(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 923 384**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **07 58914**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/49*** *(2006.01), A 61 Q 5/10*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 09.11.07.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 15.05.09 Bulletin 09/20.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

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

(72) **Inventeur(s) :** AUDOUSSET MARIE PASCALE.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** CASALONGA ET JOSSE.

(54) COMPOSITION COMPRENANT UN DERIVE DE CELLULOSE MODIFIE ET DES COLORANTS D'OXYDATION, PROCEDE DE TEINTURE ET UTILISATION.

(57) La présente invention concerne une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et en particulier pour fibres kératiniques humaines telles les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture:

(A) un ou plusieurs dérivé(s) non ionique(s) de cellulose comprenant au moins un substituant hydrophobe comprenant de 8 à 30 atomes de carbone;

(B) une ou plusieurs base(s) d'oxydation choisie(s) parmi les dérivés de diaminodiazacyclopentène,

(C) un ou plusieurs coupleur(s) d'oxydation.

La présente invention concerne également un procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en oeuvre une telle composition; ainsi que l'utilisation de cette composition pour la teinture des fibres kératiniques.

FR 2 923 384 - A1

B07-3014FR FB/ET
OA 07428

Société Anonyme dite : L'OREAL

Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant un dérivé non ionique de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s), une base d'oxydation de type diaminodiazacyclopentène, et un coupleur d'oxydation, procédé de teinture d'oxydation et utilisation

Invention de : Marie-Pascale AUDOUSSET

Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant un dérivé non ionique de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s), une base d'oxydation de type diaminodiazacyclopentène, et un coupleur d'oxydation, procédé de teinture d'oxydation et utilisation

La présente demande a pour objet une composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant un ou plusieurs dérivé(s) non ionique(s) de cellulose modifié(s) par un ou plusieurs groupement(s) hydrophobe(s) particulier(s), un ou plusieurs colorant(s) de type diaminodiazacyclopentène, et un ou plusieurs coupleur(s) d'oxydation.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de cette composition pour la teinture des fibres kératiniques ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. 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.

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

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 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 et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs tels que la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les 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 comporte en général des zones différemment sensibilisées (i.e. abîmées) de sa pointe à sa racine.

Par ailleurs, les compositions obtenues doivent, en outre, présenter de bonnes propriétés rhéologiques, tout en conservant de bonnes propriétés de coloration. En particulier, ces compositions ne doivent pas couler sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, lors de leur application, notamment après mélange avec un agent oxydant.

Il est déjà connu de la demande WO 98/03150 d'améliorer la puissance de la coloration en associant une base d'oxydation para-phénylènediamine et au moins un polymère amphiphile non ionique du type hydroxyalkylcellulose modifiée par un groupement hydrophobe.

Cependant, ces compositions ne satisfont pas pleinement les exigences précitées et peuvent être améliorées, notamment en termes de propriétés tinctoriales, en particulier au niveau de la sélectivité et des ténacités. Le but de la présente invention est l'obtention de compositions de coloration capillaire stables, notamment sous forme de crèmes, faciles à préparer et à appliquer, ayant de bonnes qualités rhéologiques et conduisant à des colorations intenses, peu sélectives et résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques.

Ce but est atteint par la présente invention qui a pour objet une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture :

(A) un ou plusieurs dérivé(s) non ionique(s) de cellulose comprenant un ou plusieurs substituant(s) hydrophobe(s) comprenant de 8 à 30 atomes de carbone ;

(B) une ou plusieurs base(s) d'oxydation choisie(s) parmi les dérivés de diaminodiazacyclopentène, et leurs sels d'addition ;

(C) un ou plusieurs coupleur(s) d'oxydation.

Les compositions tinctoriales selon l'invention présentent notamment les propriétés suivantes :

- elles permettent d'obtenir des compositions de viscosité correspondant à une crème qui sont stables dans le temps,
- elles se distinguent par une facilité de mélange avec la composition oxydante,
- elles se distinguent par les qualités rhéologiques des crèmes obtenues (bonne viscosité de crème en mélange),
- elles sont faciles à appliquer après mélange avec la composition oxydante au moment de la mise en œuvre de la coloration (qualités d'usage sur tête).

En outre, les compositions selon l'invention permettent l'obtention de compositions capables de conduire à des colorations aux nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives, uniformes sur l'ensemble des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres.

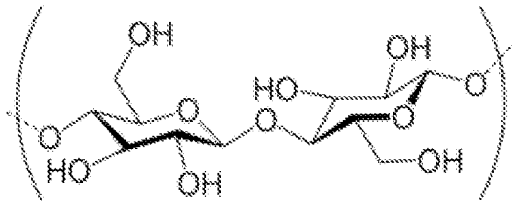
Un autre objet de la présente invention consiste en un procédé de teinture des fibres kératiniques dans lequel la composition cosmétique selon l'invention est mise en œuvre.

Un troisième objet de l'invention concerne l'utilisation de cette composition cosmétique pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux.

D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

A moins d'une indication différente, les bornes des gammes de valeurs qui sont données dans le cadre de la présente invention sont incluses dans ces gammes.

Par « dérivé(s) de cellulose », on entend un (ou des) composé(s) comportant au moins un motif cellobiose de structure suivante :



dans laquelle, un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle peut (ou peuvent) être substitué(s).

Le ou les dérivés non ioniques de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s) (A) conformes à la présente invention, sont des polymères amphiphiles présentant un caractère associatif. En effet, ils comprennent des motifs hydrophiles et des motifs hydrophobes et sont capables d'interagir et de s'associer entre eux ou à d'autres molécules, de manière réversible, en particulier, grâce à la présence de leurs chaînes hydrophobes.

De préférence, le dérivé de cellulose de l'invention est un éther de cellulose comprenant un ou plusieurs substituant(s) hydrophobe(s) comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.

Le ou les dérivés non ioniques de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s) conformes à la présente invention, sont préparés généralement à partir d'éthers non-ioniques de cellulose hydrosolubles, dont on substitue tout ou partie des fonctions hydroxyle réactives par une ou plusieurs chaîne(s) hydrophobe(s) comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 10 à 22 atomes de carbone, et mieux encore 16 atomes de carbone. Les étapes de réactions en jeu dans la préparation des dérivés de cellulose de l'invention sont connues de l'homme du métier.

Les éthers non-ioniques de cellulose choisis pour préparer les dérivés non-ioniques de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s) selon l'invention, ont de préférence un degré de substitution non-ionique, par exemple en groupement(s) méthyle, hydroxyéthyle ou hydroxypropyle, suffisant pour être hydrosolubles, c'est-à-dire former une solution sensiblement limpide lorsqu'ils sont dissous dans l'eau à 25 °C à la concentration de 1 % en poids.

Les éthers non ioniques de cellulose choisis pour préparer les

dérivés non ioniques de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s) selon l'invention, possèdent préférentiellement une masse molaire moyenne en nombre relativement faible, inférieure à 800 000 g/mole, de préférence allant de 50 000 et 700 000 g/mole et de manière plus préférée allant de 200 000 à 600 000 g/mole.

De préférence, le dérivé de cellulose de l'invention est une hydroxyéthylcellulose comprenant un ou plusieurs substituant(s) hydrophobe(s) comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.

Les dérivés non-ioniques de cellulose utilisés selon l'invention sont substitués , par une ou plusieurs chaîne(s) hydrocarbonée(s) en C_8-C_{30} linéaires, ramifiées ou cycliques, saturées ou insaturées, aliphatiques ou aromatiques, pouvant être rattachées au substrat éther de cellulose par une liaison éther, ester, ou uréthane, de préférence éther.

Selon un mode de réalisation, le ou les substituants hydrophobes utilisés comme substituants des dérivés non-ioniques de cellulose selon la présente invention sont des groupes alkyle, arylalkyle ou alkylaryle en C_8-C_{30}, de préférence en C_{10}-C_{22}.

De préférence, le ou les substituants hydrophobes selon la présente invention sont des chaînes alkyles saturées.

Selon un mode de réalisation préféré, le ou les substituants hydrophobes selon la présente invention sont des groupements cétyle.

Les dérivés non-ioniques de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s) selon l'invention, présentent une viscosité de préférence comprise entre 100 et 100 000 mPa.s, et de préférence entre 200 et 20 000 mPa.s, mesurée à 25 °C dans une solution à 1 % en poids de polymère dans l'eau, cette viscosité étant déterminée de manière conventionnelle à l'aide d'un viscosimètre de type Brookfield LVT à 6 tours par minute avec le mobile n° 3.

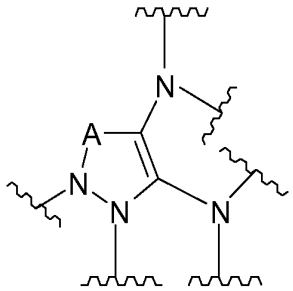
Le degré de substitution hydrophobe des dérivés non-ioniques de cellulose hydrophiles utilisés selon l'invention, va préférentiellement de 0,1 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 1 % en poids et de manière particulièrement préférée de 0,4 à 0,8 % en poids, du poids total du polymère.

Parmi les dérivés non-ioniques de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s) utilisables dans les compositions de l'invention, on peut

citer, de préférence, les cétyl hydroxyéthylcelluloses commercialisées sous les dénominations Natrosol Plus Grade 330 CS et Polysurf 67 CS (INCI : Cetyl Hydroxyethylcellulose) par la société Aqualon/Hercules.

La concentration en dérivé(s) non-ionique(s) de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s) A) des compositions selon l'invention va de préférence de 0,01 à 10 % en poids, en particulier de 0,05 à 3 % en poids, et de manière plus préférée de 0,1 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

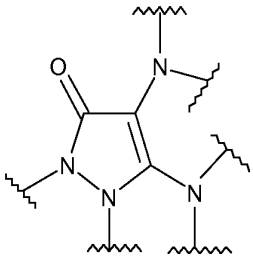
Par dérivé(s) de diaminodiazacyclopentène, on entend un (ou des) composé(s) comportant dans sa (ou leur) structure moléculaire la sous-structure suivante :



A désignant un groupement carbonyle ou un atome de carbone porteur d'un atome d'hydrogène ou d'un autre substituant.

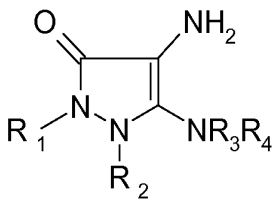
De préférence, le dérivé de diaminodiazacyclopentène est un dérivé de diaminopyrazolone ou un dérivé de diaminopyrazole.

Par "dérivé(s) de diaminopyrazolone", on entend un (ou des) composé(s) comportant dans sa (ou leur) structure moléculaire la sous-structure suivante :



Les dérivés de diaminopyrazolone sont des dérivés de 4,5-diamino-pyrazol-3-one ou 2,3-diamino-pyrazol-1-one.

Le (ou les) dérivé(s) de diaminopyrazolone selon l'invention répond(ent), de préférence, à la formule générale (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

- R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre :
  - un atome d'hydrogène ;
  - un groupe alkyle en C_1-C_{10}, de préférence en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes OR_5, NR_6R_7, carboxy, les groupes sulfoniques, carboxamido $CONR_6R_7$, sulfonamido $SO_2NR_6R_7$, les hétérocycles aliphatiques tel que la pipéridine, les aryles éventuellement substitués par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino et (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;
  - un groupe aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino et (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;
  - un groupe hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_2 ;
- R_5, R_6 et R_7, identiques ou différents, représentent :
  - un atome d'hydrogène ;
  - un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence en C_1-C_2, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, carboxamido $CONR_8R_9$, sulfonyle SO_2R_8, aryle éventuellement substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino, (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;
  - un groupe aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino, (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;
  - un groupe carboxamido $CONR_8R_9$;
  - un groupe sulfonyle SO_2R_8 ;

▪ R_8 et R_9, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes hydroxy et alcoxy en C_1-C_2 ;

▪ R_1 et R_2 d'une part, et R_3 et R_4 d'autre part, peuvent également former ensemble avec le (ou les) atome(s) d'azote au(x)quel(s) ils sont rattachés un hétérocycle, saturé ou insaturé, comportant de 5 à 7 chaînons, éventuellement substitué ou N-substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les atomes d'halogène, les groupes amino, (di)alkyl(C_1-C_4)amino, (di)hydroxyalkyl(C_1-C_2)amino, hydroxy, carboxy, carboxamido, (di)alkyl(C_1-C_2)carboxamido, alcoxy en C_1-C_2 et les groupes alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes hydroxy, amino, (di)alkylamino, alcoxy, carboxy et sulfonyle ; lesdits hétérocycles formés par R_1 et R_2 d'une part, et R_3 et R_4 d'autre part, avec le (ou les) atome(s) d'azote au(x)quel(s) ils sont rattachés, pouvant être identiques ou différents, et les chaînons formant lesdits hétérocycles pouvant être, de préférence, choisis parmi des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène.

Selon un mode de réalisation particulier, R_1 et R_2, identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi :

- un groupe alkyle en C_1-C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino et (di)alkyl(C_1-C_2)amino ; et
- un groupe phényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, ou benzyle.

De préférence, R_1 et R_2, identiques ou différents, sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi les groupes méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle et phényle.

Selon un autre mode de réalisation, R_1 et R_2 forment ensemble avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les atomes d'halogène, les groupes amino, (di)alkyl(C_1-C_4)amino, (di)hydroxyalkyl(C_1-C_2)amino, hydroxy, carboxy, carboxamido, (di)alkyl(C_1-C_2)carboxamido, alcoxy en C_1-C_2, les groupes alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitués par un ou plusieurs groupe(s)

choisi(s) parmi les groupes hydroxy, amino, (di)alkylamino, alcoxy, carboxy et sulfonyle.

De préférence, R_1 et R_2 forment ensemble avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pyrazolidine ou pyridazolidine, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, carboxy, carboxamido, amino et (di)alkyl(C_1-C_2)amino.

De préférence, R_1 et R_2 forment ensemble avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pyrazolidine ou pyridazolidine, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, carboxy, carboxamido, amino et (di)alkyl(C_1-C_2)amino.

De manière encore plus avantageuse, R_1 et R_2 forment ensemble avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle pyrazolidine, pyridazoline ou pyridazolidine.

En ce qui concerne R_3 et R_4, ces derniers, identiques ou différents, sont plus particulièrement choisis parmi un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino, (di)alkyl(C_1-C_2)amino et les hétérocycles aliphatiques tel que la pipéridine ; un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes hydroxy, amino et alcoxy en C_1-C_2.

De préférence, R_3 et R_4, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, isopropyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle et 2-carboxyéthyle , 2-diméthylaminoéthyle, pyrrolidin-1-yle, 3-hydroxypyrrolidin-1-yle, 4-pipéridin-1-yle, 4-méthylpipéridin-1-yle, et 3-diméthylaminopipéridin-1-yle.

Selon un mode de réalisation particulier, les groupes R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène.

Selon un autre mode de réalisation, R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle comportant de 5 à 7 chaînons choisi parmi les hétérocycles pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine et homopipérazine ; ledit cycle pouvant être substitué ou N-substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les

groupes hydroxy, amino, (di)alkyl(C_1-C_2)amino, (di)hydroxyalkyl(C_1-C_2)-amino, carboxy, carboxamido, (di)alkyl(C_1-C_2)carboxamido et alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué(s) par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi les groupes hydroxy, amino et (di)alkylamino en C_1-C_2.

Plus particulièrement, R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle comportant de 5 à 7 chaînons choisi parmi la pyrrolidine, le 2,5-diméthylpyrrolidine, l'acide pyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 3-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 4-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, la 2,4-dicarboxypyrrolidine, la 3-hydroxy-2-hydroxyméthylpyrrolidine, la 2-carboxamidopyrrolidine, la 3-hydroxy-2-carboxamidopyrrolidine, la 2-(diéthylcarboxamido)pyrrolidine, la 2-hydroxyméthylpyrrolidine, la 3,4-dihydroxy-2-hydroxyméthylpyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3,4-dihydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-méthylaminopyrrolidine, la 3-diméthylaminopyrrolidine, la 4-amino-3-hydroxypyrrolidine, la 3-hydroxy-4-(2-hydroxyéthyl)aminopyrrolidine, la pipéridine, la 2,6-diméthylpipéridine, la 2-carboxypipéridine, la 2-carboxamidopipéridine, la 2-hydroxyméthylpipéridine, la 3-hydroxy-2-hydroxyméthylpipéridine, la 2-hydroxypipéridine, la 3-hydroxypipéridine, la 4-hydroxypipéridine, la 3-hydroxyméthylpipéridine, la homopipéridine, la 2-carboxyhomopipéridine, la 2-carboxamidohomopipéridine, l'homopipérazine, le N-méthylhomopipérazine et le N-(2-hydroxyéthyl)homopipérazine.

De préférence, R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle comportant de 5 à 7 chaînons choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-diméthylaminopyrrolidine, l'acide pyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 3-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le 1,4-diazépane, la N-méthylhomopipérazine et la N-β-hydroxyéthylhomopipérazine.

Conformément à un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle à 5 chaînons tel que la pyrrolidine, la 3-hydroxy-pyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine ou la 3-diméthylaminopyrrolidine.

Les composés de formule (I) peuvent être éventuellement salifiés par des acides minéraux forts tels que par exemple HCl, HBr, HI, H_2SO_4, H_3PO_4, ou des acides organiques tels que, par exemple, l'acide acétique,

lactique, tartrique, citrique, succinique, benzènesulfonique, para-toluènesulfonique, formique, ou méthanesulfonique.

Ils peuvent aussi être sous forme de solvates, par exemple, un hydrate, ou un solvate d'alcool linéaire ou ramifié, tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer les composés ci-dessous et leurs sels d'addition :

4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-méthylamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-diméthylamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-(2-hydroxyéthyl)amino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-(pipéridin-1-yl)-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-méthylamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-diméthylamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-(2-hydroxyéthyl)amino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-(pipéridin-1-yl)-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-1,2-diphényl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-1-éthyl-2-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-2-éthyl-1-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-1-phényl-2-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-2-phényl-1-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-2-(2-hydroxyéthyl)-1-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;

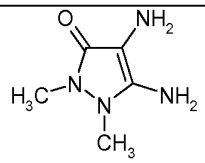
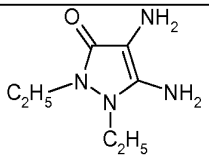
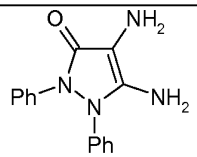
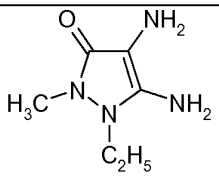
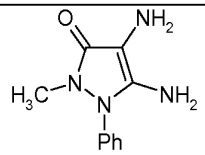
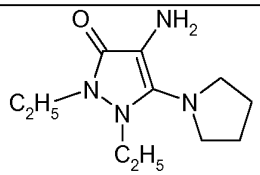
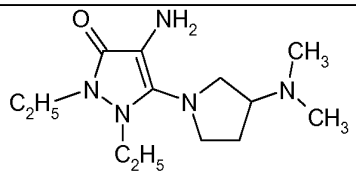
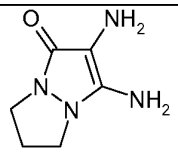
2-amino-3-méthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;

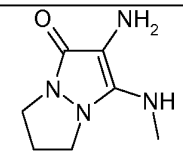
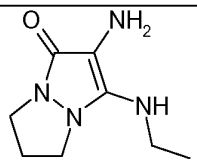
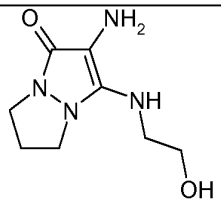
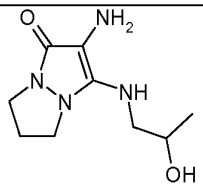
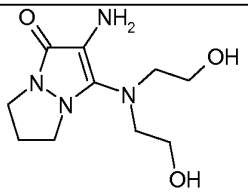
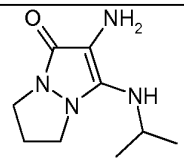
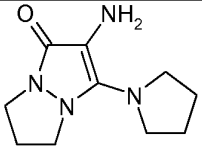
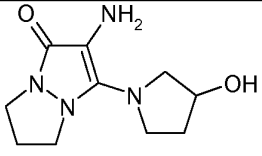
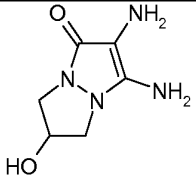
2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;

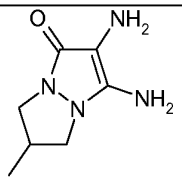
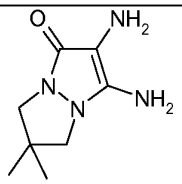
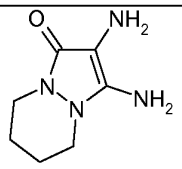
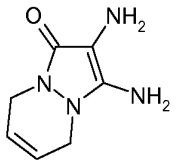
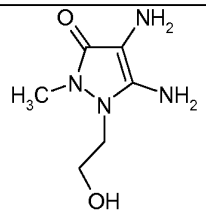
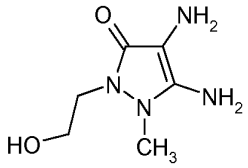
2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;
2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;
2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]-pyrazol-1-one ;
2-amino-3-(2-hydroxypropyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]-pyrazol-1-one ;
2-amino-3-bis(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]-pyrazol-1-one;
2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;
2-amino-3-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]-pyrazol-1-one ;
2-amino-3-(pipéridin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;
2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;
2,3-diamino-6-méthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;
2,3-diamino-6,6-diméthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;
2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one ;
2,3-diamino-5,8-dihydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one ;
4-amino-5-diméthylamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4-amino-1,2-diéthyl-5-éthylamino-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4- amino -1,2-diéthyl-5-isopropylamino-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4- amino -1,2-diéthyl-5-(2-hydroxyéthylamino)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4-amino-5-(2-diméthylaminoéthylamino)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4-amino-5-[bis(2-hydroxyéthyl)amino]-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4-amino-1,2-diéthyl-5-(3-imidazol-1-yl-propylamino)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4-amino-1.2-diéthyl-5-(3-hydroxypyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4-amino-5-pyrrolidin-1-yl-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4-amino-1,2-diéthyl-5-(4-méthylpipérazin-1-yl)pyrazolidin-3-one ;

dont certains figurent ci-dessous pour illustrer les noms par des structures chimiques :

	4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one
	4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
	4,5-diamino-1,2-diphényl-1,2-dihydropyrazol-3-one
	4,5-diamino-1-éthyl-2-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one
	4,5-diamino-1-phényl-2-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one
	4-amino-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one
	4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one
	2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo [1,2-a]pyrazol-1-one

	2-amino-3-méthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-(2-hydroxypropyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-bis(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-(3-hydroxypyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

	2,3-diamino-6-méthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2,3-diamino-6,6-diméthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one
	2,3-diamino-5,8-dihydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one
	4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one
	4,5-diamino-2-(2-hydroxyéthyl)-1-méthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one

Parmi ces composés, les dérivés de diaminopyrazolone de formule (I) particulièrement préférés sont les suivants :

2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;

2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;

2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;

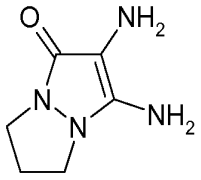
2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]-pyrazol-1-one ;

4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;

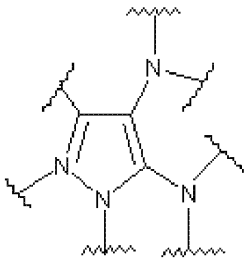
4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]-pyrazol-1-one ;
2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ;
2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one
4-amino-1,2-diéthyl-5-pyrrolidin-1-yl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
4-amino-5-(3-diméthylamino-pyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one ;
2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

On préfère encore plus particulièrement la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et ses sels, tel que le diméthane sulfonate de 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo-[1,2-a]pyrazol-1-one, de formule :



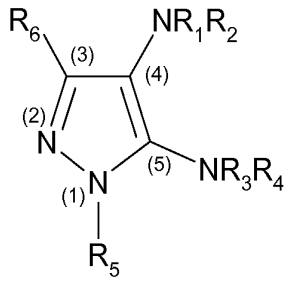
. 2 (CH_3SO_3H)

Par "dérivé(s) de diaminopyrazole", on entend un (ou des) composé(s) comportant dans sa (ou leur) structure moléculaire la sous-structure suivante :



Le dérivé de diaminopyrazole est donc un dérivé de 4,5-diaminopyrazole.

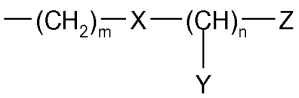
Le (ou les) dérivé(s) de diaminopyrazole selon l'invention répond(ent), de préférence, à la formule générale (II) suivante :



(II)

dans laquelle :

- R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_6 non substitué ou substitué par au moins un substituant choisi parmi OR, NHR, NRR', SR, SOR, SO_2R, COR, COOH, $CONH_2$, CONHR, CONRR', $PO(OH)_2$, SH, SO_3X, un hétérocycle non cationique, Cl, Br ou I, X désignant un atome d'hydrogène, Na, K, ou NH_4, et R et R', identique ou différents, représentant un alkyle ou alcényle en C_1-C_4 ; un radical hydroxyalkyle en C_2-C_4 ; un radical aminoalkyle en C_2-C_4 ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4, méthylènedioxy ou amino ; un radical



dans lequel m et n sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 0 et 3 inclusivement, X représente un atome d'oxygène ou bien le groupement NH, Y représente un atome d'hydrogène ou bien un radical alkyle en C_1-C_4, et Z représente un radical méthyle lorsque n est égal à 0, ou Z représente un radical alkyle en C_1-C_4, un groupement OR ou NR''R''' lorsque n est supérieur ou égal à 1, R'' et R''', identiques ou différent, désignant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ; ou R_9 forme avec l'atome d'azote du groupement NR_7R_8 en position 5 un hétérocycle comprenant au moins 4 chaînons,

- R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alkyle(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical dialkyle (C_1-C_4)-

aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical hydroxyalkyle (C_1-C_4)-aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy(C_1-C_4)méthyle ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle(C_1-C_4), alcoxy(C_1-C_4), nitro, trifluorométhyle, amino ou alkyl(C_1-C_4)amino ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle(C_1-C_4), alcoxy(C_1-C_4), nitro, trifluorométhyle, amino ou alkyl(C_1-C_4)amino; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane et la pyridine, ou encore un radical $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-OR''$, dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement et R'' est tel que défini précédemment,

étant entendu que :

au moins un des radicaux R_1, R_2, R_3 et R_4 représente un atome d'hydrogène.

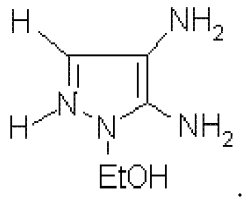
Les composés de formule (II) peuvent être éventuellement salifiés par des acides minéraux forts tels que par exemple HCl, HBr, HI, H_2SO_4, H_3PO_4, ou des acides organiques tels que, par exemple, l'acide acétique, lactique, tartrique, citrique, succinique, benzènesulfonique, para-toluènesulfonique, formique, ou méthanesulfonique.

Ils peuvent aussi être sous forme de solvates, par exemple, un hydrate, ou un solvate d'alcool linéaire ou ramifié, tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

A titre d'exemples de dérivés de formule (II) utilisables selon l'invention, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE-A-38 43 892, DE-A-41 33 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE-A-195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazinopyrazole, 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, et leurs sels d'addition.

On préfère encore plus particulièrement le 4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-pyrazole et ses sels, tel que le sulfate de 4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-pyrazole, de formule suivante :



. H_2SO_4

Les bases d'oxydation de type diaminodiazacyclopentène peuvent être présentes seules ou en mélange dans les compositions de l'invention.

La (ou les) base(s) d'oxydation (B) de type diaminodiazacyclopentène, est (ou sont) en général présente(s) dans des concentrations allant de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,005 à 10 % en poids, et de manière plus préférée de 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le (ou les) coupleur(s) d'oxydation (C) présent(s) dans les compositions de l'invention, peut (ou peuvent) être choisi(s) parmi les coupleurs benzéniques, les coupleurs hétérocycliques, les coupleurs naphtaléniques, et leurs sels d'addition.

A titre de coupleurs benzéniques utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les méta-diphénols, ainsi que leurs sels d'addition.

Parmi les coupleurs préférés, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(ß-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(ß-hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-amino 4-(ß-hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1-ß-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy

indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(ß-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(ß-hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

La concentration en coupleur(s) d'oxydation (C) va de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,005 à 10 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre une ou plusieurs base(s) d'oxydation additionnelles(s).

Par « base(s) d'oxydation additionnelles(s) », on entend une ou des base(s) d'oxydation différente(s) de la (ou des) base(s) d'oxydation de type diaminodiazacyclopentène (B) précitées.

A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques autres que les bases d'oxydation diaminodiazacyclopentène et leurs sels d'addition.

Parmi les para-phénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la para-phénylènediamine, la para-toluylènediamine, 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-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl 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,N-(éthyl, 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-hydroxyéthyloxy para-phénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy

para-phénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) para-phénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl para-phénylènediamine, le 2-β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines citées ci-dessus, la para-phénylènediamine, la para-toluylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy para-phénylène-diamine, 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, la 2-β-acétylaminoéthyloxy para-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, 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-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et leurs sels d'addition.Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme

la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ;ainsi que leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, 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 les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2750048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino

pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

La ou les bases d'oxydation additionnelles présentes dans la composition de l'invention sont en général présentes en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment 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 et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

De manière particulièrement préférée, les bases d'oxydation additionnelles utilisées dans les compositions selon l'invention sont choisies parmi les para-phénylènediamines et para-aminophénols, et leurs sels d'addition.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en outre, contenir un ou plusieurs colorant(s) direct(s) pouvant notamment être choisi(s) parmi les colorants nitrés benzéniques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques, les colorants anthraquinoniques, les colorants xanthéniques, les colorants triarylméthaniques et leurs sels d'addition. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

Le milieu utilisé dans les compositions selon la présente invention est un milieu aqueux ou un milieu contenant de l'eau et au moins un solvant organique.

Le (ou les) solvant(s) organique(s) utilisé(s) dans les compositions selon la présente invention peut (ou peuvent) être choisi(s) parmi les alcools monohydroxylés et les polyols.

A titre d'alcools monohydroxylés utilisables, on peut citer les alcools inférieurs en C_1-C_4 comme l'éthanol, l'isopropanol, le tertiobutanol, le n-butanol, et leurs mélanges. De préférence, l'alcool utilisé est l'éthanol.

À titre de polyols utilisables, on peut citer le propylèneglycol, les polyéthylèneglycols, la gylcérine. A titre de solvants organiques, on peut aussi citer les éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

La concentration en solvant(s) organique(s) dans les compositions selon la présente invention est comprise de préférence entre 0 et 30 %, et de manière plus préférée entre 0 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon la présente demande peuvent également contenir, un ou plusieurs agent(s) épaississant(s) encore appelé "agent(s) d'ajustement de la rhéologie" différents des dérivés non-ioniques de cellulose à substituant(s) hydrophobe(s) de l'invention.

L'agent (ou les agents) d'ajustement de la rhéologie peut (ou peuvent) être choisi(s) parmi les agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymériques, les alcools gras (alcool oléïque), les dérivés cellulosiques autres que les dérivés de cellulose non-ioniques à substituant(s) hydrophobe(s) A) selon l'invention (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthyl-cellulose) et les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglucane).

L'agent (ou les agents) d'ajustement de la rhéologie préféré(s) est (ou sont) choisi(s) parmi les alcools gras notamment en C_{20}-C_{22} et les dérivés de celluloses, autre que les dérivés de cellulose non-ioniques à substituant(s) hydrophobe(s) A) selon l'invention.

La concentration en agent(s) épaississant(s) est comprise de préférence entre 0,01 et 20 % en poids, et de manière plus préférée

entre 1 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également contenir un ou plusieurs adjuvant(s) utilisé(s) classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux.

Par « adjuvant(s) », on entend un (ou des) additif(s), différent(s) des composés précités, tels que les agents tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges ; les polymères non-ioniques, amphotères, zwittérioniques, anioniques, cationiques autres que les dérivés de cellulose non-ioniques à substituant(s) hydrophobe(s) A) selon l'invention, ou leurs mélanges ; les agents de pénétration ; les agents séquestrants ; les parfums ; les tampons ; les agents dispersants ; les agents conditionneurs tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées ; les agents filmogènes ; les céramides ; les agents conservateurs ; les agents opacifiants ; les vitamines ; les acides aminés ; les oligopeptides ; les peptides ; les protéines hydrolysées ou non, modifiées ou non ; les enzymes ; les acides et alcools gras ramifiés ou non ; les cires animales, végétales ou minérales ; les acides organiques hydroxylés ; les filtres UV ; les agents anti-oxydants et les agents anti-radicaux libres ; les agents antipelliculaires ; les agents régulateurs de séborrhée ; les agents apaisants ; les huiles minérales, végétales ou animales ; les polyisobutènes et poly(α-oléfines) ; les pigments ; les acides, bases, plastifiants, charges minérales, nacres, paillettes ; les agents anti-statiques et les agents réducteurs.

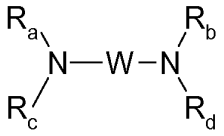
Le (ou les) adjuvant(s) ci-dessus est (ou sont), en général, présent(s) en quantité comprise, pour chacun d'eux, de préférence entre 0,01 et 40 % en poids, et de manière plus préférée entre 0,1 et 25 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce (ou ces) éventuel(s) composé(s) complémentaire(s) 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) adjonction(s) envisagée(s).

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention va généralement de 3 à 12 environ, et de préférence de 5 à 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agent(s) acidifiant(s) ou alcalinisant(s), habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de système(s) tampon(s) classique(s).

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 sulfoniques et les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique et l'acide lactique.

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 (III) suivante :



(III)

dans laquelle :

- W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;
- R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4.

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

Le procédé de teinture des fibres kératiniques de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment, de préférence en présence d'au moins un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la couleur désirée. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent (ou les

agents) oxydant(s) peut (ou peuvent) être ajouté(s) à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il(s) peut (ou peuvent) être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le(s) contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est une composition prête à l'emploi, mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent (ou ces agents) oxydant(s) étant présent(s) en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause de 3 à 50 minutes environ, de préférence, 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau, puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont, par exemple, le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases, ces oxydoréductases étant éventuellement associées à leurs cofacteurs habituels tels que l'acide urique pour les uricases. L'agent oxydant préféré est le peroxyde d'hydrogène.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie, de préférence, de 3 à 12 environ, et préférentiellement, de 5 à 10. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agent(s) acidifiant(s) ou alcalinisant(s) habituellement utilisé(s) en teinture des fibres kératiniques, tel(s) que défini(s) précédemment.

La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques, peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines tels que les cheveux.

L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture comprenant au moins un premier compartiment contenant la composition tinctoriale définie ci-dessus et au moins un deuxième compartiment contenant une composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans la demande de brevet FR-A-2 586 913.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Les compositions suivantes ont été réalisées.

	Composition 1	**Composition 2**
Cétyl hydroxyéthylcellulose (Polysurf 67 commercialisé par la société Aqualon)	0,4 g	-
Cétyl hydroxyéthylcellulose (Natrosol Plus Grade 330 CS commercialisé par la société Aqualon)	-	0,4 g
2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]-pyrazol-1-one, 2 CH_3SO_3H	1,9 g	-
4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-pyrazole, sulfate	-	1,9 g
para-aminophénol	0,1 g	-
4-amino-2-hydroxytoluène	0,2 g	1,4 g
5-amino-6-chloro-ortho-crésol	0,8 g	0,2 g

para-phénylènediamine	-	0,3 g
Monoéthanolamide d'acide stéarique	4,8 g	4,8 g
Acide oléïque	3 g	3 g
Solution aqueuse à 20 % en poids en NH_3	7 g	2,1 g
TiO_2	0,3 g	0,3 g
Monoéthanolamine	6,5 g	6,3 g
Oleth-10	1,8 g	1,8 g
Solution aqueuse à 40 % en poids polyquaternium-6 (Merquat 100 commercialisé par la société Ondéo)	1,6 g	1,6 g
Acide éthylène diamine tétracétique (EDTA)	0,2 g	0,2 g
Solution aqueuse à 60 % en poids de chlorure d'hexadiméthrine (Mexomère PO commercialisé par la société Chimex)	1,2 g	1,2 g
Hydroxypropylméthylcellulose	0,2 g	0,2 g
Oleth-30	1,5 g	1,5 g
Stéareth-2	5,5 g	5,5 g
Alcools en C_{20}-C_{22} (Nafol 2022 EN commercialisé par la société Sasol)	3 g	3 g
Réducteur	q.s.	q.s.
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

Protocole d'application

Chaque composition est diluée extemporanément, avec une fois et demie son poids d'une composition oxydante de pH voisin de 3 (d'eau oxygénée à 20 volumes) (6 % en poids d'H_2O_2). Le mélange se fait facilement et présente une bonne viscosité ; il est appliqué

facilement sur des cheveux gris, à 90 % de cheveux blancs, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux, pendant 30 minutes. Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampooing standard et séchés.

La coloration capillaire est évaluée de manière visuelle. Les résultats obtenus sur les cheveux naturels gris, à 90 % de cheveux blancs, après traitement, sont les suivants :

	Nuance
Composition 1	Cuivré intense
Composition 2	Cuivré rouge intense

Ces colorations possèdent de bonnes propriétés notamment en termes de sélectivité et de ténacité. Elles possèdent aussi une bonne intensité. Les compositions obtenues sont stables dans le temps.

REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture :

(A) un ou plusieurs dérivé(s) non ionique(s) de cellulose comprenant un ou plusieurs substituant(s) hydrophobe(s) comprenant de 8 à 30 atomes de carbone ;

(B) une ou plusieurs base(s) d'oxydation choisie(s) parmi les dérivés de diaminodiazacyclopentène, et leurs sels d'addition ;

(C) un ou plusieurs coupleur(s) d'oxydation.

2. Composition tinctoriale selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé non ionique de cellulose est une hydroxyéthylcellulose substituée par un ou plusieurs substituant(s) hydrophobe(s) comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.

3. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le substituant hydrophobe est un groupe alkyle en C_{10}-C_{22}.

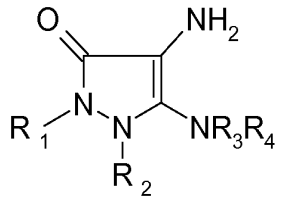
4. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le substituant hydrophobe est un groupement cétyle.

5. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le degré de substitution hydrophobe va de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 1 % en poids et de manière plus préférée de 0,4 à 0,8 % en poids, du poids total du polymère.

6. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en dérivé(s) non-ionique(s) de cellulose (A) va de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,05 à 3 % en poids et de manière plus préférée de 0,1 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

7. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé de diaminodiazacyclopentène est un dérivé de diaminopyrazolone.

8. Composition tinctoriale selon la revendication 7, caractérisée en ce que le dérivé de diaminopyrazolone répond à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

- R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre :
  - un atome d'hydrogène ;
  - un groupe alkyle en C_1-C_{10}, de préférence en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes OR_5, NR_6R_7, carboxy, les groupes sulfoniques, carboxamido $CONR_6R_7$, sulfonamido $SO_2NR_6R_7$, les hétérocycles aliphatiques tel que la pipéridine, les aryles éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino et (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;
  - un groupe aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino et (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;
  - un groupe hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_2 ;
- R_5, R_6 et R_7, identiques ou différents, représentent :
  - un atome d'hydrogène ;
  - un groupe alkyle en C_1-C_4, de préférence C_1-C_2, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, carboxamido $CONR_8R_9$, sulfonyle SO_2R_8, aryle éventuellement substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino, (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;

- un groupe aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, amino, (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;

- un groupe carboxamido $CONR_8R_9$;

- un groupe sulfonyle SO_2R_8 ;

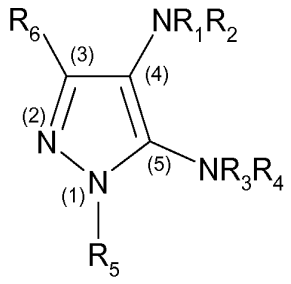
▪ R_8 et R_9, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes hydroxy et alcoxy en C_1-C_2 ;

▪ R_1 et R_2 d'une part, et R_3 et R_4 d'autre part, peuvent également former ensemble avec le ou les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un hétérocycle, saturé ou insaturé, comportant de 5 à 7 chaînons, éventuellement substitué ou N-substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi les atomes d'halogène, les groupes amino, (di)alkyl(C_1-C_4)amino, (di)hydroxyalkyl(C_1-C_2)amino, hydroxy, carboxy, carboxamido, (di)alkyl(C_1-C_2)carboxamido, alcoxy en C_1-C_2 et les groupes alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes hydroxy, amino, (di)alkylamino, alcoxy, carboxy et sulfonyle ; lesdits hétérocycles formés par R_1 et R_2 d'une part, et R_3 et R_4 d'autre part, avec le ou les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, pouvant être identiques ou différents, et les chaînons formant lesdits hétérocycles pouvant être, de préférence, choisis parmi des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène.

9. Composition tinctoriale selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le dérivé de diaminopyrazolone répondant à la formule (I) est la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ou l'un de ses sels d'addition.

10. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le dérivé de diaminodiazacyclopentène est un dérivé de diaminopyrazole.

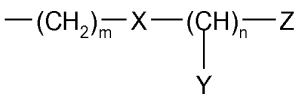
11. Composition tinctoriale selon la revendication 10, caractérisée en ce que le dérivé de diaminopyrazole répond à la formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle :

- R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_6 non substitué ou substitué par au moins un substituant choisi parmi OR, NHR, NRR', SR, SOR, SO_2R, COR, COOH, $CONH_2$, CONHR, CONRR', $PO(OH)_2$, SH, SO_3X, un hétérocycle non cationique, Cl, Br ou I, X désignant un atome d'hydrogène, Na, K, ou NH_4, et R et R', identique ou différents, représentant un alkyle ou alcényle en C_1-C_4 ; un radical hydroxyalkyle en C_2-C_4 ; un radical aminoalkyle en C_2-C_4 ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4, méthylènedioxy ou amino ; un radical



dans lequel m et n sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 0 et 3 inclusivement, X représente un atome d'oxygène ou bien le groupement NH, Y représente un atome d'hydrogène ou bien un radical alkyle en C_1-C_4, et Z représente un radical méthyle lorsque n est égal à 0, ou Z représente un radical alkyle en C_1-C_4, un groupement OR ou NR''R''' lorsque n est supérieur ou égal à 1, R'' et R''', identiques ou différent, désignant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ; ou R_9 forme avec l'atome d'azote du groupement NR_7R_8 en position 5 un hétérocycle comprenant au moins 4 chaînons,

- R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical

alkyle(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical dialkyle (C_1-C_4)-aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical hydroxyalkyle (C_1-C_4)-aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy(C_1-C_4)méthyle ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle(C_1-C_4), alcoxy(C_1-C_4), nitro, trifluorométhyle, amino ou alkyl(C_1-C_4)amino ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle(C_1-C_4), alcoxy(C_1-C_4), nitro, trifluorométhyle, amino ou alkyl(C_1-C_4)amino; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane et la pyridine, ou encore un radical $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-OR''$, dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement et R'' est tel que défini précédemment,

étant entendu que :

au moins un des radicaux R_1, R_2, R_3 et R_4 représente un atome d'hydrogène.

12. Composition tinctoriale selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le dérivé de diaminopyrazole répondant à la formule (II) est le 4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-pyrazole ou l'un de ses sels d'addition, tel que le sel de sulfate.

13. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en base(s) d'oxydation (B) va de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,005 à 10 % en poids, et de manière plus préférée de 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

14. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le coupleur d'oxydation (C) est choisi parmi les coupleurs benzéniques, les coupleurs hétérocycliques, les coupleurs naphtaléniques, et leurs sels d'addition.

15. Composition tinctoriale selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le coupleur d'oxydation (C) est un coupleur benzénique choisi parmi les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les méta-diphénols, et leurs sels d'addition.

16. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en

coupleur(s) d'oxydation (C) va de 0,005 à 15 % en poids, de préférence de 0,01 à 10 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

17. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une ou plusieurs base(s) d'oxydation additionnelle(s), autre(s) que les dérivés de diaminodiazacyclopentène (B), choisie(s) parmi les bases d'oxydation benzéniques et les bases hétérocycliques.

18. Composition tinctoriale selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la base d'oxydation additionnelle est une base d'oxydation benzénique choisie parmi les ortho- et para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, et leurs sels d'addition.

19. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs colorant(s) direct(s) choisi(s) parmi les colorants nitrés benzéniques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques, les colorants anthraquinoniques, les colorants xanthéniques, les colorants triarylméthaniques et leurs sels d'addition.

20. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent oxydant.

21. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 19 en présence d'au moins un agent oxydant, pendant un temps suffisant pour développer la couleur désirée.

22. Dispositif à plusieurs compartiments, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un premier compartiment contenant une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 19 et au moins un deuxième compartiment contenant au moins un agent oxydant.

23. Utilisation de la composition définie dans l'une des

revendications 1 à 20 pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier, des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 699805
FR 0758914

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 1 707 190 A (OREAL [FR]) 4 octobre 2006 (2006-10-04) * alinéas [0006] - [0013], [0032] - [0035], [0083], [0090] * -----	1-23	A61K8/72 A61Q5/10
D,Y	WO 98/03150 A (OREAL [FR]; METTRIE ROLAND DE [FR]; BOUDY FRANCOISE [FR]) 29 janvier 1998 (1998-01-29) * page 1, ligne 30 - page 2, ligne 26 * * page 5, ligne 23 - ligne 28 * * page 11, ligne 11 - ligne 15 * -----	1-23	
Y	EP 1 550 656 A (OREAL [FR]) 6 juillet 2005 (2005-07-06) * alinéas [0001], [0005] - [0008], [0010] - [0012], [0053] * -----	1-23	
Y	EP 1 733 716 A (OREAL [FR]) 20 décembre 2006 (2006-12-20) * alinéas [0004] - [0009], [0033] * -----	1-23	
Y	WO 02/051372 A (OREAL [FR]; COTTERET JEAN [FR]) 4 juillet 2002 (2002-07-04) * exemple 2.6 * * page 2, ligne 11 - ligne 32 * -----	1-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	EP 0 375 977 A (WELLA AG [DE]) 4 juillet 1990 (1990-07-04) * page 2, ligne 10 - ligne 53 * * exemples 8,12 * -----	1-23	
Y	DE 41 33 957 A1 (WELLA AG [DE]) 15 avril 1993 (1993-04-15) * page 2, ligne 11 - ligne 50; exemples 3,7 * ----- -/--	1-23	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
17 juin 2008	Krattinger, B

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 699805
FR 0758914

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	DE 42 34 887 A (WELLA AG [DE]) 21 avril 1994 (1994-04-21) * page 2, ligne 13 - ligne 20; revendication 1; exemple 4 * -----	1-23	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
17 juin 2008	Krattinger, B

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0758914 FA 699805

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17-06-2008
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1707190	A	04-10-2006	FR	2883746 A1	06-10-2006
WO 9803150	A	29-01-1998	AT	205384 T	15-09-2001
			AU	709371 B2	26-08-1999
			AU	3626197 A	10-02-1998
			BR	9706586 A	20-07-1999
			CA	2230717 A1	29-01-1998
			CN	1204957 A	13-01-1999
			DE	69706644 D1	18-10-2001
			DE	69706644 T2	07-02-2002
			DK	861065 T3	29-10-2001
			EP	0861065 A2	02-09-1998
			ES	2164359 T3	16-02-2002
			FR	2751533 A1	30-01-1998
			HU	224431 B1	28-09-2005
			JP	11500460 T	12-01-1999
			JP	3202025 B2	27-08-2001
			PL	327858 A1	04-01-1999
			PT	861065 T	28-02-2002
			RU	2156125 C2	20-09-2000
			US	6010541 A	04-01-2000
			ZA	9706369 A	10-02-1998
EP 1550656	A	06-07-2005	AR	047950 A1	15-03-2006
			BR	0405329 A	30-08-2005
			CA	2487748 A1	01-06-2005
			CN	1660033 A	31-08-2005
			JP	2005187457 A	14-07-2005
			JP	2008100992 A	01-05-2008
			KR	20050053018 A	07-06-2005
EP 1733716	A	20-12-2006	BR	PI0602122 A	13-02-2007
			CN	1899248 A	24-01-2007
			FR	2886137 A1	01-12-2006
			KR	20060125556 A	06-12-2006
WO 02051372	A	04-07-2002	AU	2002222047 A1	08-07-2002
			EP	1404288 A2	07-04-2004
			FR	2818539 A1	28-06-2002
			JP	2004524288 T	12-08-2004
			US	2004237219 A1	02-12-2004
			US	2007050924 A1	08-03-2007
EP 0375977	A	04-07-1990	BR	8907273 A	12-03-1991
			DE	3843892 A1	28-06-1990
			WO	9007504 A1	12-07-1990

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0758914 FA 699805

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17-06-2008
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0375977 A		ES 2063101 T3	01-01-1995
		US 5061289 A	29-10-1991
DE 4133957 A1	15-04-1993	BR 9205395 A	21-06-1994
		WO 9307849 A1	29-04-1993
		EP 0562061 A1	29-09-1993
		ES 2058040 T1	01-11-1994
		US 5380340 A	10-01-1995
DE 4234887 A	21-04-1994	BR 9305676 A	20-12-1994
		WO 9408970 A1	28-04-1994
		EP 0618903 A1	12-10-1994
		ES 2061428 T1	16-12-1994
		JP 7502541 T	16-03-1995
		JP 3538424 B2	14-06-2004
		US 5534267 A	09-07-1996

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82