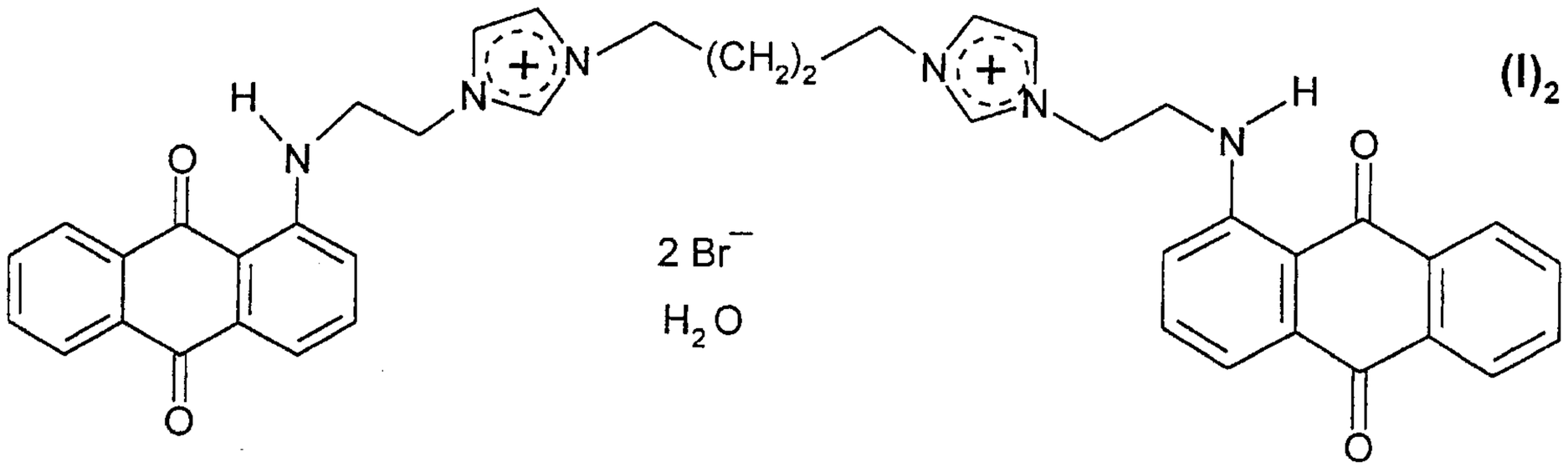
Dans les formules (I), (II), (III) et (IV) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

Les composés de formule (I) peuvent être éventuellement salifiés par des acides minéraux forts tels que HCl, HBr, H_2SO_4, ou des acides organiques tels qu'acétique, tartrique, lactique, citrique ou succinique.

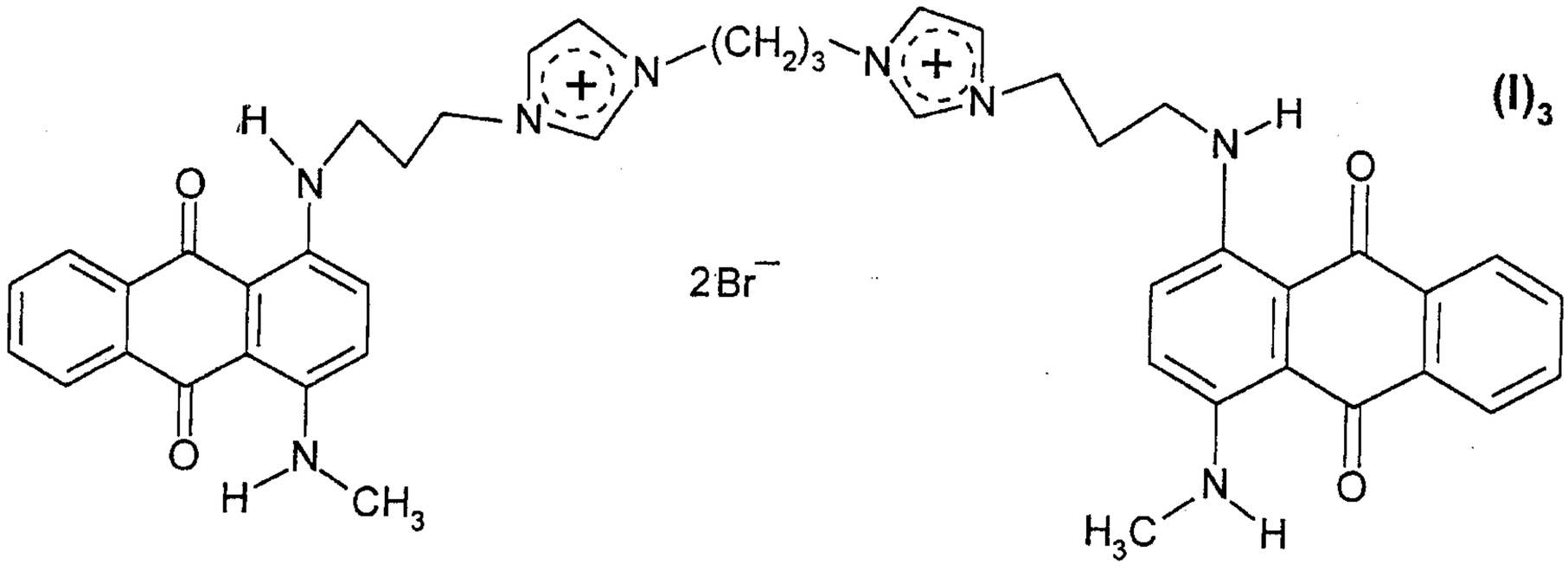
Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

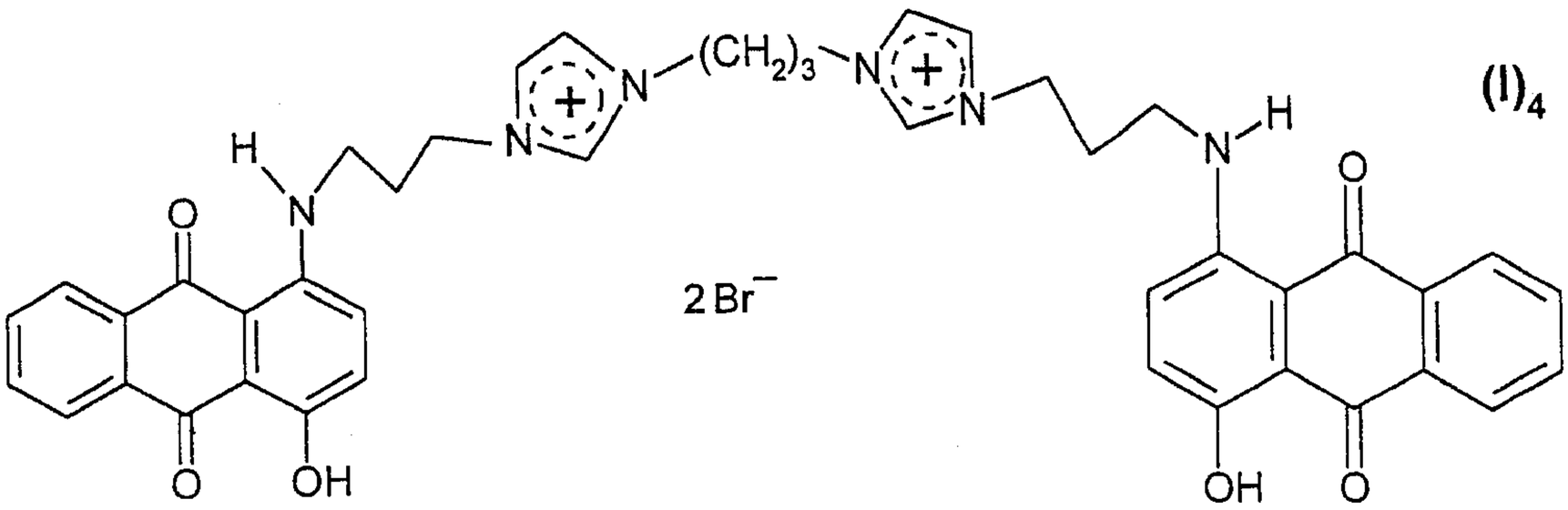
Parmi les amino-di-anthraquinones cationiques de formule (I) on peut notamment citer les composés de formules $(I)_2$ à $(I)_{12}$ suivantes :



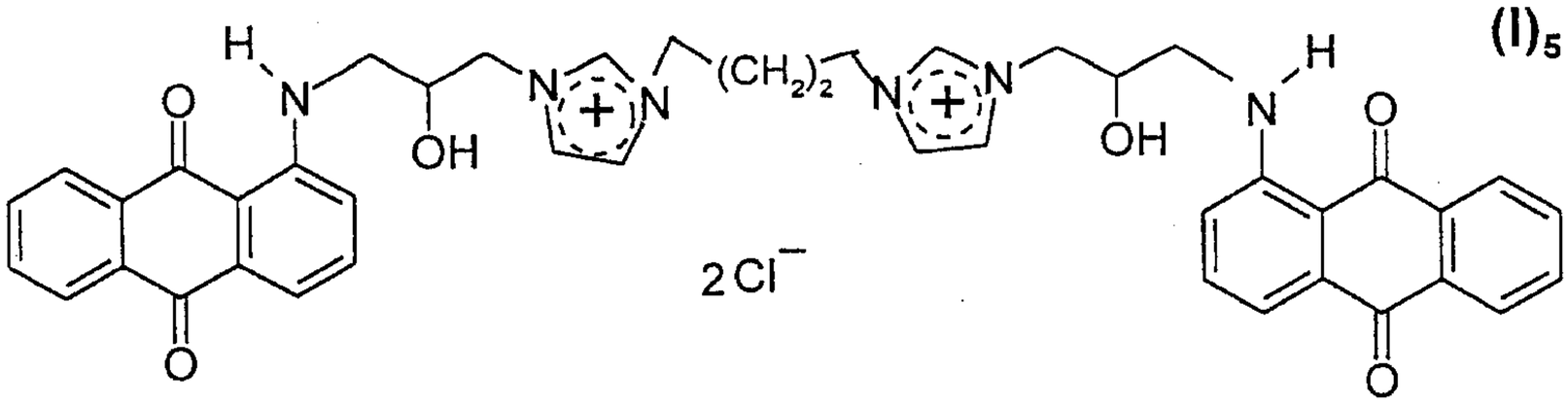
$(I)_2$



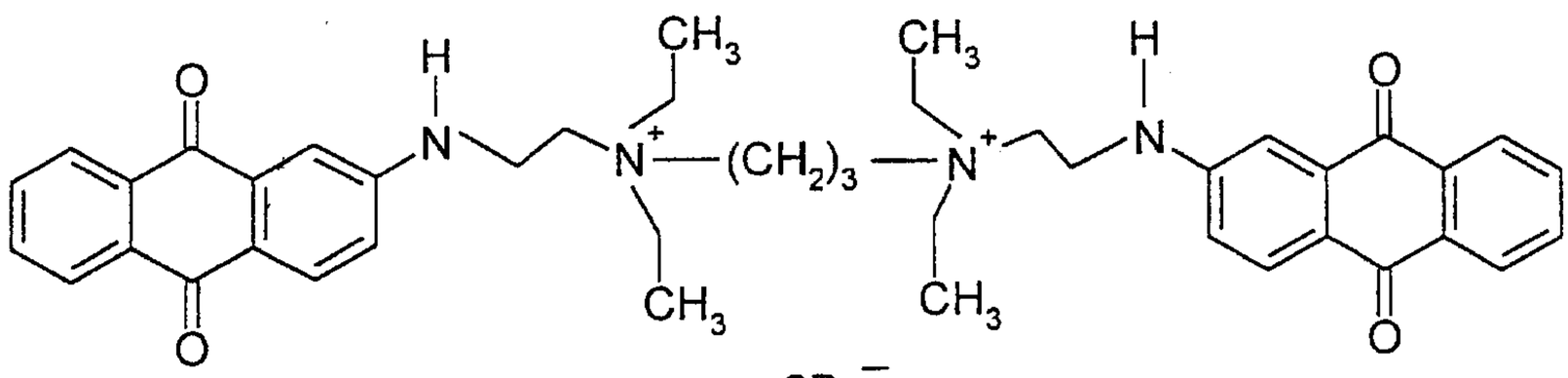
$(I)_3$



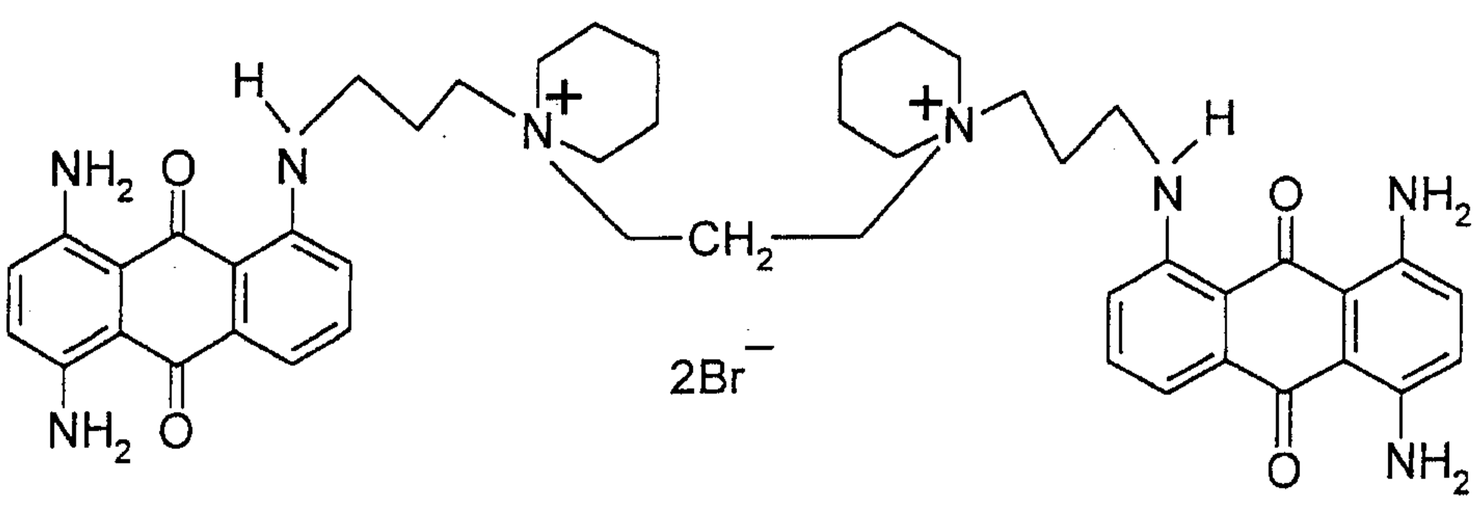
$(I)_4$



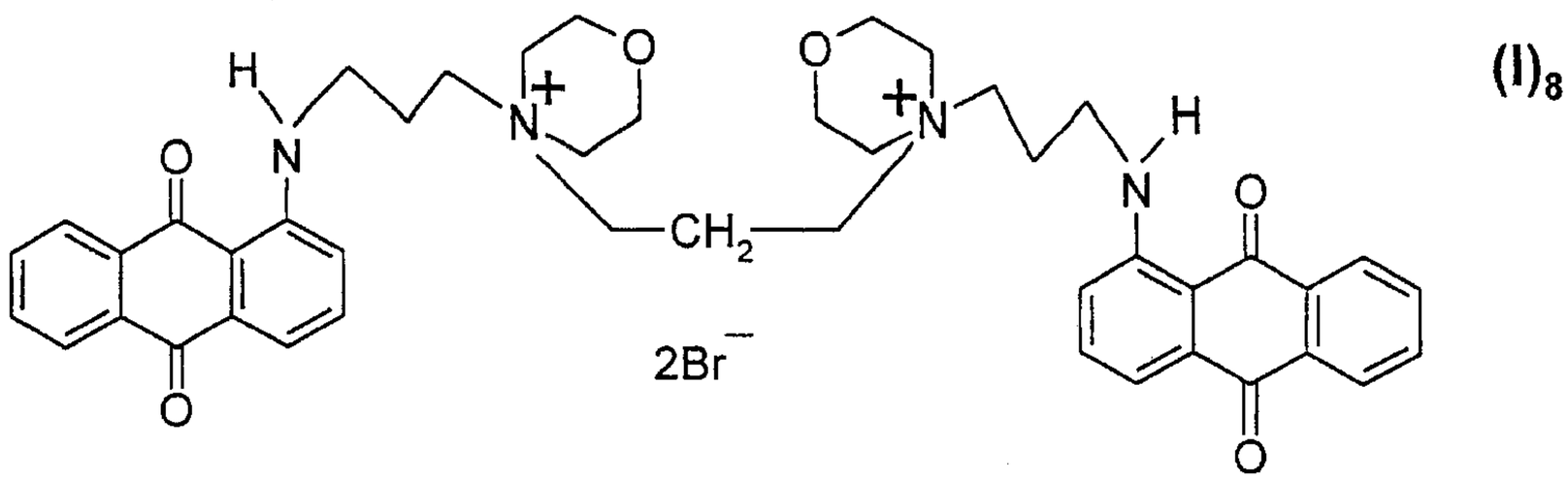
$(I)_5$



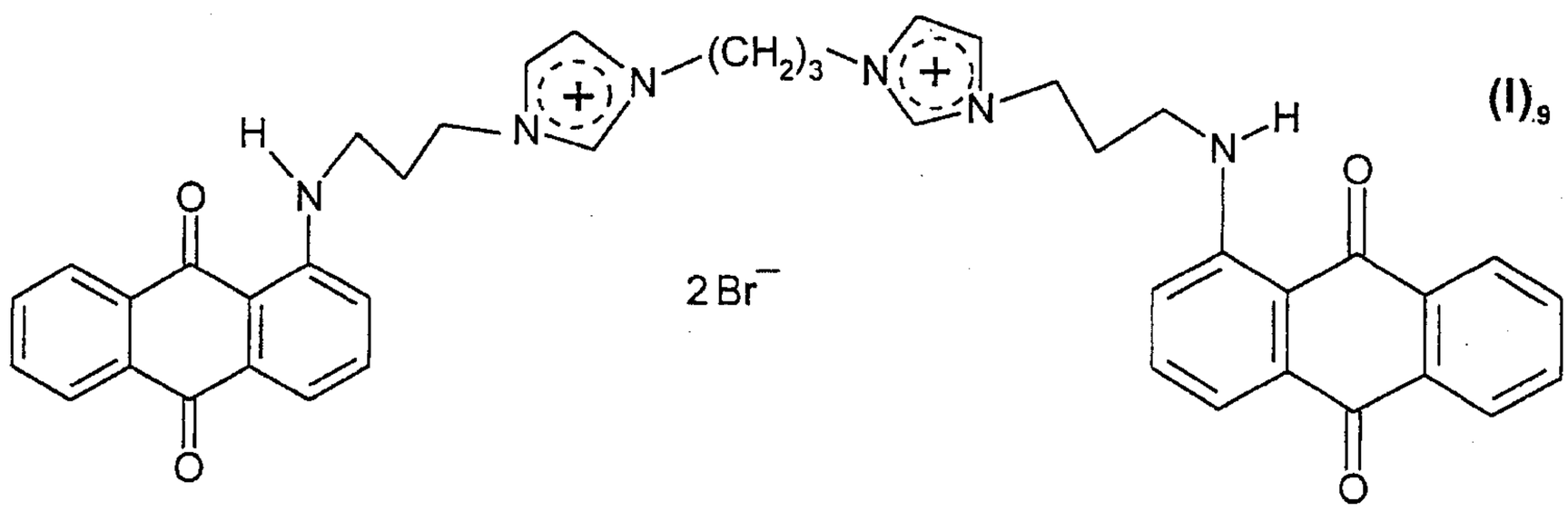
$(I)_6$



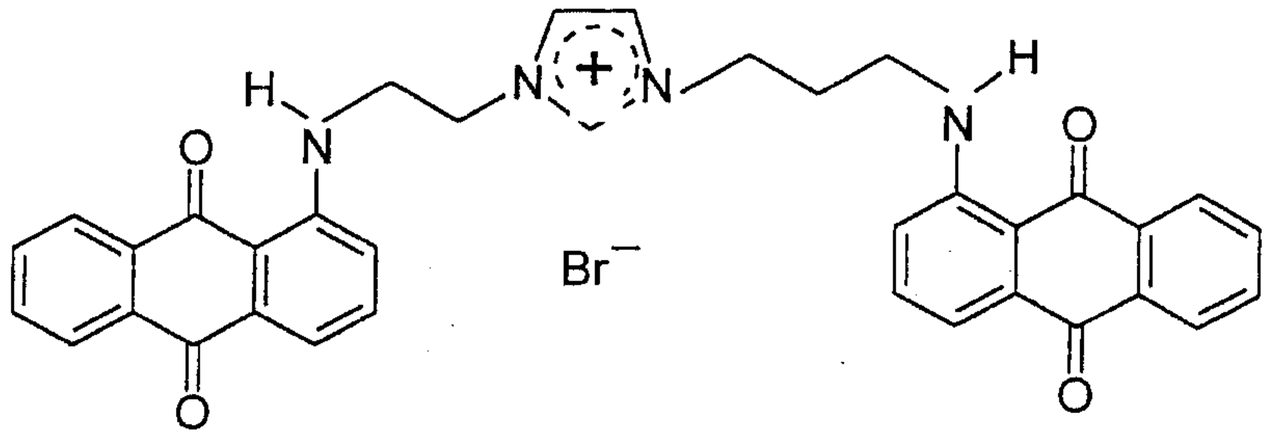
$(I)_7$



$(I)_8$



$(I)_9$



$(I)_{11}$

$(I)_{12}$

Les amino-di-anthraquinones cationiques de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenues, selon des procédés généralement bien connus de l'état de la technique et notamment par exemple par :

◆ condensation de deux molécules d'anthraquinone comportant un radical halogénoalkyle sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux amine tertiaire séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus, ou bien,

◆ condensation de deux molécules d'anthraquinone comportant un radical amine tertiaire sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux halogène séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus, ou bien,

◆ (a) condensation d'une molécule d'anthraquinone comportant un radical amine tertiaire sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux halogène séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus, et (b) condensation d'une deuxième molécule d'anthraquinone différente de la première et comportant elle aussi un radical amine tertiaire, ou bien,

◆ (a) condensation d'une molécule d'anthraquinone porteur d'un radical halogénoalkyle sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux amine tertiaire séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus ,et (b) condensation d'une deuxième molécule d'anthraquinone différente de la première et porteur elle aussi d'un radical halogénoalkyle, ou bien encore,

◆ condensation d'une molécule d'anthraquinone comportant un radical amine tertiaire sur une molécule d'anthraquinone comportant un radical halogénoalkyle.

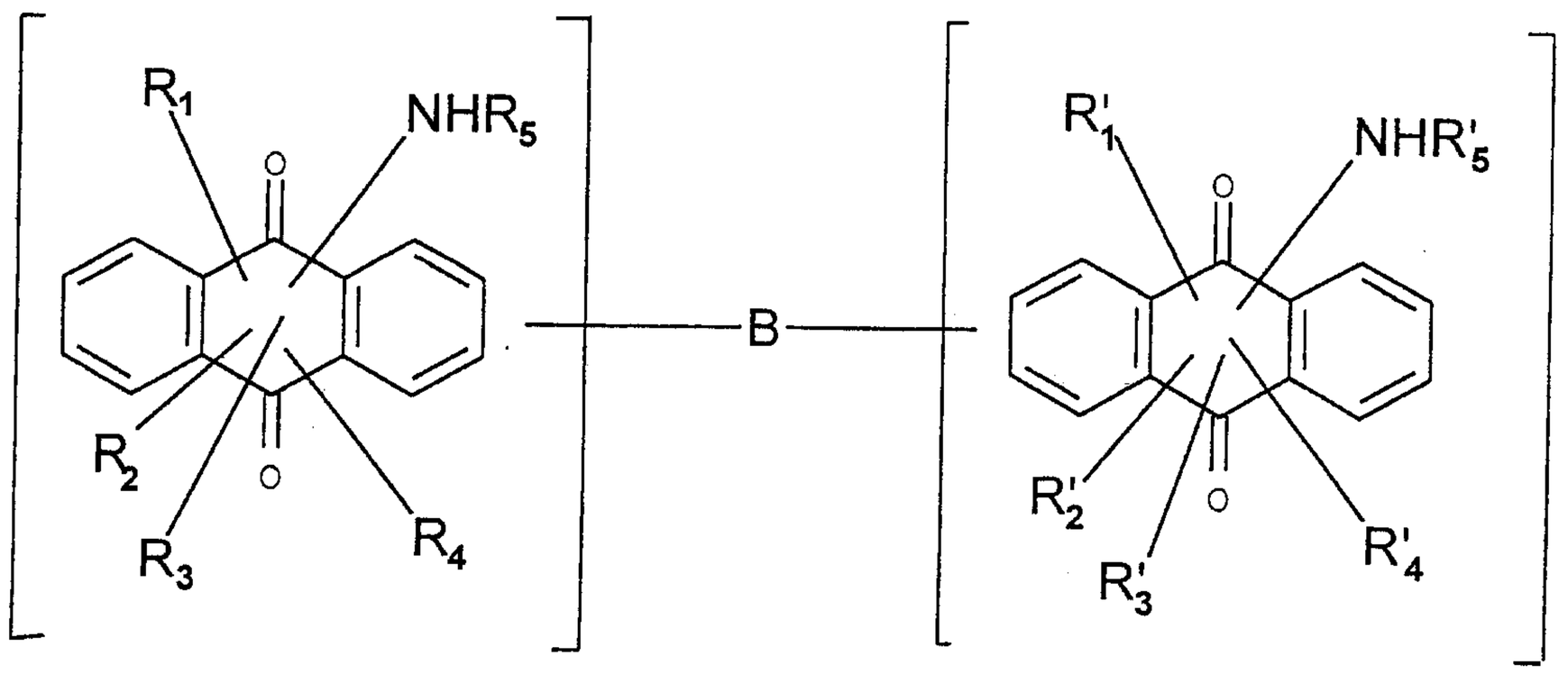
L'étape de quaternisation est, généralement par commodité, la dernière étape de la synthèse, mais peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I).

L'invention a aussi pour objet une composition de teinture pour matières kératiniques, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, une quantité

efficace d'au moins une amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) ci-avant définie.

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture directe des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, une quantité efficace d'au moins une amino-di-anthraquinone cationique telle que définie ci-avant par la formule (I).

L'invention a pour autre objet l'utilisation d'amino-di-anthraquinones cationiques de formule (I),



(I)

pour laquelle B, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, et R'_5 ont les mêmes significations que précédemment décrit, étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1,

à titre de colorants directs, dans des, ou pour la préparation de, compositions tinctoriales pour matières kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines tells que les cheveux.

Mais d'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets, mais nullement limitatifs, destinés à l'illustrer.

La ou les amino-di-anthraquinone(s) cationique(s) de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,05 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les amino-di-anthraquinones cationiques de formule (I) conformes à l'invention peuvent également servir, dans les procédés bien connus de teinture d'oxydation, utilisant des colorants d'oxydation (précurseurs de colorants d'oxydation et éventuellement des coupleurs), à nuancer ou enrichir de reflets les teintures obtenues avec les colorants d'oxydation.

La composition tinctoriale selon l'invention peut encore contenir, pour élargir la palette de nuances et obtenir des teintes variées, outre les amino-di-anthraquinones cationiques de formule (I) selon l'invention, d'autres colorants directs classiquement utilisés, et notamment, des colorants nitrés benzéniques, comme les nitrophénylènediamines, les nitrodiphénylamines, les nitroanilines, les éthers de phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, d'autres colorants anthraquinoniques différant de ceux conformes à la présente invention, des colorants mono- ou di-azoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques et xanthéniques, ou encore des colorants métallifères.

La proportion de tous ces autres colorants directs d'addition peut varier entre 0,5 et 10% en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1-C_4, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de

propylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et plus préférentiellement encore entre 5 et 30% en poids environ.

On peut également ajouter à la composition selon l'invention des amides gras tels que les mono- et di-éthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléïque, à des concentrations comprises entre environ 0,05 et 10% en poids.

On peut encore ajouter à la composition selon l'invention des agents tensio-actifs bien connus de l'état de la technique et de type anionique, cationique, non-ionique, amphotère, zwittérionique ou leurs mélanges, de préférence en une proportion comprise entre environ 0,1 et 50% en poids et avantageusement entre environ 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

On peut également utiliser des agents épaississants dans une proportion allant d'environ 0,2 à 5%.

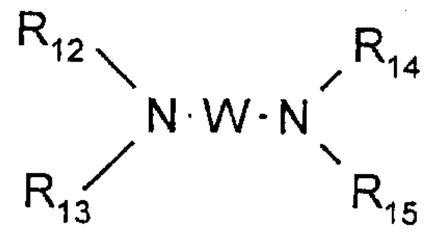
Ladite composition tinctoriale peut contenir en outre divers adjuvants usuels tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que tout autre adjuvant utilisé habituellement en teinture des matières kératiniques.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

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.

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 :



(V)

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_6 ; R_{12}, R_{13}, R_{14} et R_{15}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6.

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 plus particulièrement des fibres kératiniques humaines et notamment des cheveux. En particulier, elle peut être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, par coloration directe, consistant à laisser agir une composition tinctoriale renfermant au moins une amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) sur les fibres kératiniques sèches ou humides. On peut utiliser la composition selon l'invention en tant que composition non rincée, c'est-à-dire

qu'après application de la composition sur les fibres, on sèche sans rinçage intermédiaire.

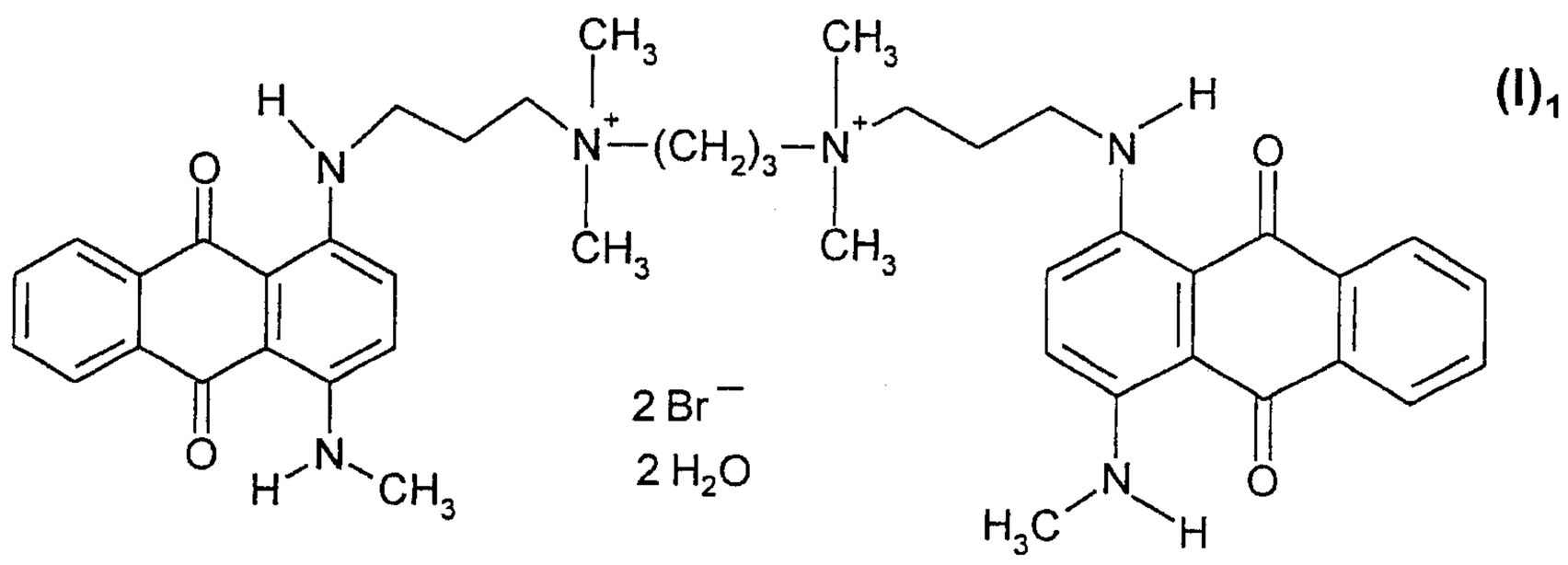
Dans les autres modes d'application, on laisse agir la composition sur les fibres pendant un temps de pose variant entre 3 et 60 minutes environ, de préférence entre 5 et 45 minutes environ, on rince, éventuellement on lave, puis on rince à nouveau, et on sèche.

Des exemples concrets et non limitatifs illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1

Synthèse du composé de formule $(I)_1$



$(I)_1$

On a mis en suspension dans 50 ml de méthyl-2-propanol-1, 7,0g (0,0207 mole) de 1-(3-diméthylamino-propylamino)-4-méthylamino-anthraquinone (RN-25264-26-0) et 2,09g (0,1035 mole) de 1,3-dibromo-propane (RN-109-64-8).

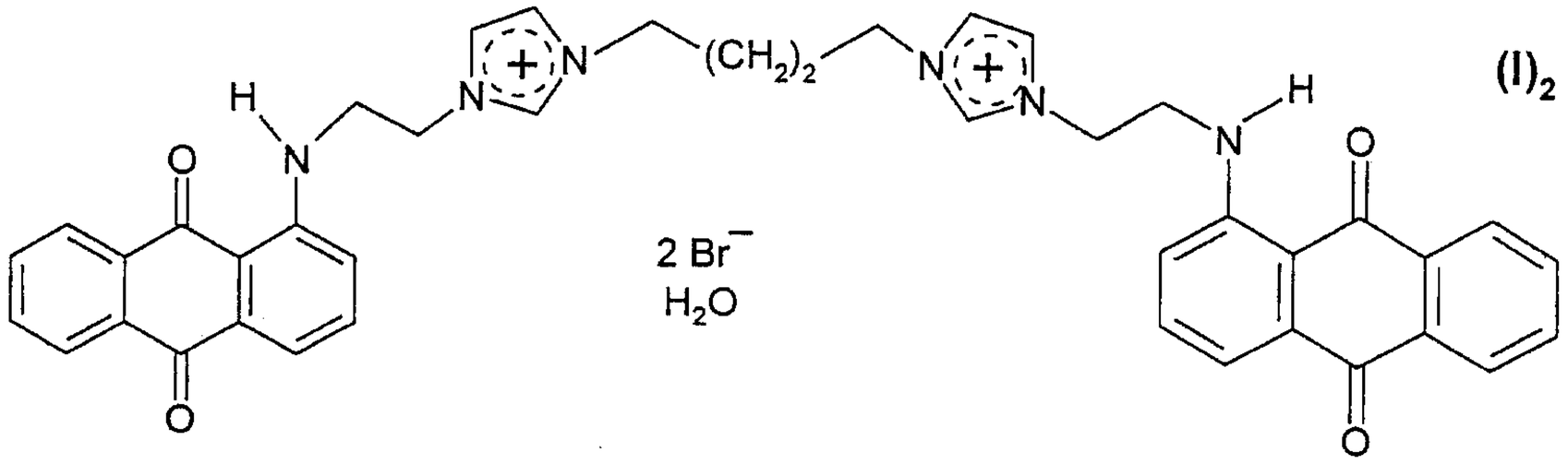
On a ensuite chauffé sous agitation, au reflux du méthyl-2-propanol-1 pendant 4 heures (ce qui correspond à la disparition de l'anthraquinone de départ en chromatographie sur couche mince) ; puis on a essoré le produit bouillant, on l'a lavé au méthyl-2-propanol-1 et on l'a réempaté dans l'éthanol absolu.

Après séchage à 50°C sous vide en présence d'anhydride phosphorique on a obtenu 7,7g de cristaux bleu foncé fondant à 214-216°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{43}H_{52}N_6O_4Br_2 + 2H_2O$ était :

	%	C	H	N	O	Br
	théorie	56,58	6,18	9,21	10,52	17,51
	trouvé	56,89	6,33	9,01	10,59	17,52

EXEMPLE 2

Synthèse du composé de formule $(I)_2$



$(I)_2$

On a chauffé au reflux pendant 7 heures 33,0g (0,1mole) de 1-(2-bromo-éthylamino)-anthraquinone (RN 3591-05-7) et 10,2g (0,05mole) de 1,4-di-imidazol-1-yl-butane (RN 69506-86-1) dans 180ml d'isobutanol (disparition de l'anthraquinone de départ en chromatographie sur couche mince).

La suspension obtenue a été refroidie à température ambiante, diluée avec 180ml d'éthanol absolu, et essorée.

Après purification par recristallisation de l'éthanol à 90 au reflux séchage à 50°C sous vide en présence d'anhydride phosphorique on a obtenu 32,8g de cristaux rouges fondant à 224-225°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{42}H_{38}N_6O_4Br_2 + H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Br
théorie	58,08	4,64	9,68	9,21	18,40
trouvé	58,28	4,68	9,45	9,10	18,46

EXEMPLES DE COMPOSITIONS TINCTORIALES

EXEMPLES 3 et 4:

On a préparé les deux compositions de teinture réunies dans le tableau suivant :

(toutes teneurs exprimées en grammes - M.A. désigne Matière Active)

	Exemple 3	Exemple 4
colorant de formule $(I)_1$	0,456	
colorant de formule $(I)_2$		0,434
Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination NATROSOL* 250 MR par la société Aqualon	0,72	0,72
Alcool benzylique	4	4
Polyéthylèneglycol à 6 oxyde d'éthylène	6	6
Alkyl(C8-C10) polyglucoside en solution aqueuse à 60% M.A. vendu sous la dénomination ORAMIX* CG 110 par la société Seppic	4,5 M.A.	3 M.A.
Tampon phosphate pH 7 q.s.p		100
Tampon phosphate pH 9 (acide borique/chlorure de potassium/hydroxyde de sodium q.s.p	100	

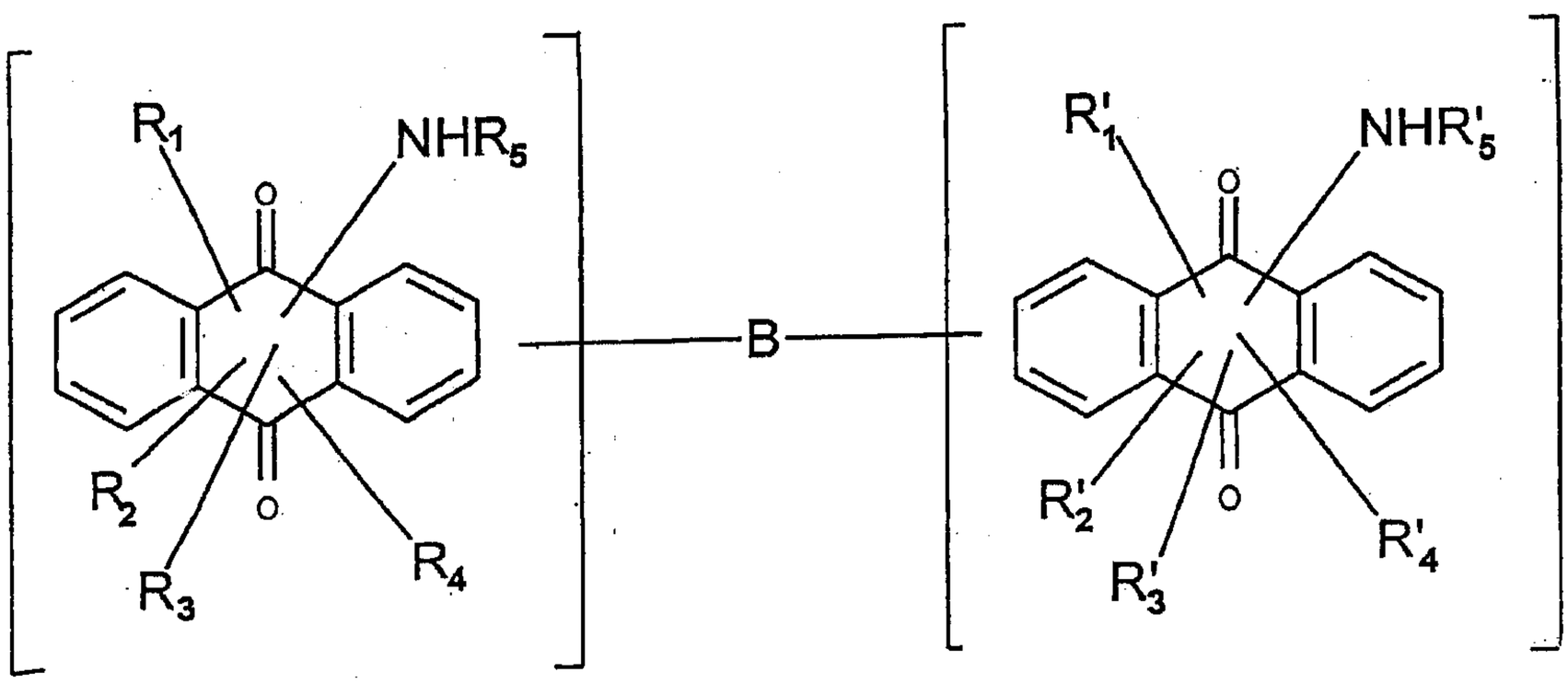
On a appliqué chacune des compositions ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels ou permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 20 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance qui est exprimée dans le tableau ci-dessous.

Composition de l'exemple 3	Bleu intense
Composition de l'exemple 4	Cuivré irisé

* (marque de commerce)

REVENDICATIONS

1. Amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) ou un de ses sels d'addition avec un acide:



(I)

formule dans laquelle,

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée interrompue par un ou plusieurs groupements Z (défini(s) ci-après) et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée portant une ou plusieurs fonctions cétone, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, interrompue par un ou plusieurs groupements Z (défini(s) ci-après) et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes, substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, et une chaîne alkyle linéaire

ramifiée interrompue par un ou plusieurs groupements Z (défini(s) ci-après) et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes, substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 et portant une ou plusieurs fonctions cétone;

- R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3 et R'_4, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un atome d'hydrogène; un atome d'halogène; un groupement Z (défini ci-après); un radical alkyl(C_1-C_6); un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6; un radical cyano; un radical nitro; un radical carboxy; un radical carbamyle; un radical sulfo; un radical amino ou un radical amino substitué, ayant les mêmes significations que NHR_5 ou NHR'_5 définis ci-dessous, et pouvant être identiques ou différents; un groupement OR_6 ou SR_6 ou OR'_6 ou SR'_6 défini ci-après;

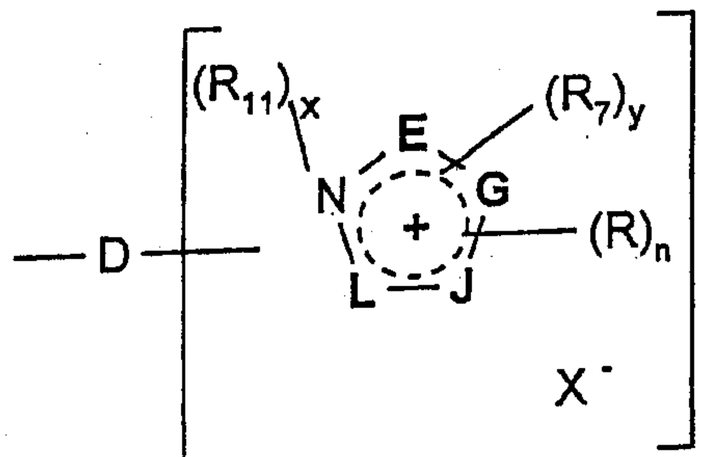
- R_5 et R'_5, identiques ou différents, désignent l'une des deux valences d'un bras de liaison B; un atome d'hydrogène; un groupement Z défini ci-après; un radical alkyle en C_1-C_6; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6; un radical aryle; un radical benzyle; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6; un radical N-alkyl(C_1-C_6) carbamylalkyle en C_1-C_6; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6) carbamylalkyle en C_1-C_6; un radical thiocarbamylalkyle en C_1-C_6; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6; un radical sulfoalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle

en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical N-alkyl(C_1-C_6) aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6) aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6) carbonylalkyle en C_1-C_6; un radical aminoalkyle en C_1-C_6, un radical aminoalkyle dont l'alkyle est substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'alkyle est substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyle en C_1-C_6, monohydroxyalkyle en C_1-C_6, polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ou N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, thiocarbamyle, les groupements Z (définis ci-après), ou formant ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes;

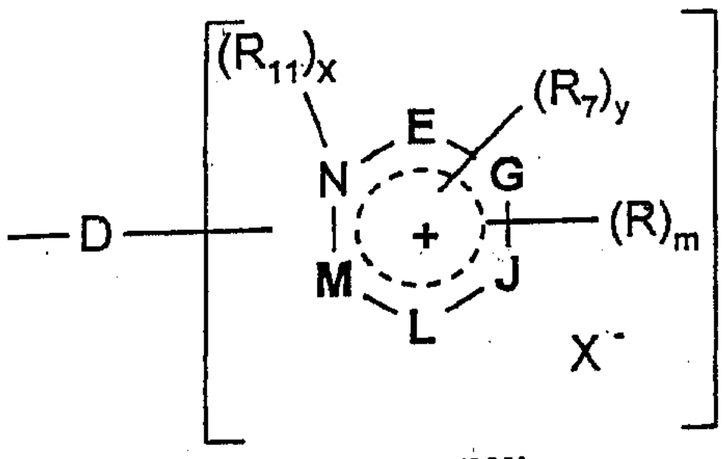
- R_6 et R'_6, identiques ou différents, désignent l'une des deux valences d'un bras de liaison B; un atome d'hydrogène; un radical alkyle en C_1-C_6; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6; un groupement Z (défini ci-après); un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6; un radical aryle; un radical benzyle; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6; un radical cyanoalkyle

en C_1-C_6; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1-C_6); un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle(C_1-C_6); un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)-carbonyl-alkyle en C_1-C_6; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6), un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'alkyle est substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'alkyle est substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyle (C_1-C_6), monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, ou parmi les groupements Z (définis ci-après) ou formant ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes;

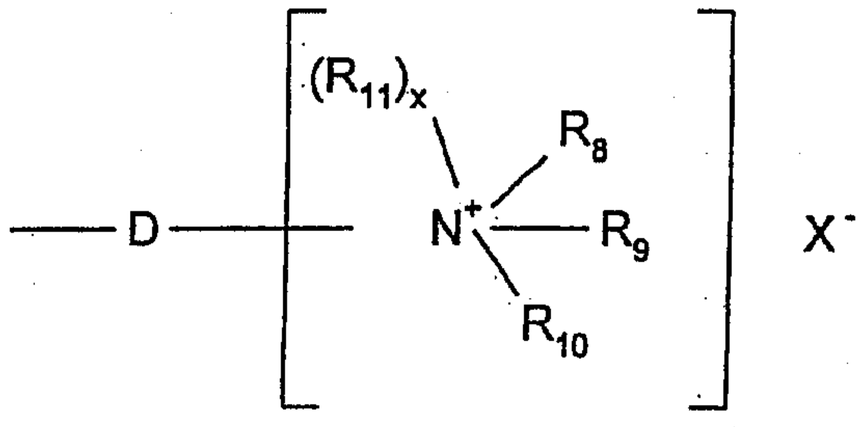
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante:



(II)



(III)



(IV)

dans lesquelles:

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée portant une ou plusieurs fonctions cétone, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes et substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes et substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 et portant une ou plusieurs fonctions cétones;

- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un second groupement Z identique ou diffèrent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6, un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6) thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6) sulfonyle; un groupement NHR" ou NR"R"' dans lesquels R" et R"', identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6;
- R_7 représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy

(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6, un radical carbamylalkyle C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6, un radical benzyle, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z;

- R_8, R_9 et R_{10}, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle;

  ou bien R_8, R_9 et R_{10} forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné, contenant un ou plusieurs hétéroatomes, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné, substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6, un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6) thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)

sulfonyle, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné, contenant un ou plusieurs hétéroatomes, substitué comme le cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné précédemment défini;

ou bien l'un des radicaux R_8, R_9 et R_{10} représente un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z;

- R_{11} représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6; un radical mono-hydroxyalkyle en C_1-C_6; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6; un radical aryle; un radical benzyle; un radical aminoalkyle en C_1-C_6, un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl (C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6) sulfinylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6) sulfonyl-alkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6;

- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1; avec les conditions suivantes:

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II):

  - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
- y ne peut prendre la valeur 1 que:
  1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé; ou bien
  2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_7 est fixé;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III):
  - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
  - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé;
- dans les groupements cationiques de formule (IV):
  - lorsque x = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_8 à R_{10},
  - lorsque x = 1, alors deux des radicaux R_8 à R_{10} forment conjointement avec l'atome d'azote

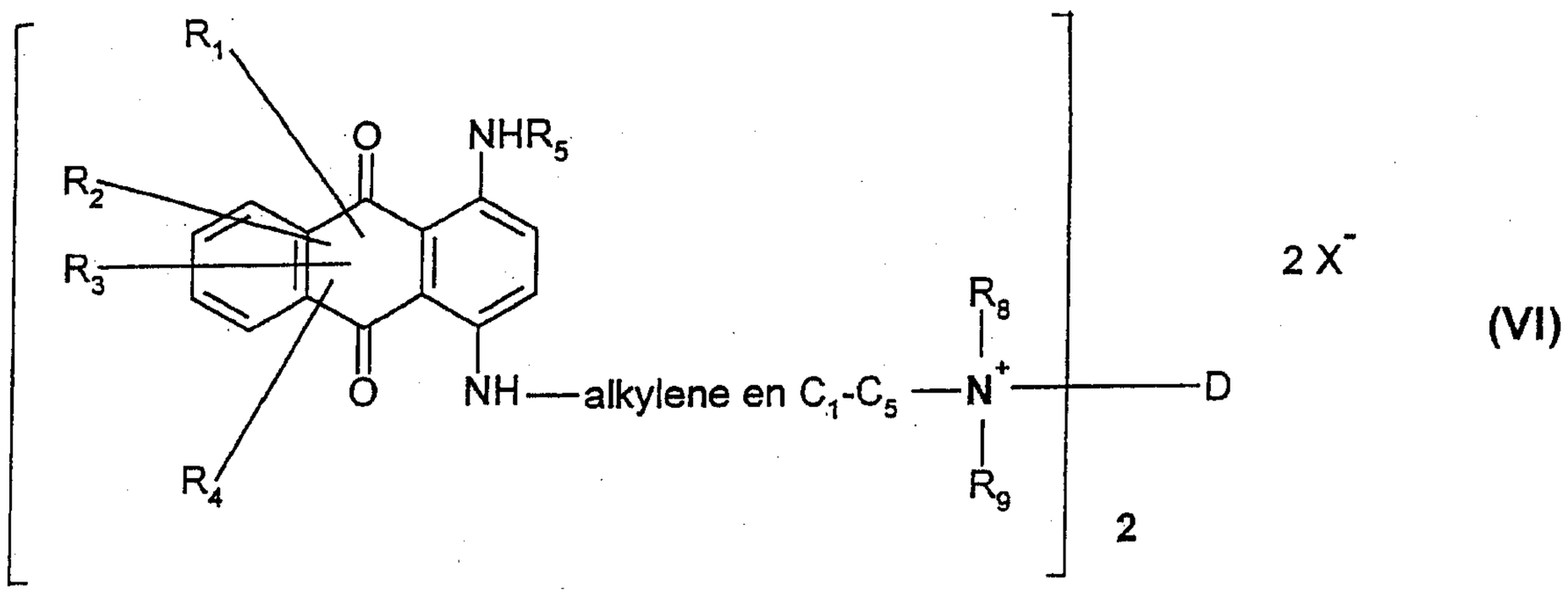
auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment; et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé;

- X^- représente un anion monovalent ou divalent,

étant entendu que:

(i) le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1,

(ii) la formule (I) ne désigne pas les composés de formule (VI) suivante



(VI)

dans laquelle,

R_1, R_2, R_3, R_4 désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, ou un radical hydroxy,

R_5 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle,

R_8 et R_9, identiques ou différents, désignent un radical alkyle, mono- ou poly-hydroxyalkyle, ou un radical aryle,

D a les mêmes significations que dans la formule (I),

X^- désigne un anion.

2. Amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) ou un de ses sels d'addition avec un acide selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la définition de la formule (I), B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 14 atomes de carbone.

3. Amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) ou un de ses sels d'addition avec un acide selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans la définition du groupe B et/ou dans la définition du groupe D, l'hétéroatome est choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, le soufre et l'azote.

4. Amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) et un de ses sels d'addition avec un acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la définition du groupe (IV) Z, D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 14 atomes de carbone.

5. Amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) et un de ses sels d'addition avec un acide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans la définition de R_8, R_9 et R_{10}, deux des radicaux R_8, R_9 et R_{10} forment un cycle pipéridine, pipérazine, morpholine, ou les mêmes cycles substitués par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical

carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6, un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle.

6. Amino-di-anthraquinone cationique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis dans le groupe constitué par les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

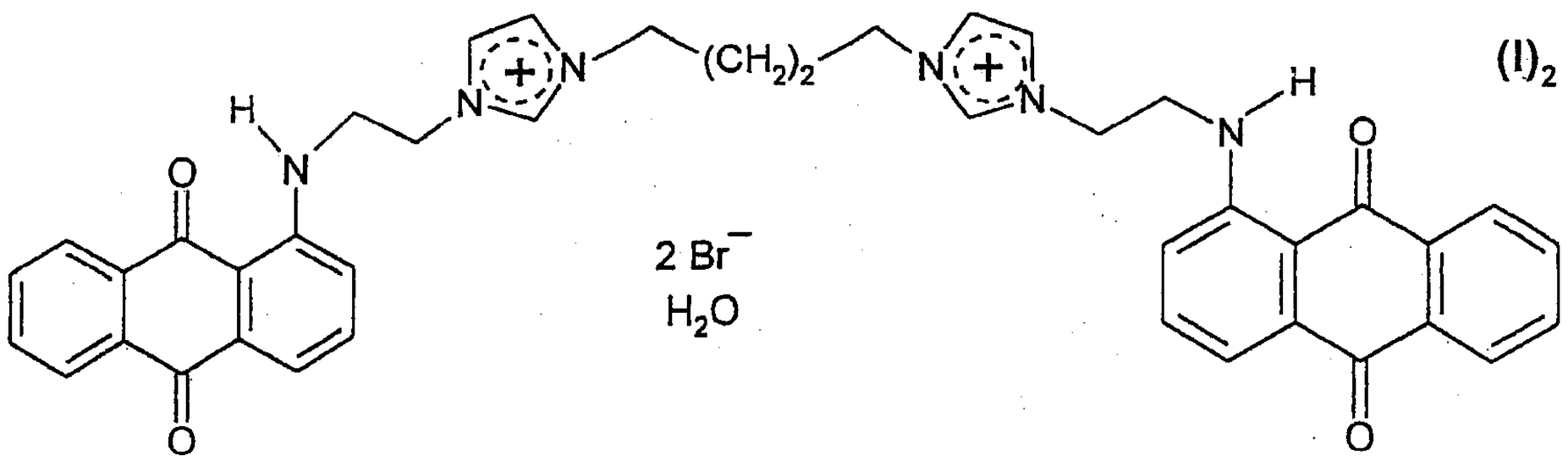
7. Amino-di-anthraquinone cationique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis dans le groupe constitué par les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

8. Amino-di-anthraquinone cationique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que dans la formule (IV) deux des radicaux R_8, R_9 et R_{10} forment un cycle pyrrolidinique, pipéridinique, pipérazinique ou morpholine ou un de ces cycles substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6, un radical

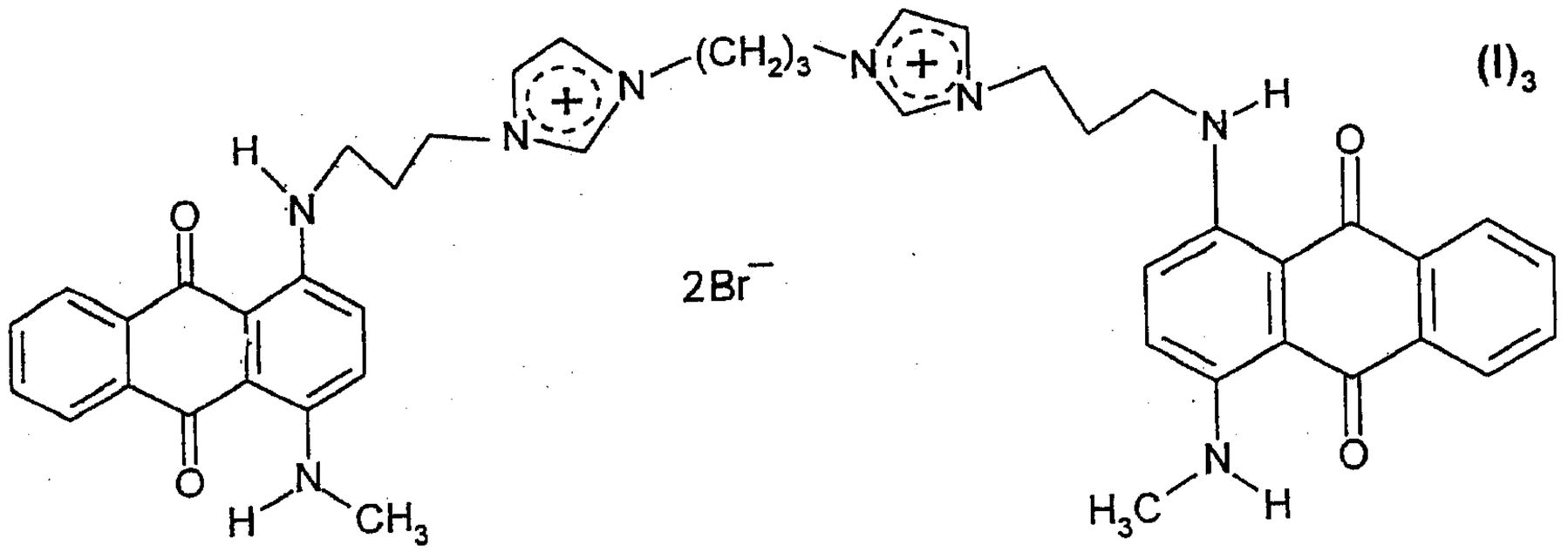
thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle.

9. Amino-di-anthraquinone cationique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que X^- est choisi dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, et un alkyl(C_1-C_6)sulfate.

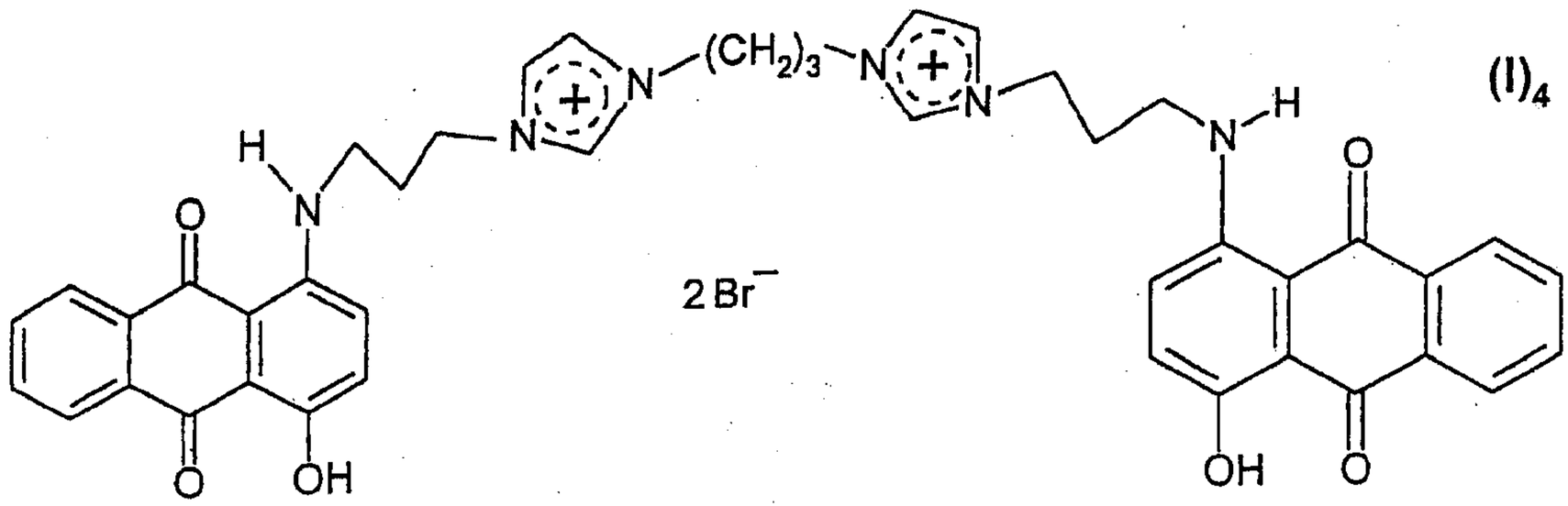
10. Amino-di-anthraquinone cationique selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'elle est choisie parmi celles de formule $(I)_2$ à $(I)_{12}$ suivantes:



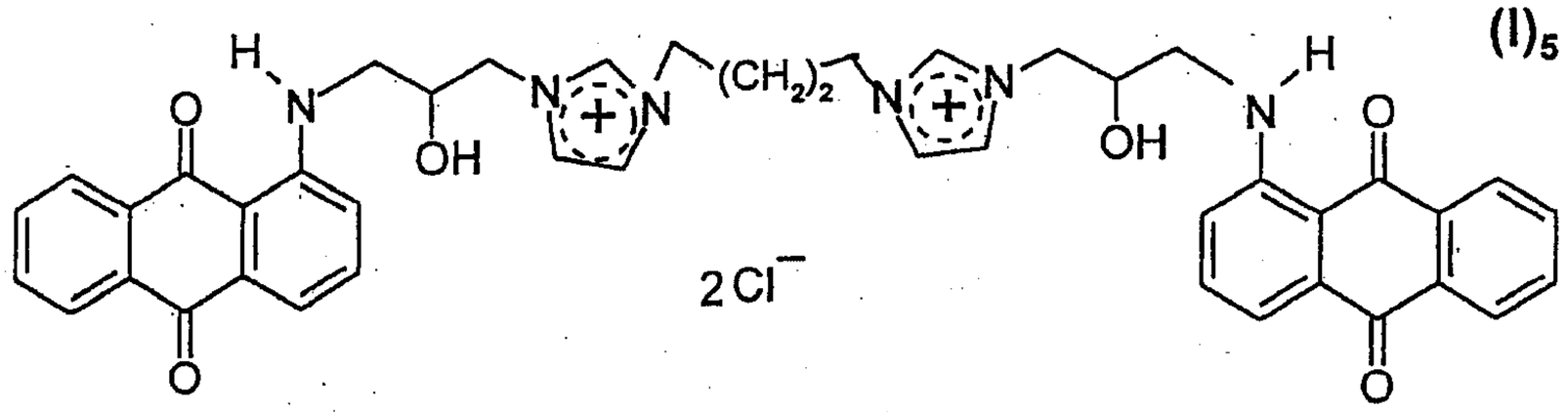
$(I)_2$



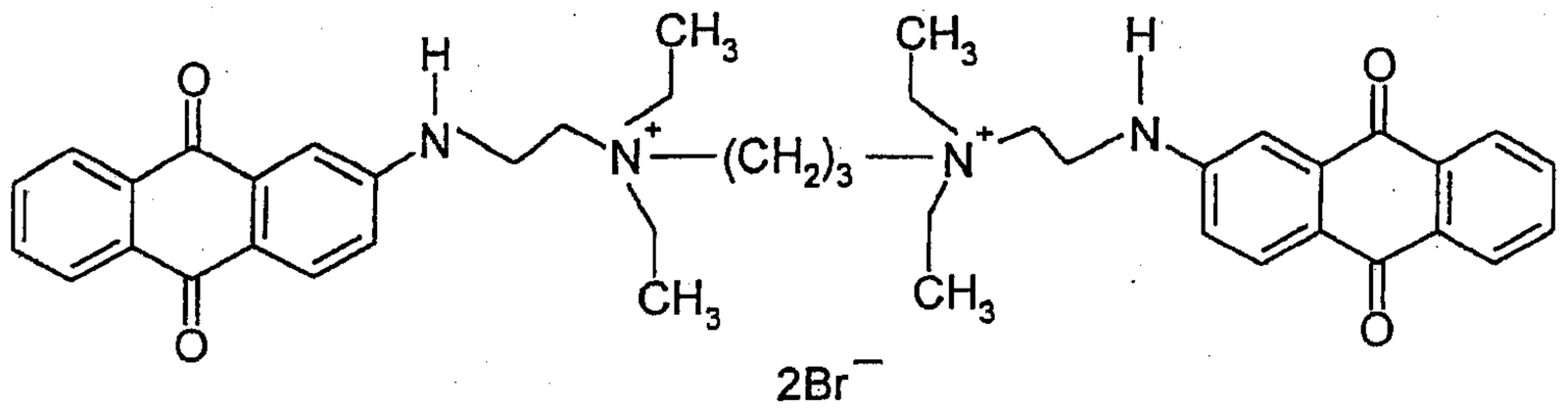
$(I)_3$



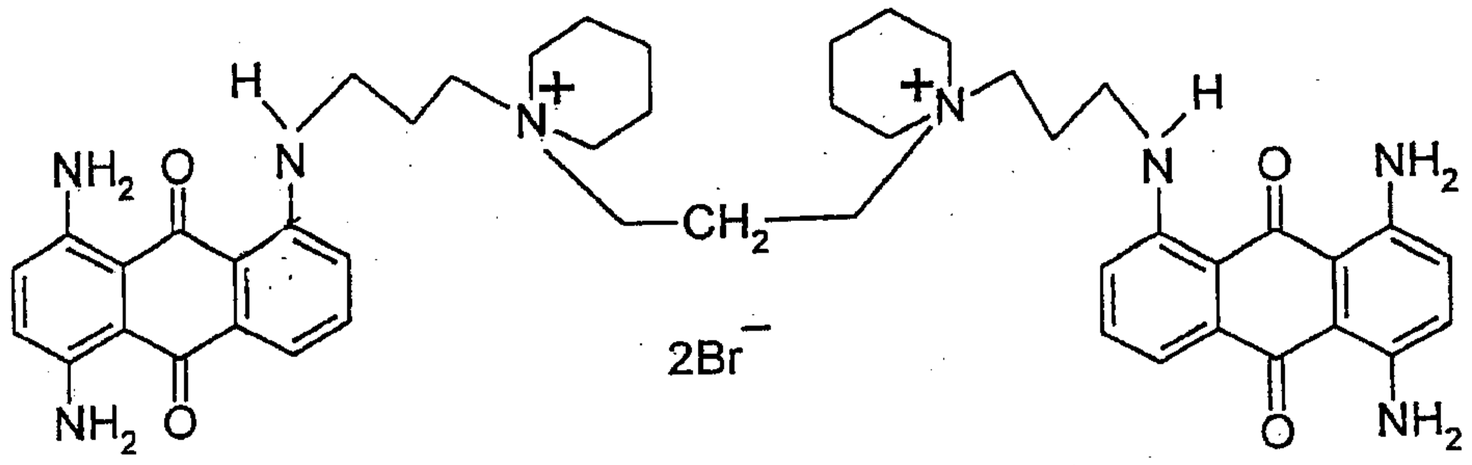
$(I)_4$



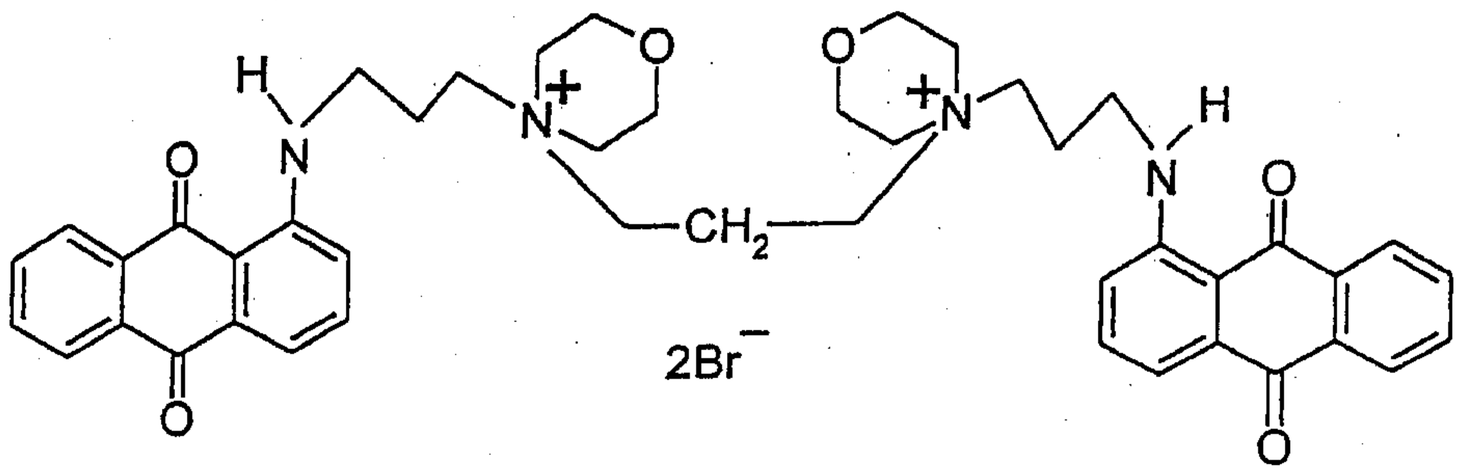
$(I)_5$



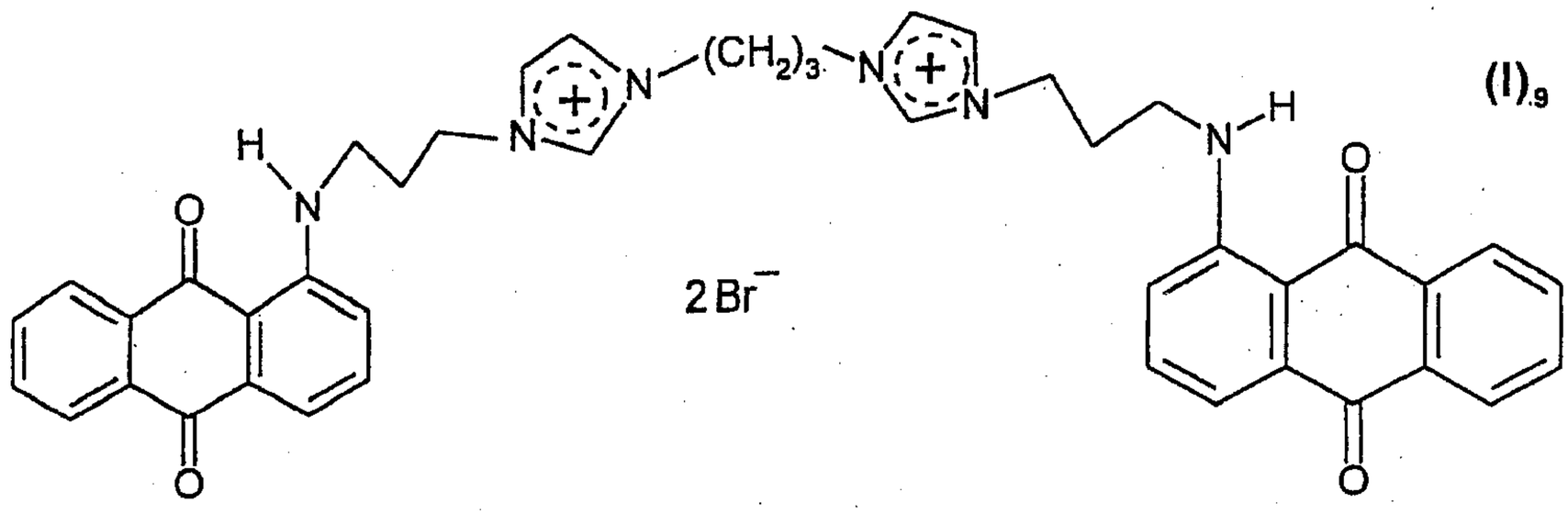
$(I)_6$



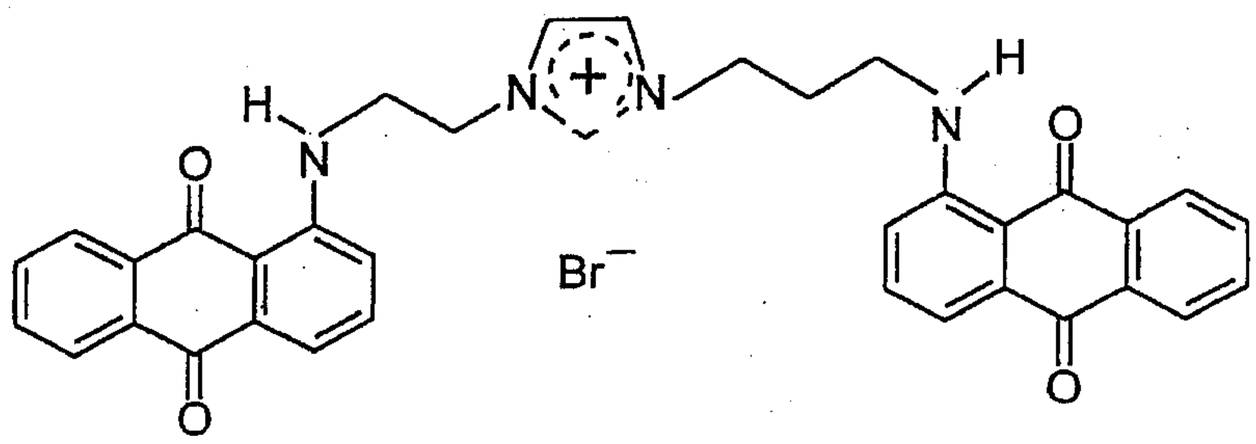
$(I)_7$



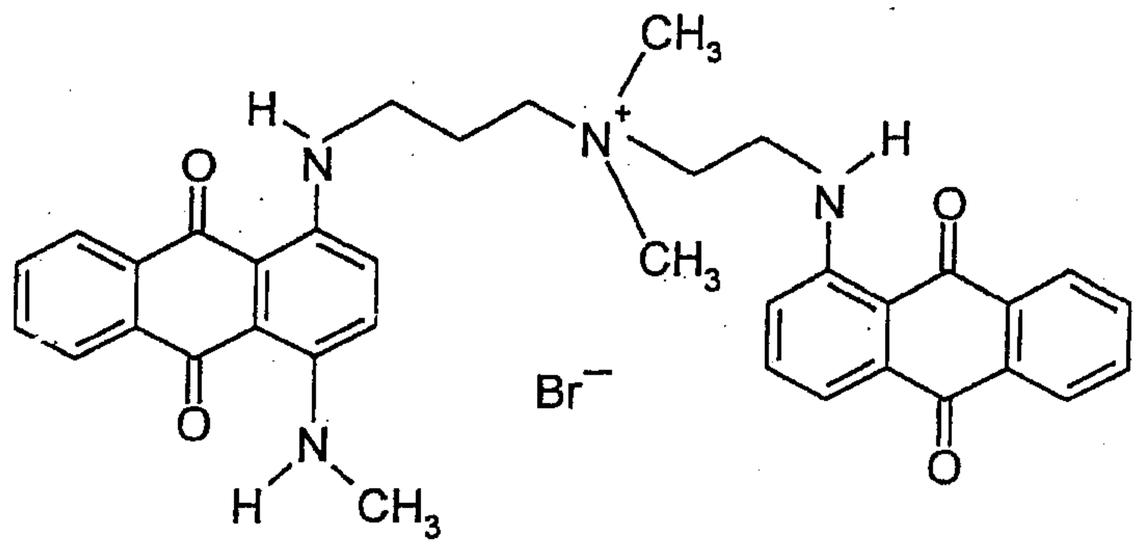
$(I)_8$



$(I)_9$



$(I)_{11}$

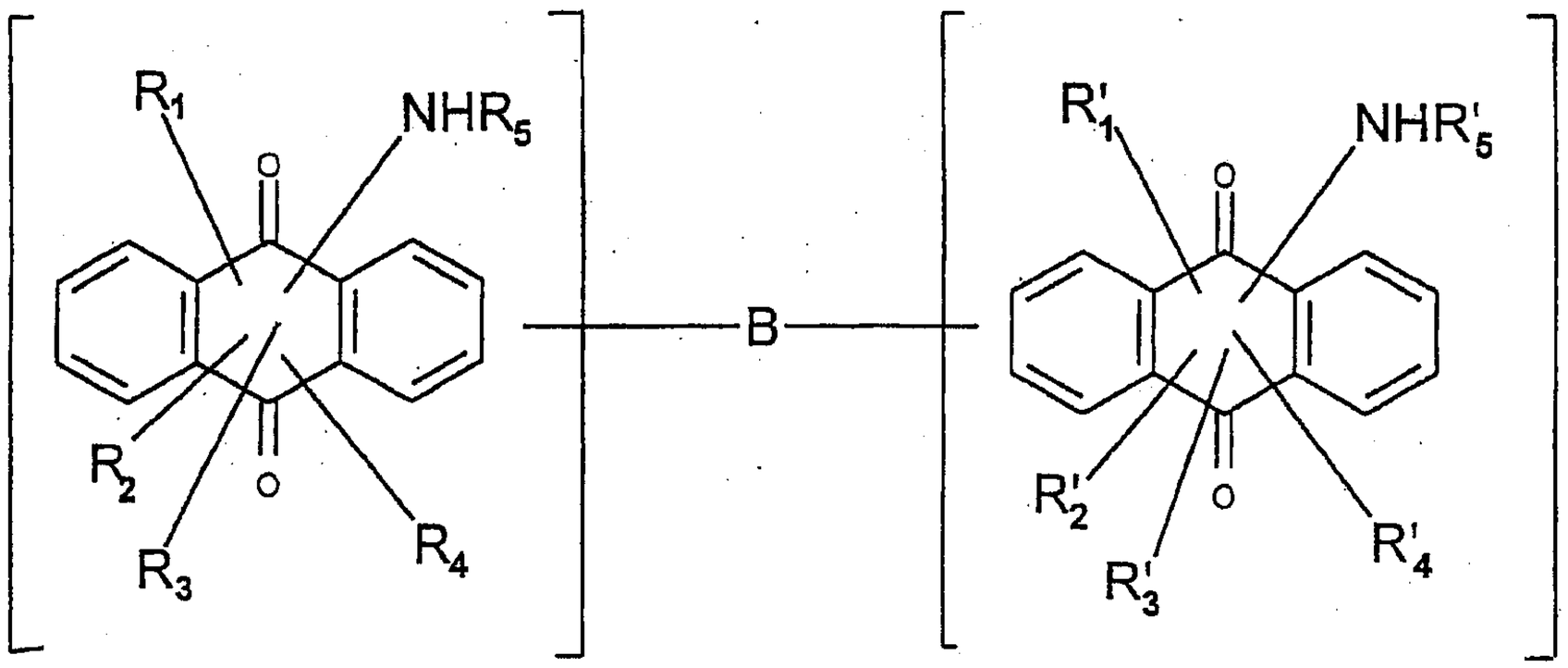


$(I)_{12}$

11. Amino-di-anthraquinone cationique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait

que le sel d'addition avec un acide est choisi dans le groupe constitué par les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

12. Utilisation d'amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) suivante:



(I)

pour laquelle B, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, et R'_5 ont les mêmes significations que dans la revendication 1, étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1,

à titre de colorant direct dans des, ou pour la fabrication d'une composition tinctoriale pour matières kératiniques.

13. Utilisation selon la revendication 12 à titre de colorant direct dans des, ou pour la fabrication d'une composition tinctoriale pour fibres kératiniques humaines.

14. Utilisation selon la revendication 13 à titre de colorant direct dans des, ou pour la fabrication de composition tinctoriales pour les cheveux.

15. Composition de teinture pour matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, une quantité efficace d'au moins une amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14.

16. Composition de teinture directe pour fibres kératiniques humaines, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, une quantité efficace d'au moins une amino-di-anthraquinone cationique de formule (I) définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14.

17. Composition selon les revendications 15 ou 16, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 3 et 12.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le ou les amino-di-anthraquinones cationiques sont présentes dans une concentration allant de 0,005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les amino-di-anthraquinones cationiques sont présentes dans une concentration allant de 0,05 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres

colorants directs, choisis dans le groupe constitué par les colorants nitrés benzéniques, les nitropyridines, les colorants anthraquinoniques autres que ceux de formule (I), les colorants mono- ou di-azoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques, xanthéniques, et les colorants métallifères.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait qu'elle contient des colororants nitrés benzéniques choisis dans le groupe constitué par les nitrophénylènediamines, les nitrodiphénylamines, les nitro-anilines, les éthers de phénols nitrés et les nitrophénols.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques choisis dans le groupe constitué par les alcools, les glycols et les éthers de glycol, dans des proportions comprises entre 1 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

23. Procédé de teinture des fibres kératiniques, par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale définie à l'une quelconque des revendications 15 à 20, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et qu'on sèche ces fibres sans rinçage intermédiaire.

24. Procédé de teinture des fibres kératiniques, par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale définie à l'une quelconque des revendications 15 à 20, sur les fibres kératiniques sèches

ou humides, et qu'après avoir laissé agir la composition pendant 3 à 60 minutes environ, on rince les fibres.

25. Procédé de teinture des fibres kératiniques, par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale définie à l'une quelconque des revendications 15 à 20, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et qu'après avoir laissé agir la composition pendant 3 à 60 minutes environ, on rince les fibres, on les lave et on les rince à nouveau puis on les sèche.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 25 pour la teinture des fibres kératiniques humaines.

27. Procédé selon la revendication 26, pour la teinture des cheveux.