

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :

**2 805 738**

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

②① N° d'enregistrement national :

**00 02858**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/13

①②

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 06.03.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 07.09.01 Bulletin 01/36.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : LANG GERARD.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE  
METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi certains dérivés substitués de la paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins une seconde base d'oxydation sélectionnée, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

**FR 2 805 738 - A1**



L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi certains dérivés substitués de la paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide et au moins une  
5 seconde base d'oxydation sélectionnée, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
10 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases  
15 d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

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  
20 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
25 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 permettre  
30 d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

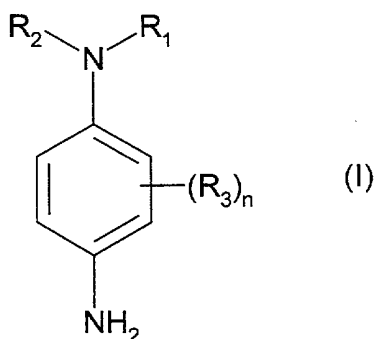
Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet JP-11158046, JP-11158047 et JP-11158048, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant, à titre de précurseurs de colorants d'oxydation, certains dérivés substitués de paraphénylènediamine. Cependant, les colorations obtenues en mettant en œuvre ces compositions ne sont pas toujours assez puissantes, chromatiques ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations aux nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une première base d'oxydation choisie parmi certains dérivés de la paraphénylènediamine de formule (I) définie ci-après et leurs sels d'addition avec un acide et au moins une seconde base d'oxydation convenablement sélectionnée.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

-  $R_1$  et  $R_2$  peuvent prendre l'une des significations **i)** à **v)** suivantes :

5

**i)**  $R_1$  et  $R_2$  représentent simultanément un radical  $-(CH_2)_2CHOHCH_2OH$  ; ou

**ii)**  $R_1$  représente un radical  $-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$  et  $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou

**iii)**  $R_1$  représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et  $R_2$  représente un radical alkylène  $-(CH_2)_m-$  dans lequel  $m$  est un entier égal à 2 ou à 3, ledit radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu que lorsque  $R_1$  est un radical alkyle ou aryle, alors soit  $R_1$ , soit ledit radical alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ;

10

15

**iv)**  $R_1$  représente un radical  $-(CH_2CH_2O)_pR_4$  dans lequel  $p$  est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement,  $R_4$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ;

20

**v)**  $R_1$  et  $R_2$  forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, d'azote, d'oxygène de soufre ;

25

-  $R_3$  représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo,

alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, mono- ou di-alkylsulfamylamino, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylysulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamyloxy, silyle, silyloxy, aryloxycarbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou mercapto ;

lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle ;

lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques ;

lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy ;

les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S ;

- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, alors les radicaux  $R_3$  peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

sous réserve que :

**1)** lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point **v)**, alors les composés de formule (I) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle ;

**2)** lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point **v)** et que  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoyle sur le carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n

est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;

5 3) lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point v) et que  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que  $n = 0$  ou  $1$ , alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position  $\beta$  par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point v) et que  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que  $n = 1$ , alors  $R_3$  est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ;

10 4) lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :

a) quelle que soit la valeur de  $n$ , le cycle alkylène formé par le radical  $R_2$  comporte un substituant en plus du radical  $R_1$  ; ou

b)  $n$  est supérieur à 1 ; ou

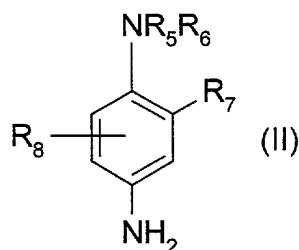
15 c) lorsque  $n$  est égal à 1, alors  $R_3$  représente un radical aryle ou un hétérocycle ; ou

d) lorsque  $n$  est égal à zéro ou à 1, alors  $R_1$  représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle ;

25

- et au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation hétérocycliques, les bases doubles, les paraaminophénols substitués, les orthoaminophénols, les dérivés de paraphénylènediamine de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

- R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté ;
- R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

étant entendu que lorsque R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>8</sub> représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R<sub>7</sub> ne désigne ni un atome d'hydrogène, ni un atome de chlore, ni un radical méthyle.

20

La composition tinctoriale conforme à l'invention conduit à des colorations dans des nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

25

Parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl

	paraphénylènediamine,	la	1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl
	paraphénylènediamine,	la	1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl
	paraphénylènediamine,	la	1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthoxy
	paraphénylènediamine,	la	1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthoxy
5	paraphénylènediamine,	la	1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyloxy
	paraphénylènediamine,	la	1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-hexyloxy
	paraphénylènediamine,	la	1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-(1''-N-3'',5''- diméthylpyrazolyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3- uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl- 1'',3'',3''-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3- diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3- méthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercapto paraphénylènediamine la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio 15 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.octylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) 20 paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4''- N''méthylpipéridyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'- 25 pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'- pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N-(hexyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylène- 30 diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isooctyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3- isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'- pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-

(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la  
 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthoxy para-  
 phénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-  
 mercaptoéthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-  
 5 pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'-  
 pentahydroxyhexyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4''-N-  
 méthylpiperidyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthoxy para-  
 phénylènediamine, le 4-N-(méthyl)-4-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-amino-  
 7-amino-1-méthylindole, la 1-N-(hydroxyéthoxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-penta-  
 10 hydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un  
 acide.

On peut aussi tout particulièrement citer la 1-N-(3',4'-dihydroxybutyl)-5-  
 aminoindoline, la 1-(2'-hydroxyéthyl)-2méthyl-5-aminoindoline, la 1-méthyl-2-  
 15 hydroxyméthyl-5-aminoindoline, la 6-méthyl-2-hydroxyéthyl-5-aminoindoline, la  
 2-hydroxyéthoxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthoxy-  
 éthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-  
 éthoxyéthyl-6-isopropyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyl-3-méthyl-5-  
 aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-5-aminoindoline, la  
 20 1-carboxyméthyl-2,3,3-triméthyl-5-aminoindoline, la 1-méthylsulfonamidoéthyl-  
 3-méthyl-5-aminoindoline, la 1-uréidoéthyl-6-méthoxy-5-aminoindoline, la  
 1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxy-hexyl)-5-aminoindoline, la 1-N-(2'-mercaptoéthyl)-  
 5 aminoindoline, le diméthyl ester 6-amino-1-méthyl-1,2,3,4-tétrahydro-furo-  
 [2,3,h]-quinoline 4-méthylester de l'acide phosphorique, la 6-amino-1,2,2-  
 25 triméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-hexyl-  
 2,2,7-triméthyl-4-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-  
 (3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-  
 (éthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-  
 tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-  
 30 triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthyl)-2,2,3-  
 triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthyl-bis-(hydroxyéthoxy-  
 éthoxyéthoxyéthyl))-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la  
 1-(carboxyméthyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la

1-(hydroxypropyl)-2,2,3-triméthyl-7-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la  
6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-  
tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-  
éthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-  
5 quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-  
éthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-  
(mercaptoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-  
2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-  
dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-4-hydroxyméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la  
10 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-  
1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3-hydroxypropyl)-2,2-diméthyl-4-  
hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxy-  
éthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-  
hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxy-  
15 éthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7isopropyl-  
1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-  
éthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-  
1-(hydroxy-éthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-  
isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthyl)-2,2-  
20 diméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4,7-pentaméthyl-3-  
hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3'-hydroxypropyl)-4-  
(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-  
hydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-4,4-  
diméthyl-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-  
25 diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxy-  
éthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-4-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,7-  
triméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxy-  
éthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la 6-amino-  
1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxy-hexyl)-2,2,4-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-  
30 hydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-2,2,4-triméthyl-7-(2',3'-  
dihydroxypropyloxy)-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-  
dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-3-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la  
6-amino-1-(uréidoéthyl)-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, l'acide

6-amino-2,2-diméthyl-7-chloro-1,2,3,4-tétrahydroquinoline-1-propylsulfonique, la 6-amino-1-(4'-pyridinyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,4,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,7-diisopropyl-2,2-diméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4-tétraméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-bromo-2,2-diméthyl-4-mercapto-7-isopropoxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

On peut encore tout particulièrement citer la 1-(4'-amino-3'-isopropoxyphényl)-2,6-diméthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-hydroxyéthoxy pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-phénoxyphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, l'acide 3-n.butyl pyrrolidine 1-(4'-amino-3'-phénylsulfonique), la 1-(4'-amino-3'-acétylaminophényl)-3-hydroxyméthyl pyrrolidine, le 7-amino-4-(2'-méthyl)-pyrrolydiny-benzofurane, la 1-(4'-aminophényl)-2-(4''-aminophénoxyméthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-acétylphényl)-4-hydroxy pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-2-(hydroxyéthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-méthoxyphényl)-2,6-dihydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropoxyphényl)-2,6-diméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropylphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropoxyphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-aminophényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-diméthylaminophényl)-2-mercaptoéthoxyéthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-(2''',4''')-dichloro anilinophényl)-4-méthyl pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-4-méthyl pipéridine, le 1-(4'-aminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-2-méthyl azacycloheptane, la 1-(4'-amino-3'-urédophényl)-3-hydroxy azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-sulfamoylaminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylthiophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, la 1-N-4'-hydroxybutyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-phényl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N-benzyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-triméthylsilyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-



la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino 2-chloro aniline, la  
5 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la  
10 N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

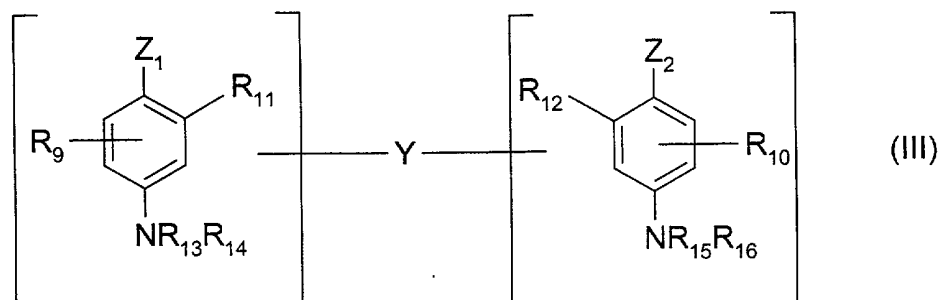
15 Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  
20 paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Encore plus préférentiellement, on préfère parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -  
25 hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

30

Parmi les bases doubles utilisables à titre de seconde base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH<sub>2</sub> pouvant être substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés 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<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un bras de liaison Y ;
- R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

étant entendu que les composés de formule (III) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

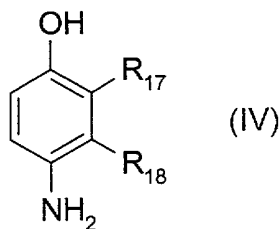
Parmi les groupements azotés de la formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)

1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -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-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (III), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols substitués utilisables à titre de seconde base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R<sub>17</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
  - R<sub>18</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>17</sub> ou R<sub>18</sub> est différent d'un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer 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-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer 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 utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement 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-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 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 6-hydroxy 2,4,5-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-2 750 048 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  
5 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, leurs sels d'addition avec un acide, et leurs formes  
10 tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988  
15 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino  
20 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl  
25 pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

30

La ou les bases d'oxydation utilisées à titre de seconde base d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de

la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

5 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la composition tinctoriale renferme au moins un coupleur.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, 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-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-amino 2-méthoxy 20 4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 15 % en poids environ par rapport au poids total de la composition.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en outre, renfermer une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles différentes des bases d'oxydation 30 décrites ci-dessus et/ou un ou plusieurs colorants directs.

Parmi les bases d'oxydation additionnelles utilisables selon l'invention on peut citer les paraphénylènediamines autres que celles de formule (I) et (II) définies

ci-dessus, telles que par exemple la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, et les paraaminophénols autres que ceux de formule (IV) définie ci-dessus, tels que le 4-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Lorsqu'elles sont présentes, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0001 à 15 % en poids environ par rapport au poids total de la composition.

10 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

15 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<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol, les glycols et éthers de  
20 glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

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

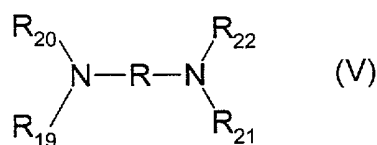
30 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

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

5

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 hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

10



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

20

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents réducteurs ou antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents

30

de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des filtres UV siliconés ou non siliconés, des vitamines ou des provitamines.

- 5 Les agents réducteurs ou antioxydants peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités pouvant varier entre 0,05 et 1,5% en  
10 poids environ par rapport au poids total de la composition.

- De préférence, la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins un agent tensio-actif non-ionique dans une proportion variant de préférence entre 0,1 et 20% en poids environ par rapport au poids total de la  
15 composition, et au moins un polymère substantif cationique ou amphotère dans une proportion variant de préférence entre 0,05 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- De préférence, la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au  
20 moins un polymère épaississant comportant au moins un motif hydrophile et au moins une chaîne grasse dans une proportion variant de préférence entre 0,05 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés  
25 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.

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

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

5

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

10

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

20

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes d'oxydation telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases, lesdites enzymes étant éventuellement associées à leurs donneurs respectifs.

30

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence

entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

5

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

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

15 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus.

20 Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

**EXEMPLES 1 A 5 DE TEINTURE**

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes :

EXEMPLES	1	2	3	4	5
Dichlorhydrate de 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2méthyl pyrrolidine (dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) conforme à l'invention)	$2 \cdot 10^{-3}$ mole	$2 \cdot 10^{-3}$ mole	$2 \cdot 10^{-3}$ mole	$2 \cdot 10^{-3}$ mole	$2 \cdot 10^{-3}$ mole
2-méthyl 5-amino phénol (coupleur)	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole
4-amino 3-méthyl phénol (seconde base d'oxydation)	$10^{-3}$ mole	-	-	-	-
Sulfate de N,N-bis-( $\beta$ -hydroxy-éthyl) paraphénylène-diamine (seconde base d'oxydation)	-	$10^{-3}$ mole	-	-	-
Tétrachlorhydrate de N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-amino-phényl) 1,3-diamino propanol (seconde base d'oxydation)	-	-	$10^{-3}$ mole	-	-
Dichlorhydrate de 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole (seconde base d'oxydation)	-	-	-	$10^{-3}$ mole	-
Orthoaminophénol (seconde base d'oxydation)	-	-	-	-	$10^{-3}$ mole
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

5

(\*) Support de teinture commun :

- Alkyl C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> polyglucoside en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la société SEPPIC 5,4 g
- 10 - Ethanol 18,0 g
- Alcool benzylique 1,8 g

	- Polyéthylène glycol 400	2,7 g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique en solution aqueuse à 40%, vendu sous la dénomination DISSOLUINE D-40 ® par la société AKZO	1,08 g
5	- Métabisulfite de sodium	0,205 g
	- Ammoniaque à 20,5% de NH <sub>3</sub>	10,0 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids les compositions tinctoriales décrite ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

Les mélanges ainsi réalisés ont été appliqués pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels permanentés à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

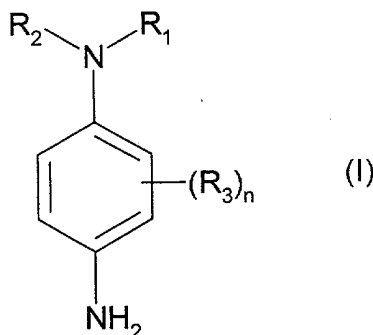
Les cheveux ont été teints dans les nuances suivantes :

Exemples	Nuances obtenues
1	Pourpre rouge soutenu
2	Pourpre soutenu
3	Pourpre soutenu
4	Rouge soutenu
5	Brun rouge soutenu

## REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent prendre l'une des significations **i)** à **v)** suivantes :

- 15 **i)** R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent simultanément un radical  $-(\text{CH}_2)_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$  ; ou
- ii)** R<sub>1</sub> représente un radical  $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$  et R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou
- iii)** R<sub>1</sub> représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et R<sub>2</sub> représente un radical alkylène  $-(\text{CH}_2)_m-$  dans lequel m est un entier égal à 2 ou à 3, ledit radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu que lorsque R<sub>1</sub> est un radical alkyle ou aryle, alors soit R<sub>1</sub>, soit ledit radical alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome
- 20
- iv)** R<sub>1</sub> représente un radical  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{R}_4$  dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R<sub>4</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents,
- 25

représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ;

v)  $R_1$  et  $R_2$  forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, d'azote, d'oxygène de soufre ;

-  $R_3$  représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo, alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, mono- ou di-alkylsulfamylamino, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylysulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamyloxy, silyle, silyloxy, aryloxycarbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou mercapto ;

lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle ;

lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques ;

lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy ;

les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S ;

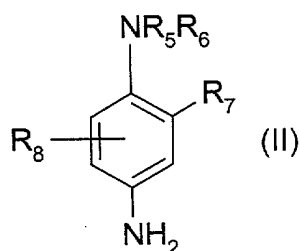
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, alors les radicaux  $R_3$  peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

5 sous réserve que :

- 1) lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point v), alors les composés de formule (I) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle ;
- 2) lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point v) et que  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoylé sur le carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;
- 3) lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point v) et que  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que  $n = 0$  ou 1, alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position  $\beta$  par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point v) et que  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que  $n = 1$ , alors  $R_3$  est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ;
- 4) lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :
  - a) quelle que soit la valeur de n, le cycle alkylène formé par le radical  $R_2$  comporte un substituant en plus du radical  $R_1$  ; ou
  - b) n est supérieur à 1 ; ou
  - c) lorsque n est égal à 1, alors  $R_3$  représente un radical aryle ou un hétérocycle ; ou

d) lorsque n est égal à zéro ou à 1, alors R<sub>1</sub> représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle ;

- 5 - et au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation hétérocycliques, les bases doubles, les paraaminophénols substitués, les orthoaminophénols, les dérivés de paraphénylènediamine de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté ;
- R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

25

étant entendu que lorsque R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>8</sub> représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R<sub>7</sub> ne désigne ni un atome d'hydrogène, ni un atome de chlore, ni un radical méthyle.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) sont choisis parmi la

1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthoxy para-phénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyloxy para-phénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-hexyloxy paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-(1''-N-3'',5''-diméthylpyrazolyl) para-phénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-uréido paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl 1'',3'',3''-uréido para-phénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-diméthylamino para-phénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthylthio para-phénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.octylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4''-N''méthylpipéridyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N-(hexyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylène-

diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isooctyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-

5 (2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthylloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercaptoéthylloxy para-phénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'-

10 pentahydroxyhexyl)-3-éthylloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4''-N-méthylpiperidyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthylloxy paraphénylènediamine, le 4-N-(méthyl)-4-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-amino-7-amino-1-méthylindole, la 1-N-(hydroxyéthylloxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(3',4'-dihydroxy-

15 butyl)-5-aminoindoline, la 1-(2'-hydroxyéthyl)-2méthyl-5-aminoindoline, la 1-méthyl-2-hydroxyméthyl-5-aminoindoline, la 6-méthyl-2-hydroxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthylloxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthylloxyéthylloxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthylloxyéthylloxyéthyl-6-isopropyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxy-éthyl-3-

20 méthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthylloxyéthylloxyéthyl)-5-amino indoline, la 1-carboxyméthyl-2,3,3-triméthyl-5-aminoindoline, la 1-méthyl-sulfonamidoéthyl-3-méthyl-5-aminoindoline, la 1-uréidoéthyl-6-méthoxy-5-amino indoline, la 1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxy-hexyl)-5-aminoindoline, la 1-N-(2'-mercaptoéthyl)-5-amino indoline, le diméthyl ester 6-amino-1-méthyl-1,2,3,4-tétrahydro-furo-

25 [2,3,h]-quinoline 4-méthylester de l'acide phosphorique, la 6-amino-1,2,2-triméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-hexyl-2,2,7-triméthyl-4-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-

30 tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthylloxy-éthylloxyéthylloxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthylloxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthyl-bis-(hydroxyéthylloxyéthylloxyéthylloxyéthyl))-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-

quinoline, la 1-(carboxyméthyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 1-(hydroxypropyl)-2,2,3-triméthyl-7-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-4-hydroxyméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3-hydroxypropyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4,7-pentaméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3'-hydroxypropyl)-4-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-4,4-diméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-4-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxy-hexyl)-2,2,4-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-2,2,4-triméthyl-7-(2',3'-dihydroxypropyloxy)-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-3-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydro-

quinoline, la 6-amino-1-(uréidoéthyl)-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline,  
 l'acide 6-amino-2,2-diméthyl-7-chloro-1,2,3,4-tétrahydroquinoline-1-propyl-  
 sulfonique, la 6-amino-1-(4'-pyridinyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-  
 quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,4,7-tétraméthyl-1,2,3,4-  
 5 tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,7-diisopropyl-2,2-diméthyl-4-triméthyl-  
 silanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4-tétraméthyl-3-  
 hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-bromo-2,2-diméthyl-4-  
 mercapto-7-isopropoxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 1-(4'-amino-3'-  
 isopropoxyphényl)-2,6-diméthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-  
 10 hydroxyéthoxy pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl  
 pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, la  
 1-(4'-amino-3'-phénoxyphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, l'acide  
 3-n.butyl pyrrolidine 1-(4'-amino-3'-phénylesulfonique), la 1-(4'-amino-3'-  
 acétylaminophényl)-3-hydroxyméthyl pyrrolidine, le 7-amino-4-(2'-méthyl)-  
 15 pyrrolydiny-benzofurane, la 1-(4'-aminophényl)-2-(4''-aminophénoxy-méthyl)  
 pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-acétylphényl)-4-hydroxy pipéridine, la  
 1-(4'-aminophényl)-2-(hydroxyéthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-  
 méthoxyphényl)-2,6-dihydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-  
 isopropoxyphényl)-2,6-diméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropylphényl)-  
 20 2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropoxy-phényl)-2-  
 hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-aminophényl)-2-hydroxyméthyl  
 pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-diméthylaminophényl)-2-mercapto-éthoxyéthyl  
 pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-(2''',4''')-dichloro) anilino-phényl)-4-méthyl pipéridine,  
 la 1-(4'-aminophényl)-4-méthyl pipéridine, le 1-(4'-aminophényl)-2,7-diméthyl  
 25 azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-2-méthyl azacycloheptane, la  
 1-(4'-amino-3'-urédophényl)-3-hydroxy azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-  
 sulfamoylaminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-  
 méthylthiophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, la 1-N-4'-hydroxybutyl-1-N-  
 (hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl para-phénylènediamine, la 1-N-  
 30 méthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N-  
 phényl-1-N-(hydroxyéthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-benzyl-1-N-  
 (hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-triméthylsilyl paraphénylène-  
 diamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxy-éthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-

éthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-triméthylsilyloxy paraphénylènediamine, la  
 1-N-éthyl-1-N-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-phénoxy-  
 carbonylamino paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(méthoxyéthoxy-  
 éthoxyéthyl)-3-(2',5'-dioxopyrrolidinyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-éthyl-1-  
 5 N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-4'pyridinylthio paraphénylènediamine, la  
 1-N-propyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-sulfinyl paraphénylène-  
 diamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthyl)-3-phénoxy-carbonyl  
 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)  
 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-  
 10 isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxy-  
 éthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxy-  
 éthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-  
 (hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl para-phénylènediamine, la  
 1-N,N-bis-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-éthoxyéthoxyéthyl)-3-  
 15 méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxy-éthoxyéthoxy-  
 éthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthyl paraphénylène-  
 diamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy  
 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthyl)-3-mercaptoéthyl  
 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-  
 20 isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le ou  
 les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) représentent de 0,0001 à  
 20 % en poids du poids total de la composition.

25

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le ou les  
 dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) représentent de 0,01 à 15 %  
 en poids du poids total de la composition.

30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
 caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (II) sont  
 choisies parmi la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl  
 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl

paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylène-diamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

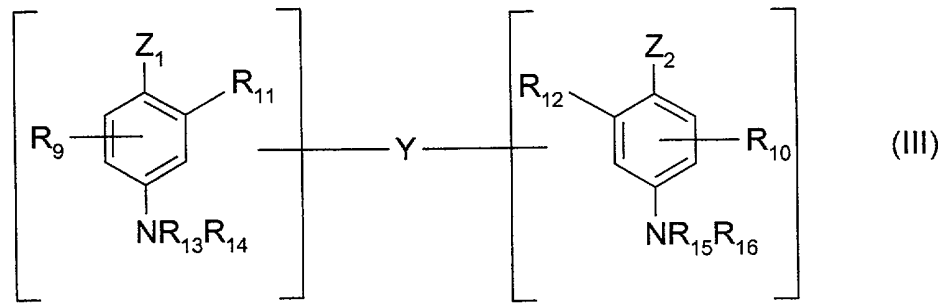
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (II) sont choisies parmi la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (II) sont choisies parmi la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés 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  $C_1-C_6$  ;
- $R_9$  et  $R_{10}$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
- $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et  $R_{16}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

étant entendu que les composés de formule (III) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

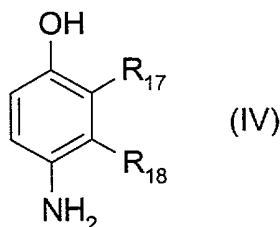
20

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (III) sont choisies parmi le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -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)

25

éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les para-aminophénols substitués sont choisis parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

10. - R<sub>17</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 - R<sub>18</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
 étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>17</sub> ou R<sub>18</sub> est différent d'un atome d'hydrogène.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (IV) sont choisis parmi 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.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi 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.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation utilisées à titre de seconde base d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation utilisées à titre de seconde base d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, 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-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-amino 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl

30

3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

18. Composition selon la revendication 16 ou 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, le 4-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

15

21. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 20, la couleur étant révélée à  
20 pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

25

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels et les enzymes d'oxydation.

30

23. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 20 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 197 28 335 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 8 janvier 1998 (1998-01-08) * page 3, ligne 44,45,67,68 * * page 4, ligne 1-9,26-39 * * page 6, ligne 48-50 * * revendications 3,6,7; exemples 1,2 * ---	1-7,10, 18,20-23	A61K7/13
X	DE 197 07 545 A (HENKEL KGAA) 27 août 1998 (1998-08-27)	1,3-6, 14, 17-28, 31-35	
Y	* page 3, ligne 15-18,31-41,61,62 * * revendications 7,9,12; exemples 1,2 * * page 5, ligne 37-47 * ---	1-23	
Y	EP 0 962 452 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 8 décembre 1999 (1999-12-08) * page 3, ligne 17-45 * * page 4, ligne 47-50 * * page 7, ligne 48-51 * ---	1-23	
Y	EP 0 634 163 A (OREAL) 18 janvier 1995 (1995-01-18) * revendications 1,2,4-11,13-19 * ---	1-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
A	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 septembre 1995 (1995-09-27) * le document en entier * ---	1-23	
A	US 5 851 237 A (ANDERSON JAMES S ET AL) 22 décembre 1998 (1998-12-22) * le document en entier * ---	1-23	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 janvier 2001		Sierra Gonzalez, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 septembre 1999 (1999-09-30) & JP 11 158048 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 15 juin 1999 (1999-06-15) * abrégé * & JP 11 158048 A 15 juin 1999 (1999-06-15) * figures A1-A25 * -----	1-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 janvier 2001		Sierra Gonzalez, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES 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	

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P4/C35)

**RECHERCHE INCOMPLÈTE  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 585517  
FR 0002858

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait  
l'objet de recherches incomplètes:  
1-23

Raison:

Les revendications 1-23 présentes ont trait à une très grande variété de compositions. La formule I (composé du type paraphénylènediamine tel que défini dans les revendications) comprend un très grand nombre de variables et donne un très grand nombre de composés à différences structurelles très marquées, utilisés comme bases d'oxydation dans un contexte, la teinture de fibres kératiniques, où les paraphénylènediamines sont déjà connues comme bases d'oxydation. Cependant, un seul exemple, le dichlorhydrate de 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl-pyrrolidine) à été décrit. La description d'un seul composé spécifique peut difficilement justifier un support pour les revendications, et ne saurait fournir matière suffisante à l'homme de l'art pour réaliser l'invention couvrant le champ très large ainsi revendiqué. Un fondement et/ou un exposé ne peut cependant être trouvé que pour un nombre limité de composés et par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux composition de teinture comprenant:

A/ une base d'oxydation telle que définie par la formule (I) dans laquelle R3 et n prennent les significations définies dans la revendication 1 et R1 et R2 prennent la signification telle que défini au point v de cette formule,

B/ au moins une seconde base d'oxydation telle que définie dans la revendication 1.