

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 octobre 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/076419 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K 7/13**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01068

(22) Date de dépôt international : 27 mars 2002 (27.03.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/04097 27 mars 2001 (27.03.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, 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, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
KRAVTCHENKO, Sylvain [FR/FR]; 20, rue Tintoret, F-92600 Asnieres (FR). **LAGRANGE, Alain** [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR).

(74) Mandataire : **FEVRIER, Murielle**; L'Oréal/D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION CONTAINING 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-A]-PYRIDINE AND ONE AMINOPHENOL COUPLING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION CONTENANT 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-A]-PYRIDINE ET UN COUPLEUR AMINOPHENOL

(57) Abstract: The invention relates to novel compositions for the oxidation dyeing of keratin fibres comprising at least one 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine as oxidation base and at least one particular aminophenol coupling agent. The invention also relates to a dyeing method and a device using said composition.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine à titre de base d'oxydation et au moins un coupleur aminophénol particulier, un procédé de teinture ainsi qu'un dispositif mettant en oeuvre cette composition.



WO 02/076419 A1

COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION CONTENANT 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-a]PYRIDINE ET UN COUPLER AMINOPHENOL

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation
5 des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine à titre de base d'oxydation et au moins un coupleur particulier, un procédé de teinture ainsi qu'un dispositif de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant
10 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 donner naissance par un processus de
15 condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Ces composés ont pour point commun de posséder un groupement amino et un groupement hydroxyle ou deux groupements amino, ce qui leur confère leur caractère de base d'oxydation.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
20 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 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit
25 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, 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
30 être enfin les moins sélectifs possibles, 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.

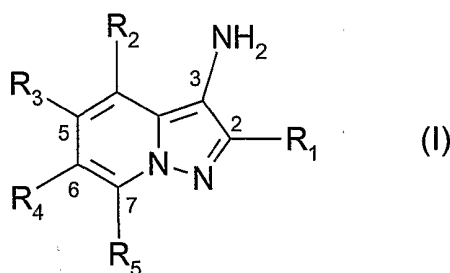
Les pyridines sont déjà connues pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques. Par exemple, les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, proposent d'utiliser
35 la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-

méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, comme bases d'oxydation.

L'invention a pour but de développer de nouvelles compositions tinctoriales contenant une base d'oxydation de la famille des pyridines permettant d'obtenir une nouvelle gamme de couleurs et ne présentant pas les inconvénients des teintures de la technique antérieure. En particulier, l'invention a pour but de développer des compositions qui conduisent à des colorations puissantes dans le domaine des rouges, particulièrement résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements) peu sélectives et présentant une bonne innocuité.

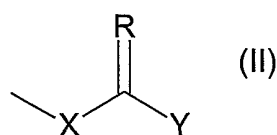
A cet effet, l'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture,

- à titre de base d'oxydation au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I) suivante et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base:



dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical $-NHSO_3H$; un radical hydroxyle ; un radical alkyle ; un radical alkoxy ; un radical alkylthio ; un radical amino ; un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical nitro ; un radical aryle ; un radical acyle en C1-C4 ; un radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical carboxamido ; un radical cyano ; un radical $-CO_2H$, un radical $-SO_3H$; un radical $-PO_3H_2$; un radical $-PO_4H_2$; ou un groupement de formule (II) suivante :



dans laquelle X et R représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène, un groupement NH ou N-alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle, alkoxy, alkylamino, ou dialkylamino, et

- à titre de coupleur au moins un 3-amino-2-halogéno-6-alkylphénol.

5 Dans les composés de formule (I) ci-dessus, le terme alkyle utilisé pour les radicaux alkyle ainsi que pour les groupements comportant une partie alkyle, signifie sauf indication différente, une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 30 atomes de carbone pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène de soufre ou d'azote, pouvant être substituée par un ou plusieurs groupes choisis parmi les
10 atomes d'halogène tel le chlore, le brome, l'iode et le fluor ; les hétérocycles ; les radicaux aryle, hydroxyle, alcoyle, amino, acyle, carboxamido, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_4\text{H}_2$, $-\text{NHSO}_3\text{H}$, sulfonamide, monoalkylamino, trialkylammonium, ou bien encore par un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino auquel ils sont liés, un cycle pouvant
15 être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre.

De même, selon l'invention, le terme alcoxy utilisé pour les radicaux alcoxy ainsi que pour les groupements comportant une partie alcoxy, signifie sauf indication différente, une chaîne O-alkyle, le terme alkyle ayant la signification indiquée ci dessus.

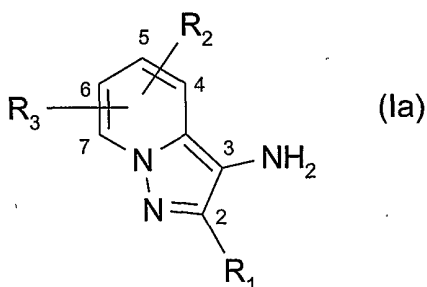
Selon l'invention, on entend par hétérocycle, un cycle aromatique ou non
20 contenant 5, 6 ou 7 sommets, et de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène. Ces hétérocycles peuvent être condensés sur d'autres hétérocycles ou sur un groupement phényle. Ils peuvent être substitués par un atome d'halogène ; un radical alkyle ; un radical alcoxy ; un radical hydroxyle ; un radical amino ; un radical alkylamino ; dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent
25 conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. Ces hétérocycles peuvent, en outre, être quaternisés par un radical alkyle. Les termes alkyle et alcoxy ont les significations indiqués ci-dessus.

Parmi ces hétérocycles, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles :
30 thiadiazole, triazole, isoxazole, oxazole, azaphosphole, thiazole, isothiazole, imidazole, pyrazole, triazine, thiazine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, pyridine, diazépine, oxazépine, benzotriazole, benzoxazole, benzimidazole, benzothiazole, morpholine, pipéridine, pipérazine, azétidine, pyrrolidine, aziridine, 3-(2-hydroxyéthyl)benzothiazol-3-ium, et 1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium.

Sélon l'invention, on entend par aryle, un radical aryle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle, alcoxy, acyle, cyano, carboxamido, -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, hydroxyle, amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, ou dialkyl(C₁-C₄)amino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement dialkyl(C₁-C₄)amino auquel ils sont liés, un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. De préférence, le groupe aryle est un groupe phényle pouvant être substitué comme indiqué ci dessus.

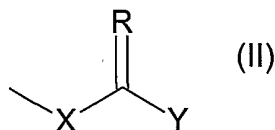
Parmi les groupements de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer les groupement acétamide, diméthylurée, O-méthylcarbamate, méthylcarbonate, N-diméthylcarbamate et les esters.

La composition selon l'invention comprend de préférence les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines répondant à la formule (Ia) suivante, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



dans laquelle :

R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical -NHSO₃H ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle ; un radical alkoxy ; un radical alkylthio ; un radical amino, un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical acyle ; un radical alkoxy-carbonyle ; un radical carboxamido ; ou un groupement de formule (II) suivante



dans laquelle X et R représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'oxygène, un groupement NH ou N(C₁-C₄)alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle, alkoxy, alkylamino, ou dialkylamino.

Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I), utiles à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales de l'invention, on peut notamment citer :

- la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 - la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ;
 - la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 - l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ;
 - 10 - la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ;
 - le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ;
 - le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ;
 - le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ;
 - le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ;
 - 15 - la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
 - la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
 - la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ;
 - la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 - la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ;
 - 20 - la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 - le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ;
 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ;
 - 25 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ;
 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ;
- ainsi que leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

Les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) sont des composés connus, en particulier dans le domaine pharmaceutique, et sont décrites notamment dans le brevet US 5,457,200. Ces composés peuvent être préparés selon des méthodes de synthèse bien connues dans la littérature et telles que décrites par exemple dans le brevet US 5,457,200.

La ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) ci-dessus et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de préférence de 0,0001 à 10

% 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.

Le ou les coupleurs 3-amino-2-halogéno-6-alkylphénols sont de préférence des coupleurs dans lequel le groupe alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone et est non substitué. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le coupleur 3-amino-2-halogéno-6-alkyl(C1-C4) phénol est le 3-amino-2-chloro-6-méthyl-phénol.

Le ou les coupleurs 3-amino-2-halogéno-6-alkylphénols utiles dans le cadre de l'invention sont en général présents dans la composition en quantité comprise entre 0,0001 à 10 % 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. Ce coupleur est connu de la technique et peut être préparé selon des synthèses classiques.

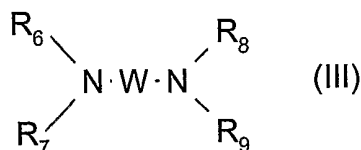
Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C1-C4, tels que l'éthanol et l'isopropanol, les polyols et éthers de polyols 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.

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.

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

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

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



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition selon l'invention peut contenir en plus du ou des 3-amino-2-halogéno-6-alkyl(C1-C4)-phénols, des coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β-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-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1-β-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxy pyridine, le 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β-hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % 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.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir au moins une base d'oxydation additionnelle, et 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 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) utilisées conformément à l'invention.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, 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-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -
hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la
5 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl
paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl
paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -
hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la
N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la
10 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy
paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine la 4 aminophényl
pyrrolidine, la 2-thienyl paraphénylène diamine, le 2- β -hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et
leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout
15 particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl
paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy
paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl
paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)
paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy
20 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

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-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-
aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl)
25 tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-
bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino
phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre
d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le
30 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl
phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino
2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition
avec un acide.

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

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques différents des composés de formule (I) conformes à l'invention, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques différents des composés de formule (I) conformes à l'invention, 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-(β -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 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 et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes 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 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 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-(β -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-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0001 à 10 % 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.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention. (bases d'oxydation et coupleurs) sont 15 notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

20 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, en particulier les colorants azoïques ou méthiniques.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer 25 divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, 30 cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Ces composés peuvent être présents en quantité comprise entre 0,01 et 20 % en poids du poids total de la composition.

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

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

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

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

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 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. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

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 parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents

acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis 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.

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.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme la composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

L'invention a enfin pour objet le produit coloré susceptible d'être obtenu par réaction d'une base de formule (I) telle que définie précédemment et d'un coupleur 3-amino-2-halogéno-6-alkyl phénol tel que défini précédemment. Ce produit coloré peut être utilisé dans des produits cosmétiques par exemple de maquillage.

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

EXEMPLE DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

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

COMPOSITION	1
Chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	0,848 g
3-amino-2-chloro-6-méthyl phénol, monochlorohydraté (coupleur)	0,970 g
Support de teinture	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g

5

(**) Support de teinture commun :

Alcool benzylique	2 g
Polyéthylène glycol 8 OE	3 g
Ethanol	18 g
Alkyl (C ₈ -C ₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active tamponné par du citrate d'ammonium vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par SEPPIC	5 g en l'état
Tampon phosphate (K ₂ HPO ₄ 1.5M / KH ₂ PO ₄ 1M)	10 g
Métabisulfite de sodium	0,205 g
Séquestrant	q.s.

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.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels ou permanentés à 90 % de blancs à raison de 10 g de composition pour 1 g de cheveux. Après 30 minutes, les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

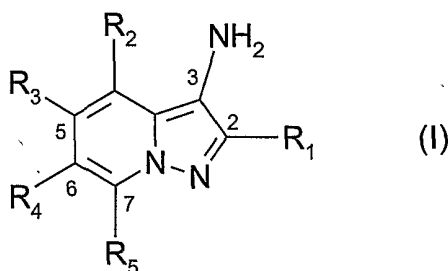
15

On obtient ainsi des mèches à reflet rouge intense.

REVENDECATIONS

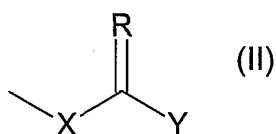
1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture,

- à titre de base d'oxydation au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I) suivante et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base:



dans laquelle :

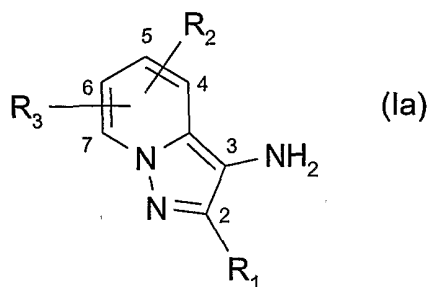
- R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical -NHSO₃H ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle ; un radical alkoxy ; un radical alkylthio ; un radical amino ; un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical nitro ; un radical aryle ; un radical acyle en C1-C4 ; un radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical carboxamido ; un radical cyano ; un radical -CO₂H, un radical -SO₃H ; un radical -PO₃H₂ ; un radical -PO₄H₂; ou un groupement de formule (II) suivante :



- dans laquelle X et R représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène , un groupement NH ou N-alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle, alkoxy, alkylamino, ou dialkylamino, et

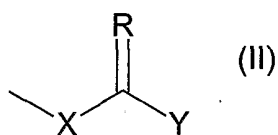
- à titre de couleur au moins un 3-amino-2-halogéno- 6-alkyl phénol.

- 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés de formule (Ia) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical $-NHSO_3H$; un radical hydroxyle ; un radical alkyle ; un radical alkoxy ; un radical alkylthio ; un radical amino, un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical acyle ; un radical alkoxy-carbonyl ; un radical carboxamido ; ou un groupement de formule (II) suivante



dans laquelle X et R représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène, un groupement NH ou $N(C_1-C_4)alkyle$, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle, alkoxy, alkylamino, ou dialkylamino.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) sont choisies parmi :

- la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ;
- la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ;
- la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ;
- le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ;
- le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ;
- la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
- la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
- la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ;

- la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ;
- la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- 5 - le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ;
- 10 et leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

- 15 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

- 20 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle le coupleur est le 3-amino-2-chloro-6-méthyl phénol.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le coupleur est présent en quantité comprise entre 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

- 25 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de plus 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 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) telle que définie à la revendication 1.

- 30 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de plus un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

- 35 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que les coupleurs additionnels sont choisis parmi le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -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-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le
5 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition.

11. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce
10 qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10, et que l'on révèle la couleur en présence d'un agent oxydant.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent oxydant est
15 choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.

13. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment
qui renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10 et un deuxième compartiment qui renferme une composition
contenant un agent oxydant.

20 14. Produit coloré susceptible d'être obtenu par réaction d'une base d'oxydation de formule (I) et d'un coupleur 3-amino-2-halogéno- 6-alkyl phénol à partir de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL 1/FR 02/01068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 926 149 A (OREAL) 30 June 1999 (1999-06-30) claims 1,16,19 ----	1,11,13
A	DE 41 22 748 A (WELLA AG) 14 January 1993 (1993-01-14) claims 1,6 ----	1
A	US 5 457 200 A (FREY GUENTER ET AL) 10 October 1995 (1995-10-10) cited in the application claim 1 ----	1
P,X	WO 01 35917 A (BIRAULT VERONIQUE ;OREAL (FR); LEDUC MADELEINE (FR); TERRANOVA ERI) 25 May 2001 (2001-05-25) claims 1,14,16 -----	1,11,13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2002

Date of mailing of the international search report

08/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 02/01068

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0926149	A	30-06-1999	FR 2771631 A1	04-06-1999
			AT 199554 T	15-03-2001
			DE 69800568 D1	12-04-2001
			DE 69800568 T2	21-06-2001
			EP 0926149 A1	30-06-1999
			ES 2157116 T3	01-08-2001
			JP 3023098 B2	21-08-2000
			JP 11236323 A	31-08-1999
			US 6248137 B1	19-06-2001
			US 2001020310 A1	13-09-2001
DE 4122748	A	14-01-1993	DE 4122748 A1	14-01-1993
			JP 5186319 A	27-07-1993
US 5457200	A	10-10-1995	DE 3942357 A1	27-06-1991
			AT 154643 T	15-07-1997
			DE 59010727 D1	24-07-1997
			EP 0433854 A2	26-06-1991
			ES 2104575 T3	16-10-1997
			JP 2085490 C	23-08-1996
			JP 6220345 A	09-08-1994
			JP 7116373 B	13-12-1995
			US 5234818 A	10-08-1993
WO 0135917	A	25-05-2001	FR 2801308 A1	25-05-2001
			AU 7930800 A	30-05-2001
			WO 0135917 A1	25-05-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No
PC, R 02/01068

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 926 149 A (OREAL) 30 juin 1999 (1999-06-30) revendications 1,16,19 ----	1,11,13
A	DE 41 22 748 A (WELLA AG) 14 janvier 1993 (1993-01-14) revendications 1,6 ----	1
A	US 5 457 200 A (FREY GUENTER ET AL) 10 octobre 1995 (1995-10-10) cité dans la demande revendication 1 ----	1
P,X	WO 01 35917 A (BIRAULT VERONIQUE ;OREAL (FR); LEDUC MADELEINE (FR); TERRANOVA ERI) 25 mai 2001 (2001-05-25) revendications 1,14,16 -----	1,11,13



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/07/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

De l'Office International No

PCT/FR 02/01068

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0926149	A	30-06-1999	FR 2771631 A1	04-06-1999
			AT 199554 T	15-03-2001
			DE 69800568 D1	12-04-2001
			DE 69800568 T2	21-06-2001
			EP 0926149 A1	30-06-1999
			ES 2157116 T3	01-08-2001
			JP 3023098 B2	21-03-2000
			JP 11236323 A	31-08-1999
			US 6248137 B1	19-06-2001
			US 2001020310 A1	13-09-2001
DE 4122748	A	14-01-1993	DE 4122748 A1	14-01-1993
			JP 5186319 A	27-07-1993
US 5457200	A	10-10-1995	DE 3942357 A1	27-06-1991
			AT 154643 T	15-07-1997
			DE 59010727 D1	24-07-1997
			EP 0433854 A2	26-06-1991
			ES 2104575 T3	16-10-1997
			JP 2085490 C	23-08-1996
			JP 6220345 A	09-08-1994
			JP 7116373 B	13-12-1995
			US 5234818 A	10-08-1993
WO 0135917	A	25-05-2001	FR 2801308 A1	25-05-2001
			AU 7930800 A	30-05-2001
			WO 0135917 A1	25-05-2001