



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/01/14  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2000/07/27  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/07/18  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 00/00074  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: WO 00/43367  
(30) Priorité/Priority: 1999/01/19 (99/00505) FR

(51) Cl.Int.<sup>7</sup>/Int.Cl.<sup>7</sup> C07D 231/38, A61K 7/13, C07D 403/12  
(71) Demandeur/Applicant:  
L'OREAL, FR  
(72) Inventeurs/Inventors:  
LAGRANGE, ALAIN, FR;  
TERRANOVA, ERIC, FR  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE  
D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE  
(54) Title: NOVEL CATIONIC OXIDATION BASES, THEIR USE FOR DYEING KERATIN FIBRES, DYEING  
COMPOSITIONS AND DYEING METHODS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet de nouveaux dérivés pyrazoliques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.



**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

|   |   |  |
|---|---|--|
| <p>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :<br/><b>C07D 231/38, 403/12, A61K 7/13</b></p>  | <p><b>A1</b></p>  | <p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/43367</b><br/>(43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)</p> |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00074<br/>(22) Date de dépôt international: 14 janvier 2000 (14.01.00)<br/>(30) Données relatives à la priorité:<br/>99/00505 19 janvier 1999 (19.01.99) FR<br/>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL<br/>[FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).<br/>(72) Inventeurs; et<br/>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TERRANOVA, Eric<br/>[FR/FR]; 129, rue Victor Hugo, F-92270 Bois Colombes<br/>(FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry,<br/>F-77700 Coupvray (FR).<br/>(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 6, rue<br/>Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).</p> | <p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b><br/><i>Avec rapport de recherche internationale.<br/>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p> |  |
| <p>(54) Title: NOVEL CATIONIC OXIDATION BASES, THEIR USE FOR DYEING KERATIN FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND DYEING METHODS</p>  |   |  |
| <p>(54) Titre: NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE</p>  |   |  |
| <p>(57) Abstract</p>  |   |  |
| <p>The invention concerns novel pyrazole derivatives comprising at least a cationic group Z, Z being selected among the quaternized aliphatic chains, aliphatic chains comprising at least a saturated quaternized cycle, and aliphatic chains comprising at least an unsaturated quaternized cycle, their use as oxidation base for dyeing keratin fibres, dyeing compositions containing them, and dyeing methods using them.</p>   |   |  |
| <p>(57) Abrégé</p>  |   |  |
| <p>L'invention a pour objet de nouveaux dérivés pyrazoliques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.</p>   |   |  |

**NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION  
POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES,  
COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE**

5 L'invention a pour objet de nouveaux dérivés pyrazoliques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation  
10 des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de  
15 colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent  
20 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  
25 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  
30 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  
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

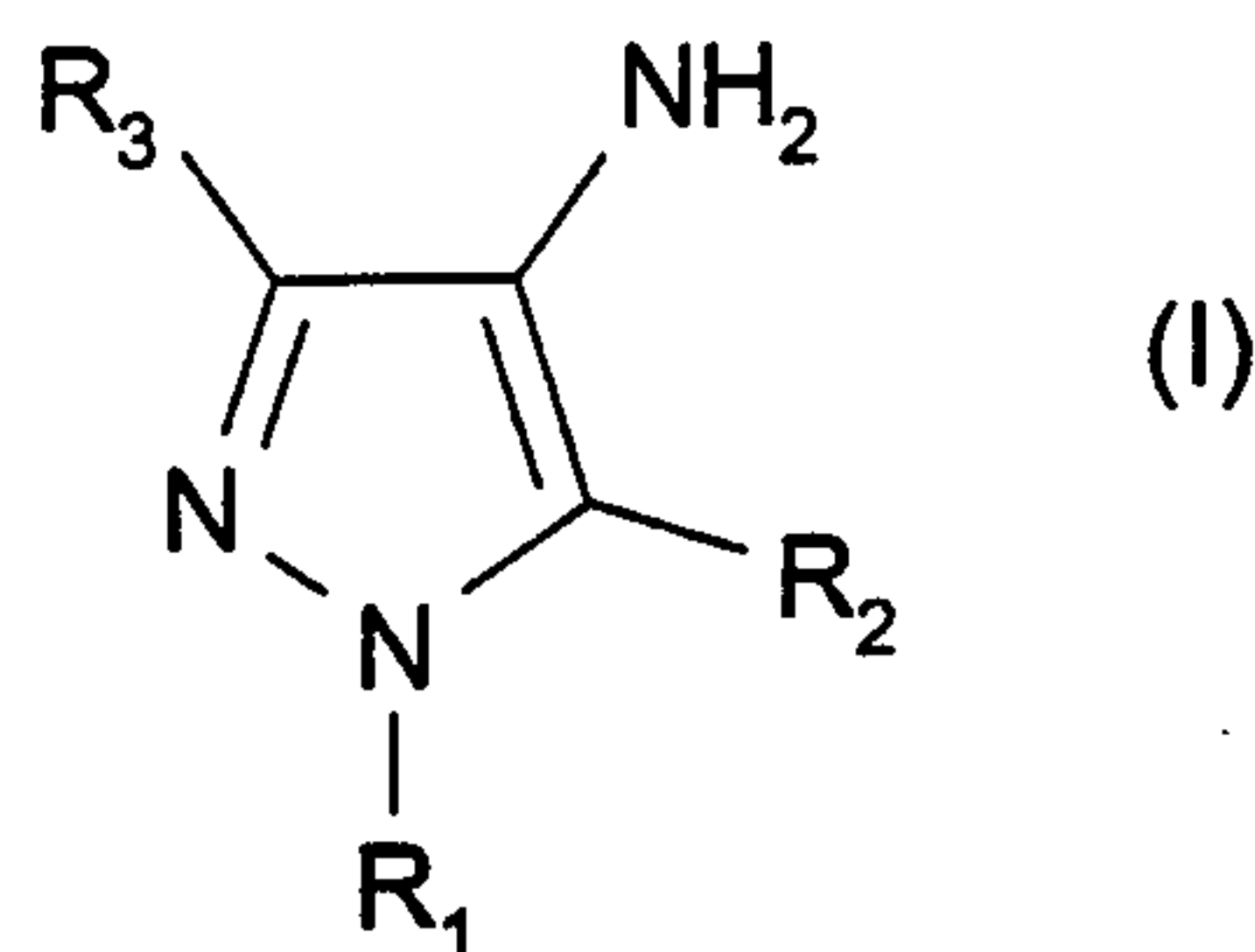
Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts  
10 de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e.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

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement  
15 inattendue et surprenante, que de nouveaux dérivés pyrazoliques de formule (I) ci-après définis comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent  
20 pour une utilisation comme base d'oxydation, mais en outre qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques.

25 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères :

3



dans laquelle :

- 5

•  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical arylalkyle en  $C_1-C_6$  dans lequel le radical aryle peut notamment être un radical phényle ou un hétérocycle aromatique à cinq ou six chaînons tel que par exemple un cycle pyridyle, un cycle imidazolyle, un cycle furyle

10

ou un cycle oxazolyle ; un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N-Z-aminoalkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )aminoalkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ )aminoalkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical

15

aminosulfonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ ) aminosulfonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ ) aminosulfonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ;
- 20

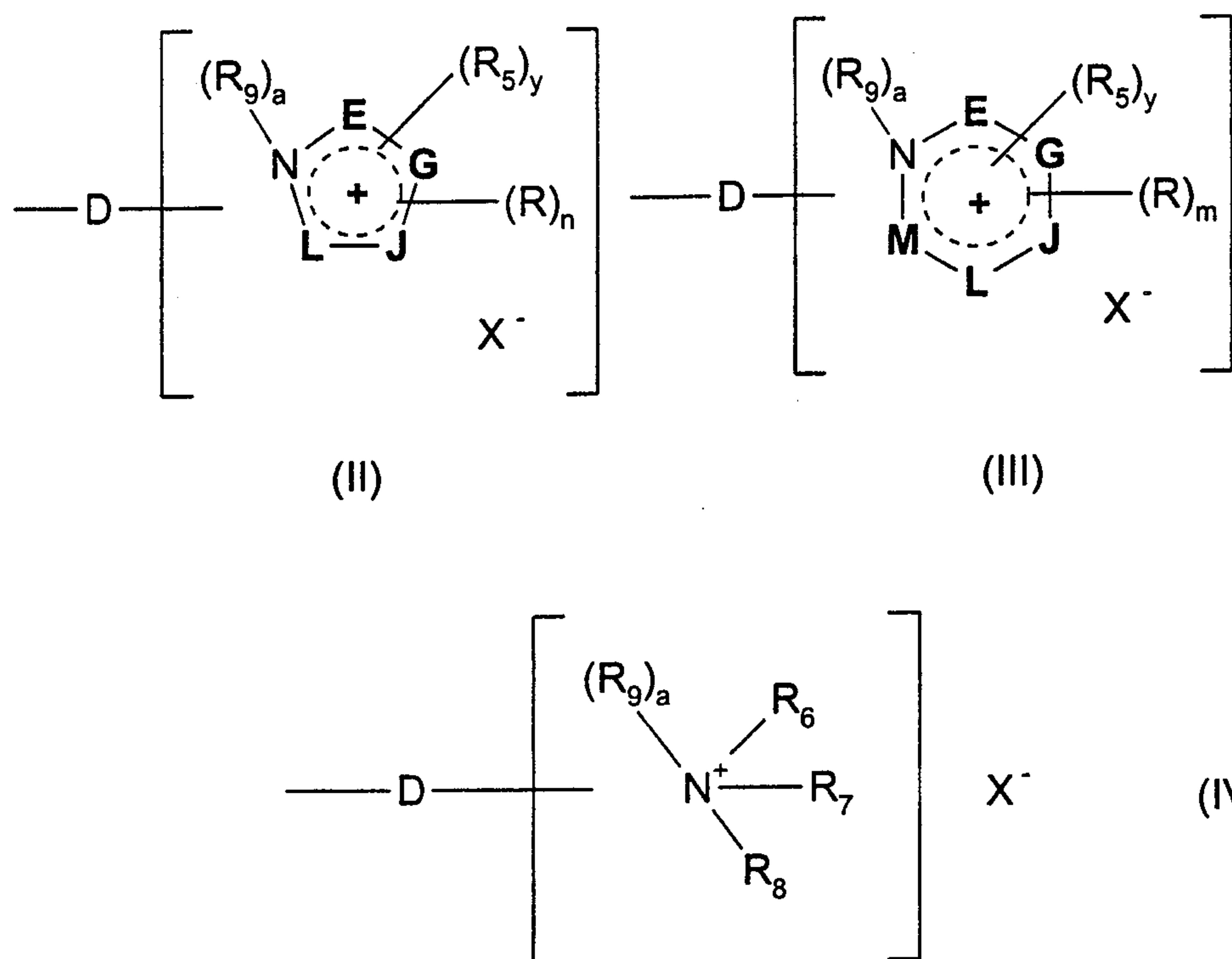
•  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents représentent un groupement  $-NHR_4$  ; un radical hydroxyle ; un atome d'halogène ; un radical nitro, un radical cyano ; un radical carboxy ; un radical carboxy alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical carboxy aryle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ )carbamyle ; un radical N-arylcarbamyle ; un radical alkoxy en  $C_1-C_6$  ; un radical aryloxy ; un radical thioalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical

25

thioaryle ou l'une des significations données ci-dessus pour  $R_1$  ; étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_2$  et  $R_3$  représente un groupement  $-NHR_4$  ou un radical hydroxyle ;

- $R_4$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical thiocarbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical sulfoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminosulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en  $C_1-C_6$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, ou par un groupement Z ; l'amine du radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  peut également être substituée par deux radicaux formant, conjointement avec l'atome d'azote de ladite amine, un cycle saturé ou insaturé à cinq ou six chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, tel que par exemple un cycle pipéridine, morpholine, imidazole ou oxazole ;
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :

5



dans lesquelles :

5

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

20

- un radical amido ; un radical aldéhydo ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thio ; un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un groupement NHR'' ou NR''R''' dans lesquels R'' et R''', identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
- 5 un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical benzyle ; ou un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- 10
- 15 • R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; deux des radicaux R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en
- 20
- 25
- 30

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

5 l'un des radicaux  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

•  $R_9$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est protégée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )cétoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ;

20

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

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

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

25

- lorsque  $a = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

- y ne peut prendre la valeur 1 que :

1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical  $R_5$  est porté par l'atome d'azote

30

du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical  $R_5$  est fixé ;

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

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

5 - lorsque  $a = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical  $R_5$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

10 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque  $a = 0$ , alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_6$  à  $R_8$ ,

15 - lorsque  $a = 1$ , alors deux des radicaux  $R_6$  à  $R_8$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

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

étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

25

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation contenant un ou plusieurs composés de formule (I) conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre une large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces

30

propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

- 5 Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

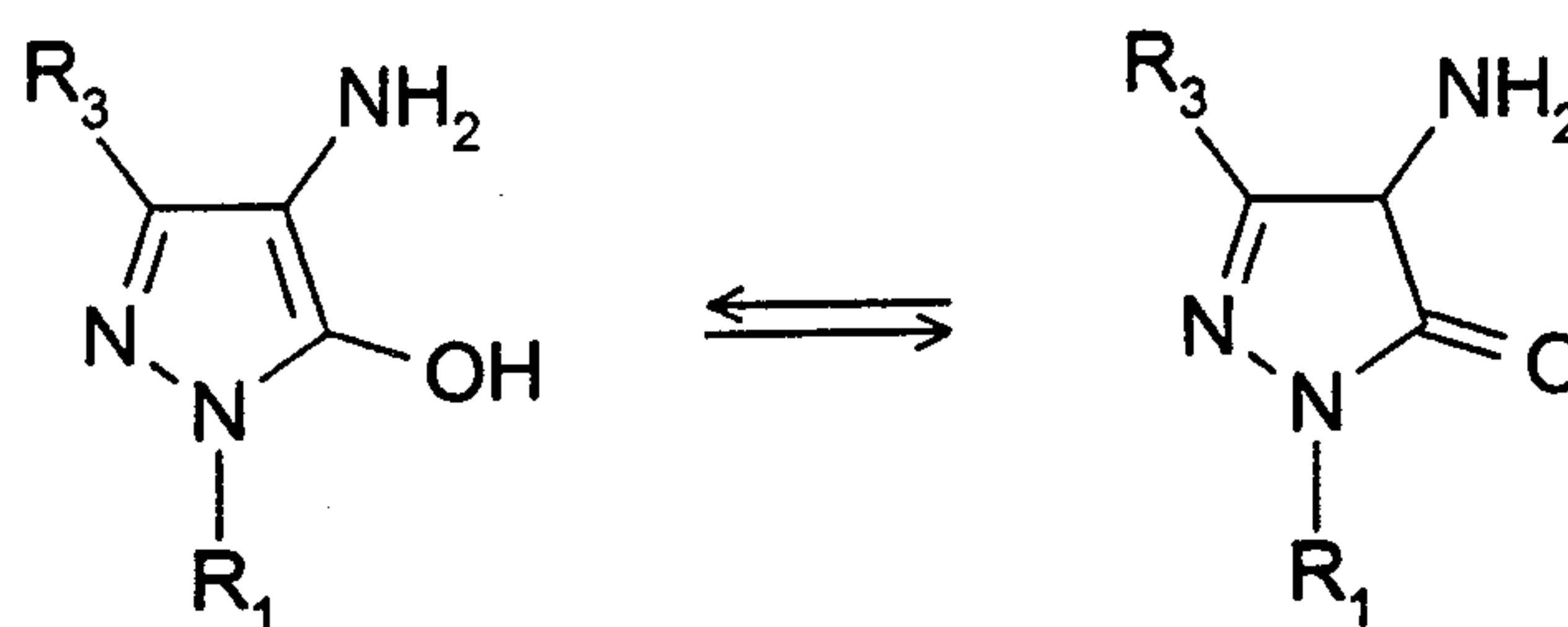
Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique,  
10 pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

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

15

Lorsque les composés de formule (I) sont tels qu'ils comportent un groupe OH sur l'une des positions 3 ou 5, en  $\alpha$  d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique pouvant être représenté par exemple par le schéma suivant :

20



Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium ;
- 25 - le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ;
- le chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-

- 1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(4-amino-2H-pyrazol-3-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de [2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
  - 10 - le chlorure de [2-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
  - le chlorure de [2-(4-amino-5-hydroxy-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
  - le chlorure de [2-(4-amino-5-hydroxy-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
  - 15 - le chlorure de 3-[2-(4-amino-5-hydroxy-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[2-(4-amino-5-hydroxy-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium,
  - 20 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères.

Parmi ces composés de formule (I), on préfère plus particulièrement :

- le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium ;
- 25 - le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ;
- le chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 3-[(4-amino-2H-pyrazol-3-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique :

10

- soit par réduction des composés nitrés ou nitrosés cationiques correspondants. Dans ce cas, la réduction en amine aromatique primaire correspondante est effectuée selon des méthodes classiques (J. Lehmann dans "Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band IV/1c :  
15 Reduktion I page 491 à 537, 1980). Les méthodes préférées selon l'invention font intervenir des métaux comme Zn, Sn, ou Fe en milieu acide comme l'acide chlorhydrique aqueux, ou l'acide acétique aqueux en présence ou non d'un co-solvant comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofurane. L'hydrogénation catalytique est une méthode de réduction préférée selon  
20 l'invention. Cette hydrogénation catalytique utilise des métaux comme le palladium, le platine ou le nickel. On préfère encore plus particulièrement le palladium sur charbon ou le nickel de Raney, ou bien encore des oxydes comme PtO<sub>2</sub> dans des solvants comme le méthanol, l'éthanol, le tétrahydrofurane ou l'acétate d'éthyle en présence ou non d'un acide comme  
25 par exemple l'acide acétique. Ces réductions catalytiques peuvent aussi être effectuées avec de l'acide formique en présence d'une trialkylamine comme la triéthylamine ou avec du formiate d'ammonium à la place de l'hydrogène gazeux. (S. Ram, R.E. Ehrenkauf, Synthesis, 1988, 91).
- soit par réduction des composés azoïques cationiques correspondants  
30 (coupure réductrice). La réduction en amine aromatique primaire correspondante est effectuée selon des méthodes classiques (J. Lehmann

dans "Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band IV/1c: Reduktion I page 551 à 553, 1980 ; E.C. Taylor & Coll., J. Amer. Chem. Soc, 80, 421, 1958).

- 5 Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) qui confère au composé synthétisé son caractère de composé oxydable (de base d'oxydation) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.
- 10 Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par le
- 15 "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

20

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

25

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de

30 formule (I) conforme à l'invention.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention 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

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 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.

15

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.

20

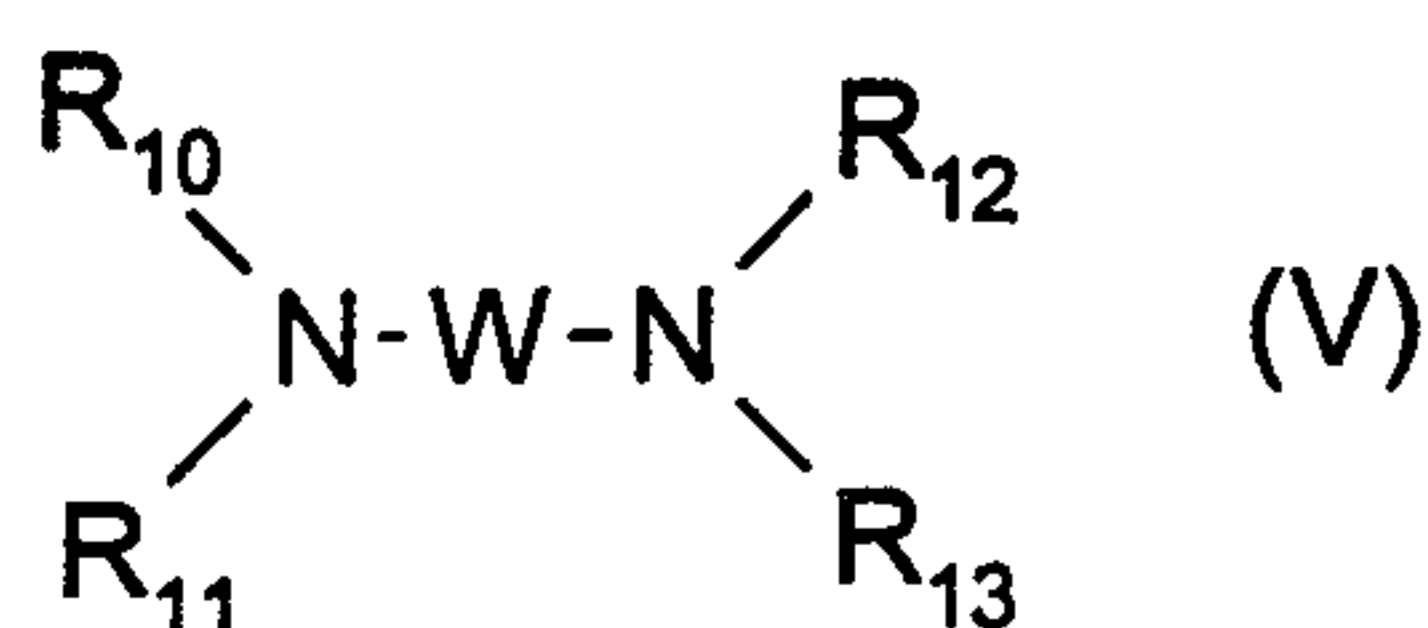
Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

25

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

30

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



5

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

10

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus du ou des composés de formule (I) définie ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composés de formule (I).

15

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl) aniline, les paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français FR 2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, 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-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement 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-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, 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, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques non cationiques

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 allemand DE 2 359 399 ou

japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 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-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 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 possibles formes tautomères, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques non cationiques, 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 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 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 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 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  
5 acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles 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  
10 ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

15 Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et  
20 les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino  
25 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, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy  
30 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.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à  
5 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles  
10 et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre de l'invention (composés de formule (I)), sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

15

La composition tinctoriale conforme 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-  
20 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 antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents  
25 conservateurs, des agents opacifiants.

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

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

5

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

10

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.

15

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en 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 shampooing, 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 telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les

25

30

glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini  
5 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  
10 précédemment.

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.

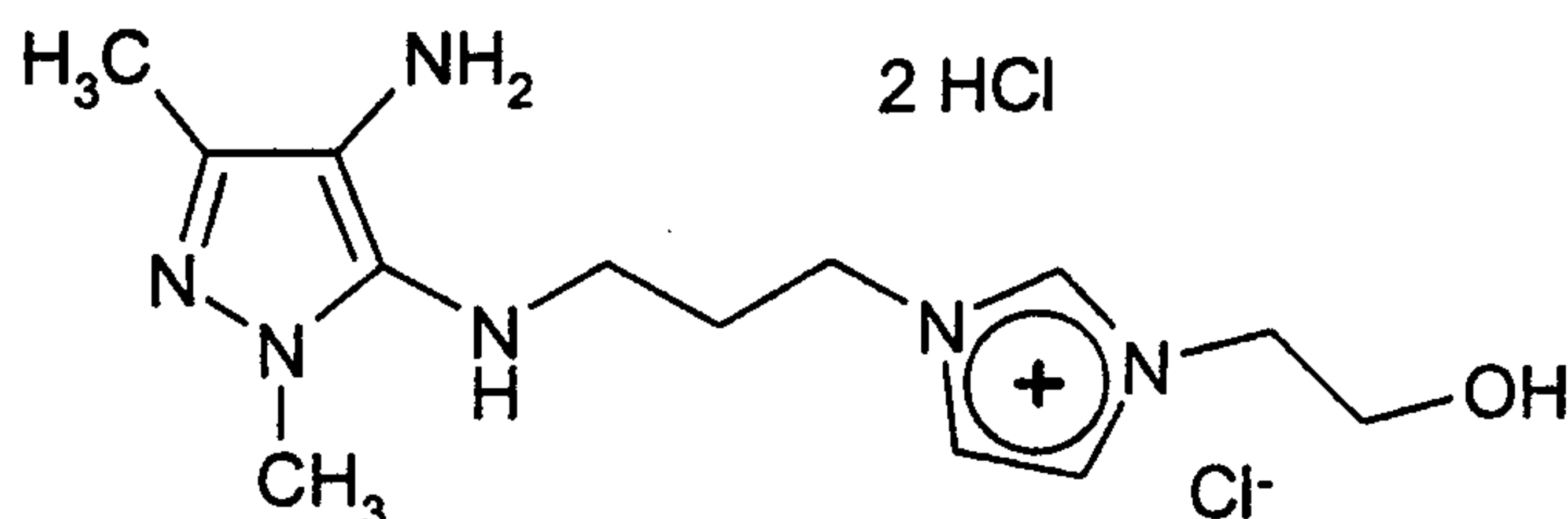
15 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se  
présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de  
crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture  
des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

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

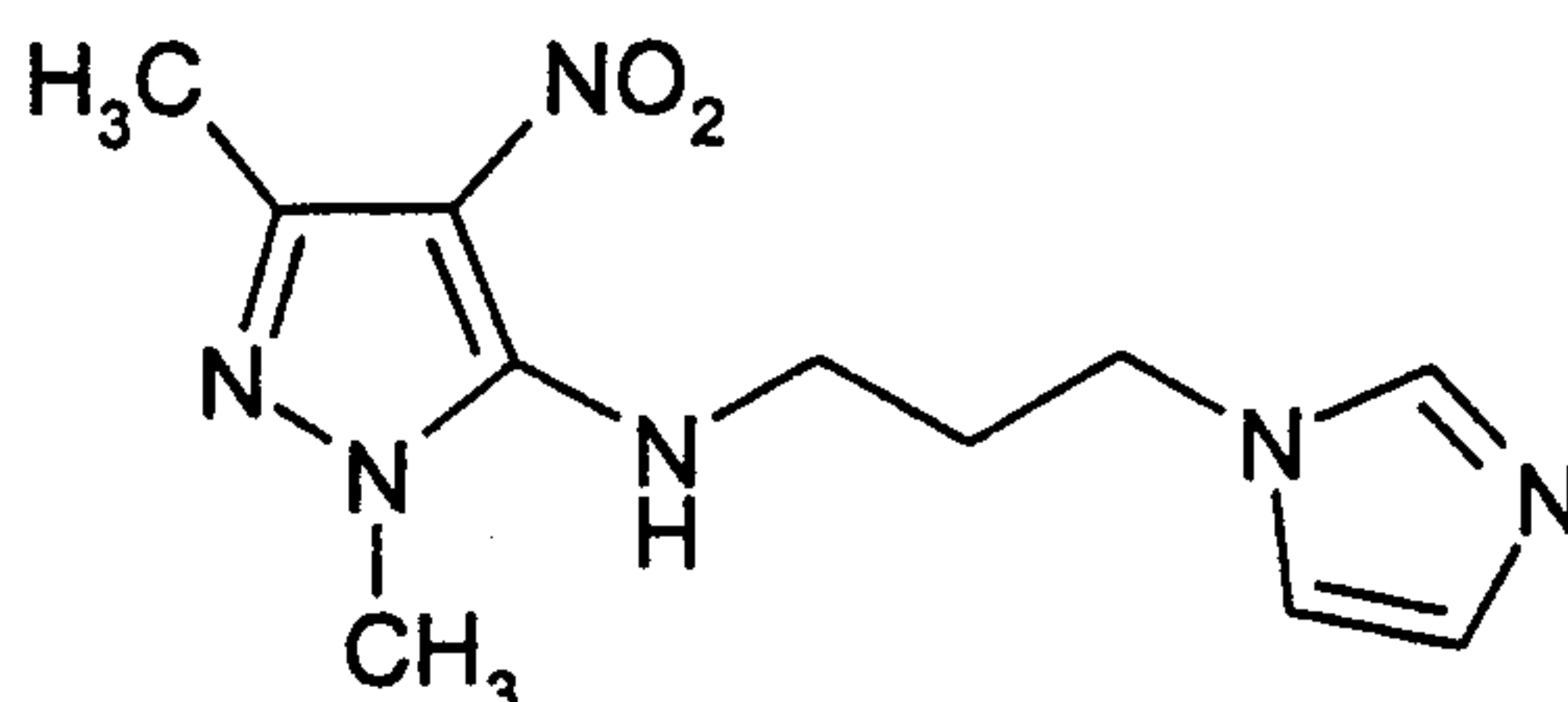
30 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant  
en limiter la portée.

## EXEMPLES DE PREPARATION

**EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium, dichlorhydrate**



**a) Préparation de la (2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine**

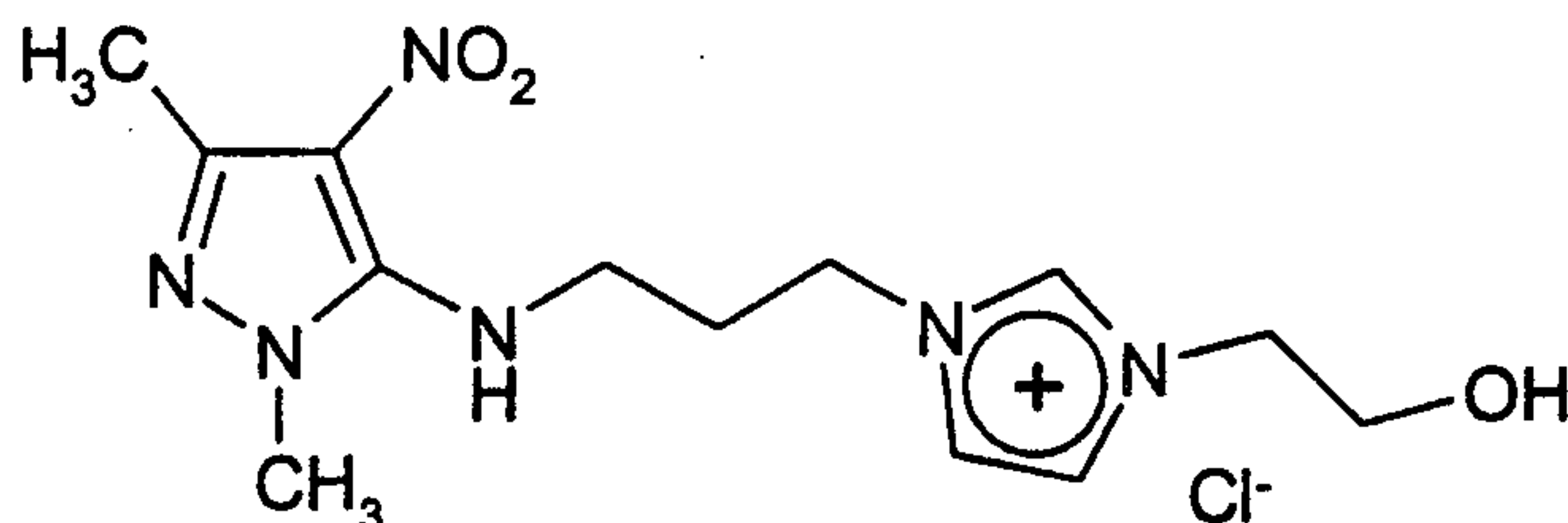


10

On a introduit, dans un ballon tricol de 25 cc, équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 0,88 g de 5-chloro-1,3-diméthyl-4-nitro-1H-pyrazole (Aldrich), 1 équivalent molaire de triéthylamine, 1,1 équivalent molaire de 3-imidazol-1-yl-propylamine et 5 cc de N,N-diméthylformamide. On a porté le milieu réactionnel à une température d'environ 105°C pendant 6 heures. On a évaporé le solvant sous vide. On a obtenu un liquide noir qu'on a purifié par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle/méthanol = 4/1). On a obtenu 0,75 g de (2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine sous forme de cristaux blancs avec une rendement de 56,7%.

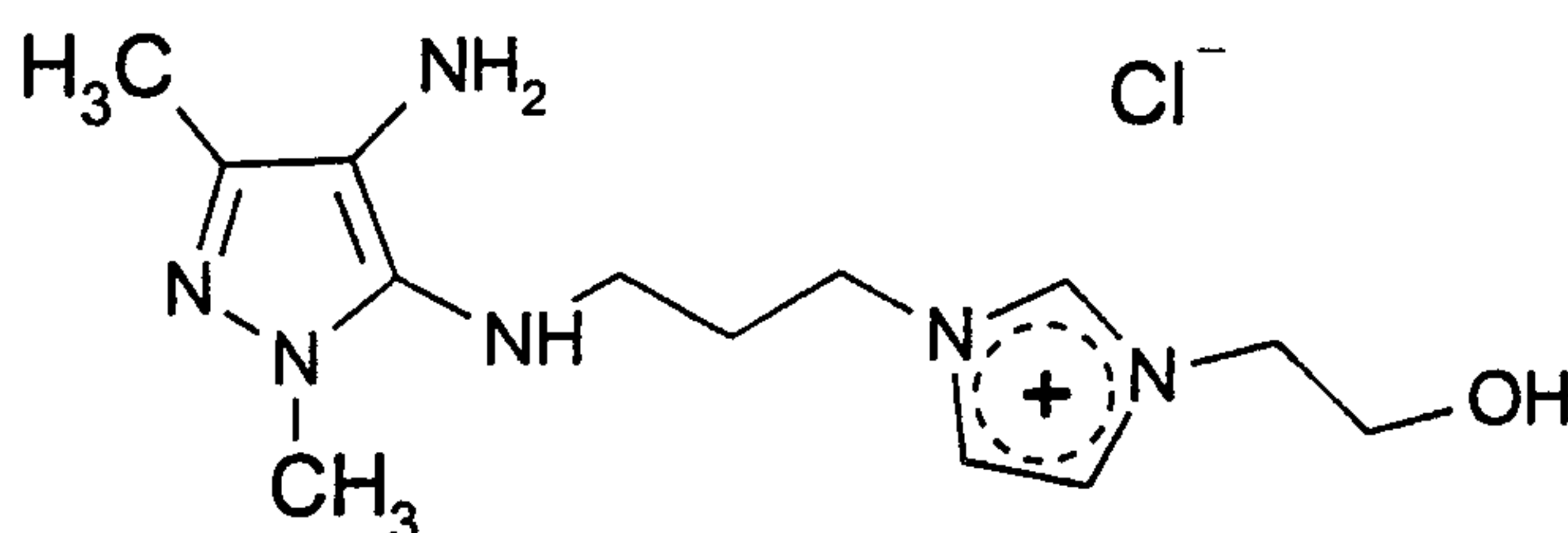
20

b) Préparation du chlorure de 3-[3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium



On a introduit, dans un ballon tricol de 10 cc, équipé d'une agitation  
 5 magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 0,57 g de (2,5-diméthyl-4-  
 nitro-2H-pyrazol-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine et 2,2 g de 2-chloroéthanol.  
 On a porté le milieu réactionnel au reflux pendant 2 heures. On a évaporé le  
 solvant sous vide. On a obtenu 0,7 g de chlorure de 3-[3-(2,5-diméthyl-4-nitro-  
 2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium sous forme  
 10 d'un liquide visqueux avec un rendement de 96%.

c) Préparation du chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium dichlorhydrate



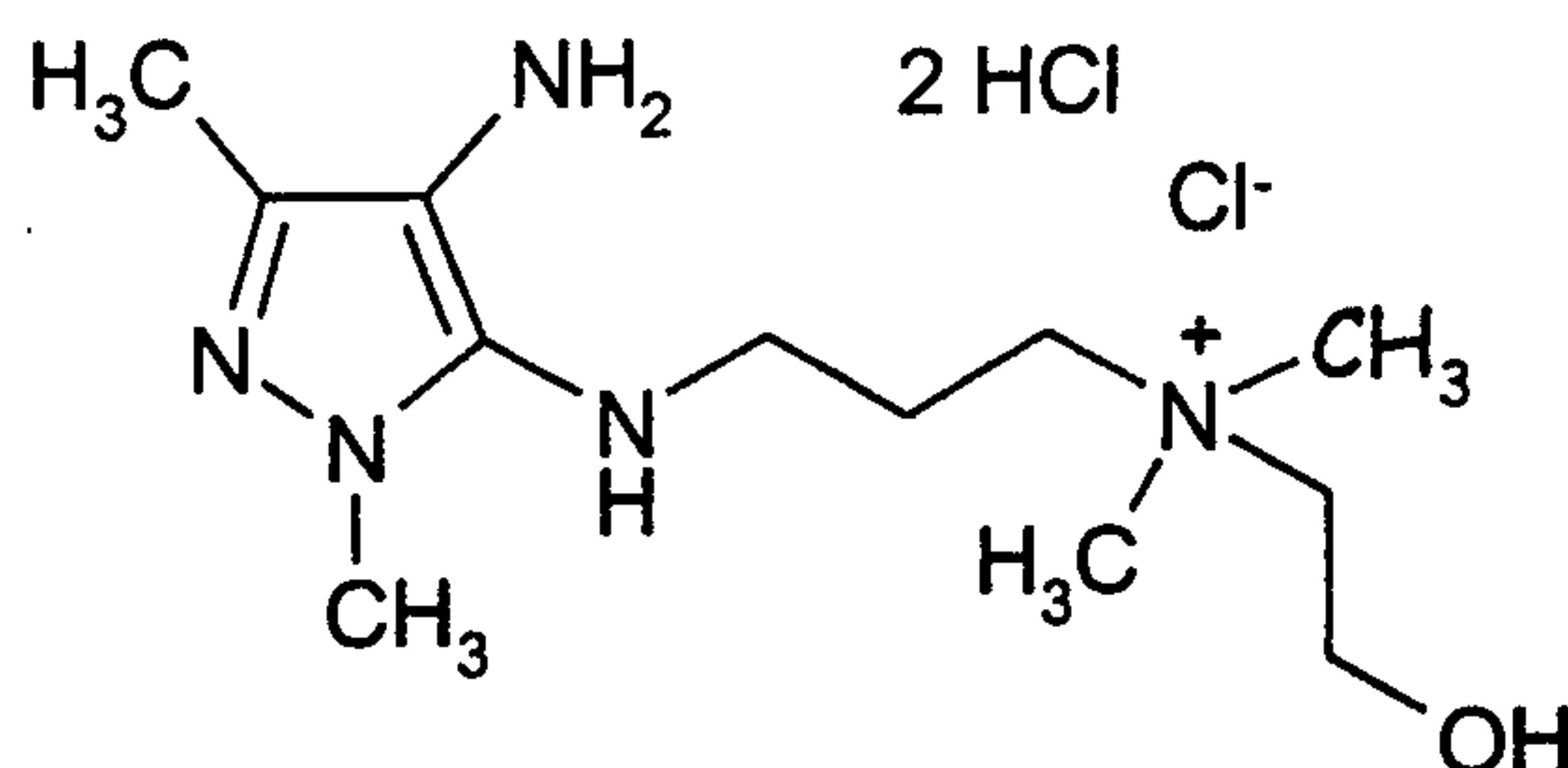
15 On a introduit dans un réacteur à hydrogénation de 500 cc, 7,9 g de chlorure de  
 3-[3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-  
 imidazol-1-ium obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 150 cc de méthanol et  
 0,97 g de palladium sur charbon à 5% contenant environ 50% d'eau. On a mis  
 20 une pression d'hydrogène de 10 bars et porté le milieu réactionnel à 115°C.  
 Après 5 heures, on a filtré le catalyseur sur célite sur 100 cc d'une solution  
 d'éthanol chlorhydrique à 5 moles/litre. On a évaporé le solvant sous vide à la  
 pompe à palette (0,1 bar). On a obtenu 6,5 g de chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-

diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium  
dichlorhydrate sous forme d'un solide avec un rendement de 73%.

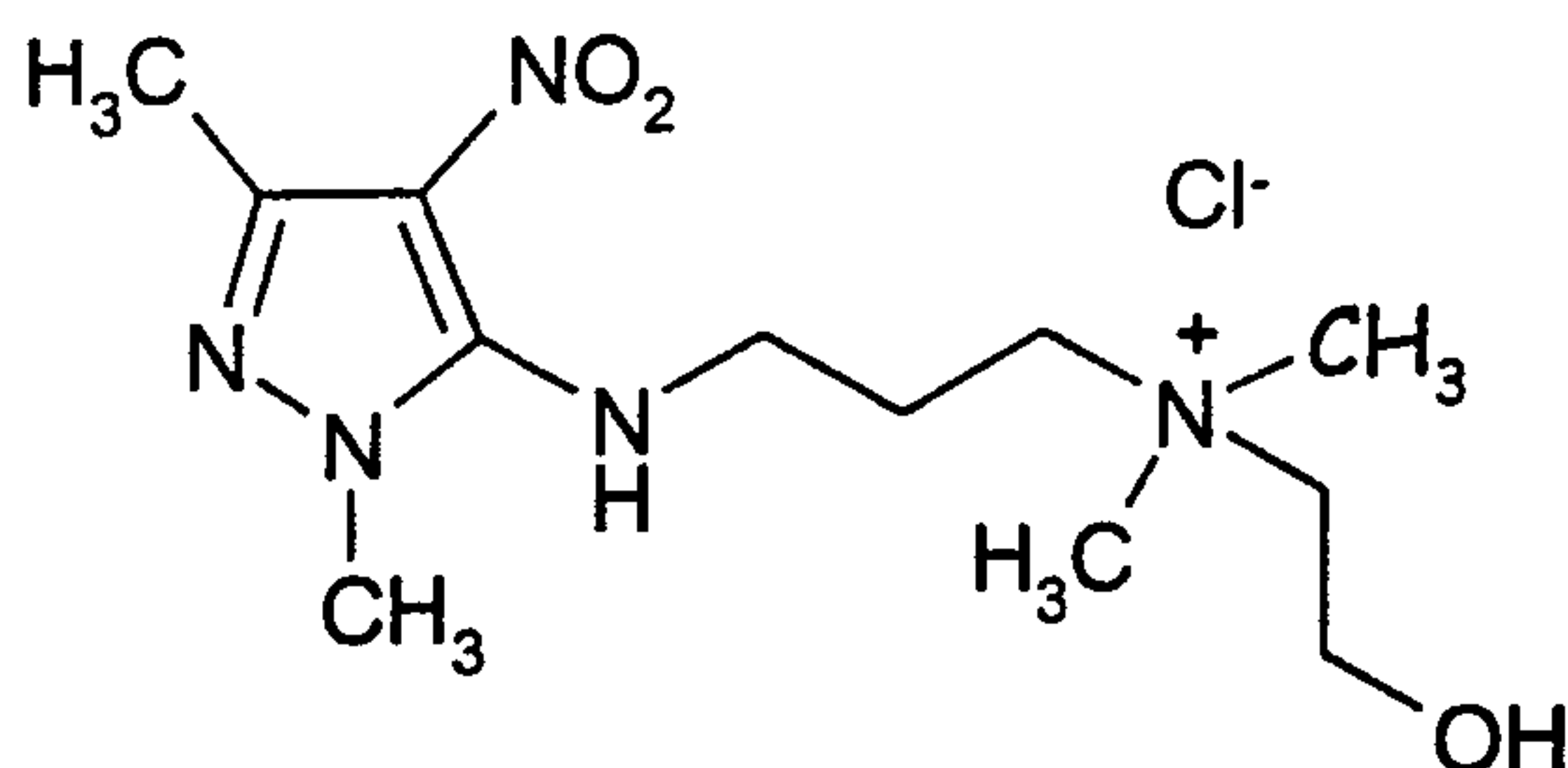
L'analyse RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d_6$  +  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) était la suivante :

5 2,03 (m ; 2H) ; 2,13 (s ; 3H) ; 3,03 (t ; 2H) ; 3,57 (s ; 3H) ; 3,72 (t ; 2H) ; 4,24  
(t ; 2H) ; 4,34 (t ; 2H) ; 7,73 (dd ; 1H) ; 9,33 (s ; 1H).

**EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Synthèse du chlorure de [3-(4-amino-2,5-  
diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-  
ammonium, dichlorhydrate**



a) Préparation du chlorure de [3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-  
propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl ammonium



15

On a introduit, dans un ballon tricol de 10 cc, équipé d'une agitation  
magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 0,5 g de N-(2,5-diméthyl-4-  
nitro-2H-pyrazol-3-yl)-N',N'-diméthyl-propane-1,3-diamine et 2,2 g de  
2-chloroéthanol. On a porté le milieu réactionnel au reflux pendant 2  
20 heures. On a refroidit le milieu à température ambiante et on l'a dilué avec 50 cc  
d'acétate d'éthyle. On a filtré le précipité. On a obtenu 0,55 g de chlorure de

[3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl ammonium sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de 82%.

5 b) Préparation du chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium, dichlorhydrate

On a introduit, dans un réacteur à hydrogénation de 250 cc, 3,22 g de chlorure de [3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl ammonium, 150 cc de méthanol et 0,42 g de palladium sur charbon à 10 5% contenant environ 50% d'eau. On a soumis le réacteur à une pression d'hydrogène de 11,7 bars et on a porté le milieu réactionnel à 60°C. Après 2 heures, la pression d'hydrogène était de 8,3 bars. On a filtré le catalyseur sur célite. On a fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers le filtrat et évaporé le solvant sous vide. On a obtenu 3 g de liquide visqueux qu'on 15 a dilué dans 100 cc d'eau et qu'on a ensuite lyophilisé. On a obtenu 1,54 g de chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium, dichlorhydrate, (contenant 1,3 moles d'eau), sous forme d'un solide avec un rendement de 40%, et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{12} H_{26} N_5 O \cdot Cl, 2 HCl, 1,3 H_2O$ , (PM=388,15 20 g/mole), était la suivante :

|         | % | C     | H    | N     | O    | Cl    |
|---------|---|-------|------|-------|------|-------|
| Calculé |   | 37,09 | 7,88 | 18,03 | 9,48 | 27,43 |
| Trouvé  |   | 37,46 | 7,88 | 17,79 | 9,68 | 26,85 |

### EXEMPLES D'APPLICATION

25

#### EXEMPLES 1 à 8 DE TEINTURE EN MILIEU BASIQUE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :



(\*) Support de teinture commun n° 1 :

|   |  |      |   |
|---|--|------|---|
|   | - Alcool éthylique à 96°                                     | 18   | g |
| 5 | - Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%          | 0,68 | g |
|   | - Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique | 1,1  | g |
|   | - Ammoniaque à 20%   | 10,0 | g |

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

15 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

| EXEMPLE | pH de teinture | Nuance obtenue                           |
|---------|----------------|--|
| 1       | 10 ± 0,2       | Violine cendré léger                     |
| 2       | 10 ± 0,2       | Blond clair cendré doré légèrement irisé |
| 3       | 10 ± 0,2       | Violine cendré                           |
| 4       | 10 ± 0,2       | Blond foncé marron cendré                |
| 5       | 10 ± 0,2       | Châtain clair irisé violacé              |
| 6       | 10 ± 0,2       | Bleu vert rabattu                        |
| 7       | 10 ± 0,2       | Châtain cendré violacé                   |
| 8       | 10 ± 0,2       | Violine                                  |

**EXEMPLES 9 à 12 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE**

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

5

| EXEMPLE   | 9     | 10    | 11    | 12    |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium, 2HCl (composé de formule (I)) | 1,09  | 1,09  | 1,09  | 1,09  |
| 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol (coupleur)  | 0,504 | -     | -     | -     |
| 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, 2HCl (coupleur)  | -     | 0,723 | -     | -     |
| 6-hydroxy indole (coupleur)   | -     | -     | 0,399 | -     |
| 4-hydroxy indole (coupleur)   | -     | -     | -     | 0,399 |
| Support de teinture commun n°2  | (**)  | (**)  | (**)  | (**)  |
| Eau déminéralisée q.s.p.  | 100 g | 100 g | 100 g | 100 g |

(\*\*) Support de teinture commun n° 2 :

|    |   |      |   |
|----|---|------|---|
|    | - Ethanol à 96°   | 18   | g |
| 10 | - Tampon K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1,5 M / 1 M) | 10   | g |
|    | - Métabisulfite de sodium   | 0,68 | g |
|    | - Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique                            | 1,1  | g |

15 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

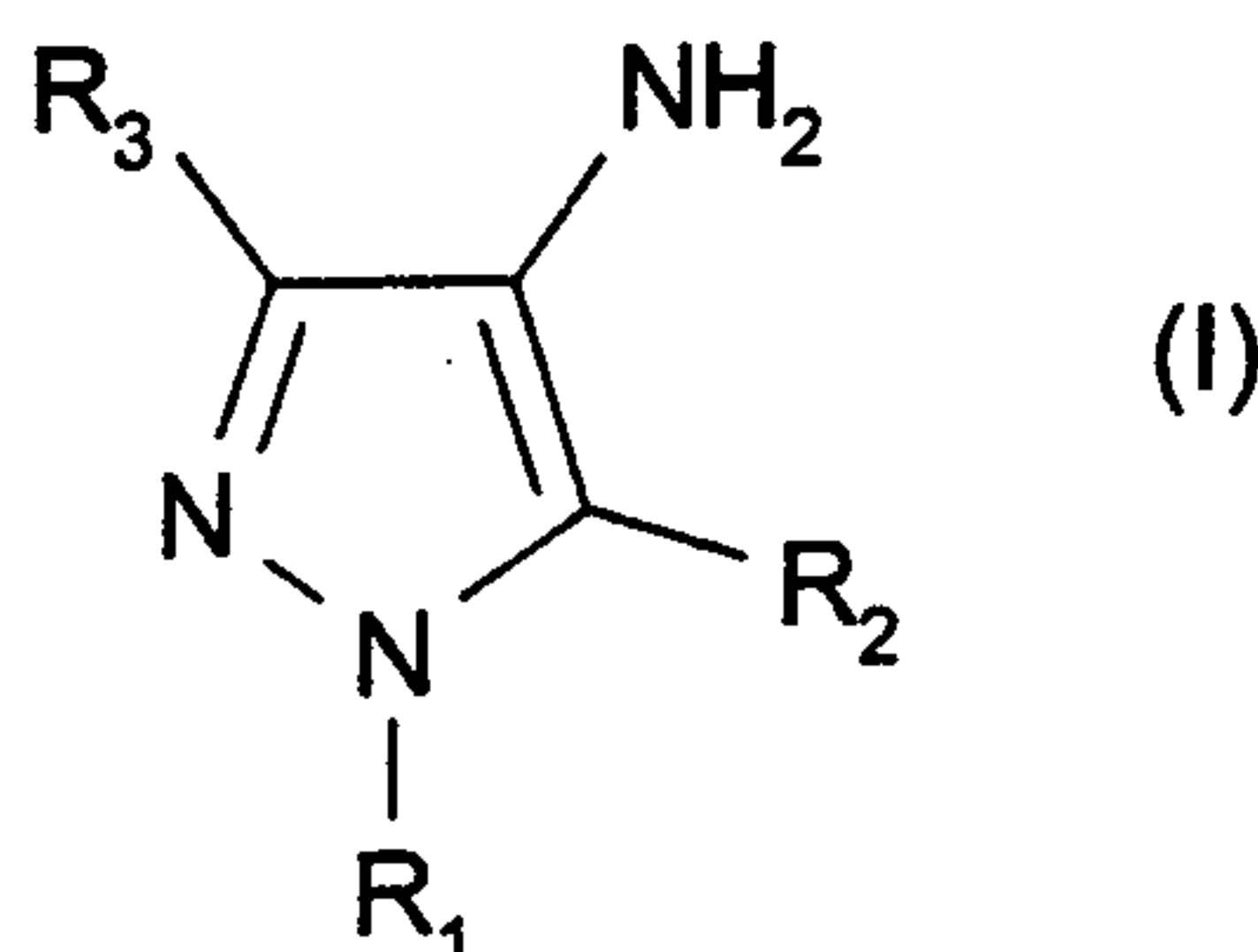
5 Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

| <b>EXEMPLE</b> | <b>pH de teinture</b> | <b>Nuance obtenue</b>          |
|----------------|-----------------------|--------------------------------|
| <b>9</b>       | $5,7 \pm 0,2$         | Violine cendré                 |
| <b>10</b>      | $5,7 \pm 0,2$         | Vert                           |
| <b>11</b>      | $5,7 \pm 0,2$         | Blond clair légèrement violacé |
| <b>12</b>      | $5,7 \pm 0,2$         | Violine rouge léger            |

## REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères :

5

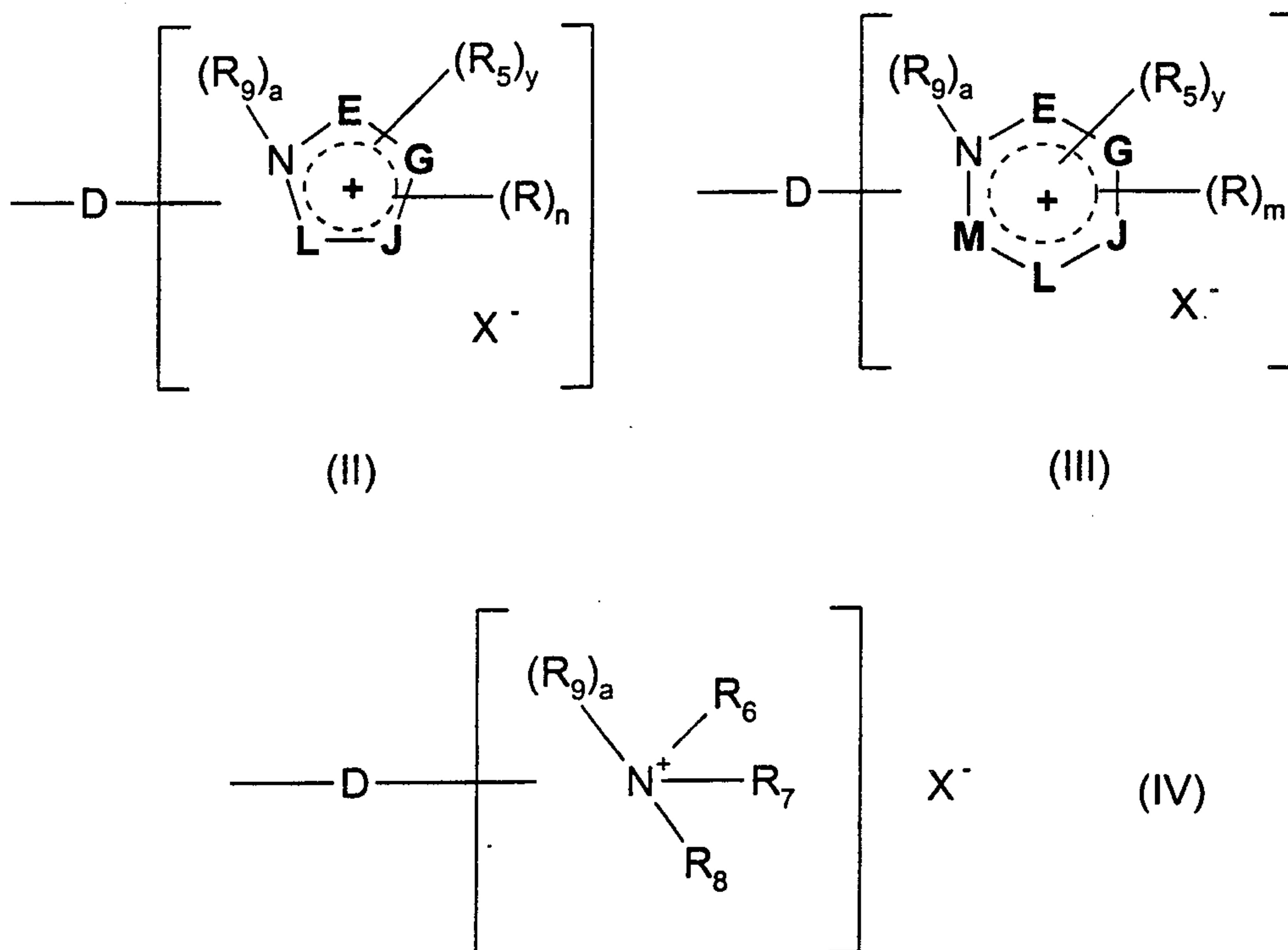


dans laquelle :

- 10 •  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical arylalkyle en  $C_1-C_6$  dans lequel le radical aryle peut notamment être un radical phényle ou un hétérocycle aromatique à cinq ou six chaînons ;
- 15 un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N-Z-aminoalkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )aminoalkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ )aminoalkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical aminosulfonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )aminosulfonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ )aminosulfonylalkyle( $C_1-C_6$ ) ;
- 20
- $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents représentent un groupement  $-NHR_4$  ; un radical hydroxyle ; un atome d'halogène ; un radical nitro, un radical cyano ;
- 25 un radical carboxy ; un radical carboxy alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical carboxy aryle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamyle ; un radical

N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N-arylcarbamyle ; un radical alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryloxy ; un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thioaryle ou l'une des significations données ci-dessus pour R<sub>1</sub> ; étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représente un groupement  
 5 -NHR<sub>4</sub> ou un radical hydroxyle ;

- R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle  
 10 en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thiocarbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle  
 15 en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est substituée par un ou  
 20 deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, ou par un groupement Z ; l'amine du radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> peut également être substituée par deux radicaux formant, conjointement avec  
 25 l'atome d'azote de ladite amine, un cycle saturé ou insaturé à cinq ou six chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre ;
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et  
 30 (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



5 dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un

- radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical amido ; un radical aldéhydo ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thio ; un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R'" dans lesquels R" et R'", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
- 10 • R<sub>5</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical benzyle ; ou un second
- 15 groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; deux des radicaux R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un
- 20
- 25
- 30

radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ;

5

l'un des radicaux R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R<sub>9</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

20

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

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

25

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

- lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

- y ne peut prendre la valeur 1 que :

30

1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R<sub>5</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical  $R_5$  est fixé ;

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

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

5 - lorsque  $a = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical  $R_5$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

10 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque  $a = 0$ , alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_6$  à  $R_8$ ,

15 - lorsque  $a = 1$ , alors deux des radicaux  $R_6$  à  $R_8$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- $X^-$  représente un anion monovalent ou divalent ;

20 étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

25 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des radicaux  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  forment un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine.
5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que  $X^-$  est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfate.
6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :
- le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium ;
  - le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ;
  - 15 - le chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(4-amino-2H-pyrazol-3-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium;
  - le chlorure de [2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
  - 25 - le chlorure de [2-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
  - le chlorure de [2-(4-amino-5-hydroxy-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
  - le chlorure de [2-(4-amino-5-hydroxy-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
  - le chlorure de 3-[2-(4-amino-5-hydroxy-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 3-[2-(4-amino-5-hydroxy-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-

imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium,

5 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères.

7. Composés selon la revendication 6, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

10 - le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium ;

- le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-  
(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ;

- le chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-  
1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium ;

15 - le chlorure de 3-[(4-amino-2H-pyrazol-3-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

20 - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères.

8. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
25 caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates et que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

9. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 8, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.
- 5 10. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- 10 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 15 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composés de formule (I).
- 25 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 30 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou 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  
10 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, l' $\alpha$ -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  
15 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

25

20. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 à 19, et que l'on révèle la couleur à pH  
30 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.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'agent oxydant  
5 est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates et les enzymes .

22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs  
10 compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 à19 et un second compartiment renferme une composition oxydante.