OPIC
Office de la propriété intellectuelle du Canada

CIPO
Canadian Intellectual Property Office

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

(21) (A1) **2,243,624**
(22) 1998/08/24
(43) 1999/02/25

(72) VANDENBOSSCHE, Jean Jacques, FR
(72) LAGRANGE, Alain, FR
(71) L'ORÉAL, FR

(51) Int.Cl.^{6} A61K 7/13, A45D 34/00
(30) 1997/08/25 (97 10 618) FR

((54) **COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DERIVES D'INDAZOLES AMINES ET PROCEDE DE TEINTURE**

54) **COMPOSITIONS FOR DYEING KERATIN FIBRES CONTAINING AMINE INDAZOL DERIVATIVES AND DYEING PROCESS**

(57) L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant au moins un dérivé d'indazole amine à titre de coupleur et au moins une base d'oxydation. L'invention a également pour objet l'utilisation de dérivés d'indazole amine à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en association avec au moins une base d'oxydation, ainsi que les procédés de teinture les mettant en oeuvre.

(57) The invention concerns a composition for the oxidation dyeing of keratin fibres containing at least one amine indazol derivative as a coupler and at least one oxidation base. The invention also concerns the use of amine indazol derivatives as coupler for the oxidation dyeing of keratin fibres in association with at least one oxidation base, and the dyeing process using them.

ABREGE

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant au moins un dérivé d'indazole amine à titre de coupleur et au moins une base d'oxydation.

L'invention a également pour objet l'utilisation de dérivés d'indazole amine à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en association avec au moins une base d'oxydation, ainsi que les procédés de teinture les mettant en œuvre.

COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DERIVES D'INDAZOLES AMINES ET PROCEDE DE TEINTURE

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant au moins un dérivé d'indazole amine à titre de coupleur et au moins une base d'oxydation.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, 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 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 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

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

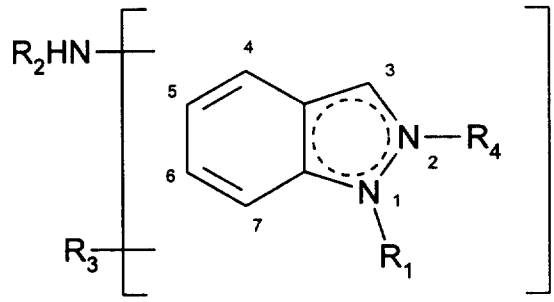
L'utilisation de composés de type indazole est connue dans le domaine de la coloration des cheveux. La demande de brevet DE-A-1 492 166 décrit la polycondensation par oxydation de tels composés. La demande de brevet DE-A-2 623 564 décrit l'association d'hydroxy indazoles avec des tétraamino pyrimidines. Le brevet US 4 013 404 décrit certains amino indazoles ainsi que leur utilisation à titre de précurseurs de colorants d'oxydation.

La demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant des dérivés d'indazole amine particuliers.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

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

- à titre de coupleur, au moins un dérivé d'indazole amine de formule (I), et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide :



(I)

dans laquelle :

- soit R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyle en C_1-C_4, hydroxyalkyle en C_1-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, monoalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, dialkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)carbonyle, alcoxy(C_1-C_4)carbonylalkyle en C_1-C_4, acyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4, cyanoalkyle en C_1-C_4, allyle, alkyl(C_1-C_4)thiocarbonylalkyle en C_1-C_4, et alors R_4 forme une double liaison avec le carbone en position 3 ;

- soit R_4 désigne un radical choisi parmi les radicaux alkyle en C_1-C_4, hydroxyalkyle en C_1-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, monoalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, dialkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)carbonyle, acyle en

C_1-C_4, alkylaryle en C_7-C_9, un radical imidino (-C(NH_2)=NH), et alors R_1 forme une double liaison avec le carbone adjacent à l'atome d'azote lié à R_1 ;

- R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyle en C_1-C_4, hydroxyalkyle en C_1-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, monoalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, dialkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, carboxyalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4, ω-hydroxyalcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4 ;

- R_3 désigne un atome d'hydrogène, un atome de brome, de chlore, de fluor, ou un radical choisi parmi les radicaux alkyle en C_1-C_4, hydroxyalkyle en C_1-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4, monoalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, dialkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, perfluoroalkyle en C_1-C_4, cyanoalkyle en C_1-C_4, carboxyalkyle en C_1-C_4, ou un groupement amino ;

étant entendu que :

- lorsque R_1 représente un atome d'hydrogène, et que R_4 forme une double liaison avec le carbone en position 3, et que R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4, alors R_3 ne peut représenter un groupement amino en position méta par rapport au groupement -NHR_2 ;
- lorsque R_1 et R_2 représentent simultanément un atome d'hydrogène, et que R_4 forme une double liaison avec le carbone en position 3, alors R_3 est différent d'un radical alcoxy en C_1 ;

- et au moins une base d'oxydation.

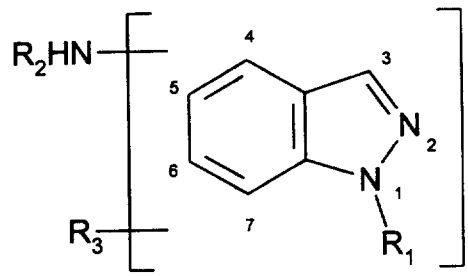
Dans la formule (I) ci-dessus, les groupements alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 peuvent être linéaires ou ramifiés.

Les composés de formule (I) sont des composés connus, dont les modes de préparation sont décrits dans les ouvrages suivants :

- Barton D., Ollis W; D. , "Comprehensive organic chemistry", vol 4, page 400-410, édition Pergamon Press;
- Fusco R., "The chemistry of heterocyclic compounds, Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and condensed rings", 1967, édité par R. H. Wiley N. Y.
- Katritsky A., "Comprehensive heterocyclic chemistry", édition Elsevier.

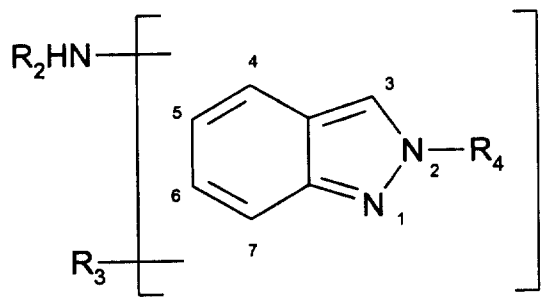
Les colorations obtenues avec la composition de teinture conforme à l'invention, sont de nuances variées, puissantes, peu sélectives et présentent d'excellentes propriétés de résistance à la fois vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (shampooings, déformations permanentes).

Les composés de formule (I) pour lesquels R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical tel que défini précédemment ont une structure conforme à la formule (II) suivante :



(II)

Les composés de formule (I) pour lesquels R_4 désigne un radical tel que défini précédemment ont une structure conforme à la formule (III) suivante :



(III)

Dans les composés de formules (II) et (III), les radicaux R_1, R_2, R_3 et R_4 ont les mêmes significations que celles données pour les composés de formule (I).

Parmi les dérivés d'indazoles amines de formule (I), utilisables à titre de coupleurs dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- le 4-amino 1H-indazole,
- le 5-amino 1H-indazole,
- le 6-amino 1H-indazole,
- le 7-amino 1H-indazole,

- le 4-(2'-amino-éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 5-(2'-amino-éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 4-amino 6-méthyl 1H-indazole,
- le 3-chloro 4-amino 1H-indazole,
- le 4-amino 7-méthyl 1H-indazole,
- le 4-amino 5-méthyl 1H-indazole,
- le 4-(3'-amino-propyl)-amino 1H-indazole,
- le 3-fluoro 5-amino 1H-indazole,
- le 4-méthyl 5-amino 1H-indazole,
- le 3-méthyl 5-amino 1H-indazole,
- le 3-[(2'-N,N-diéthyl)-amino propyl]-amino 5-amino 1H-indazole,
- le 5-(2'-amino éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 5-amino 6-méthyl 1H-indazole,
- le 3-trifluorométhyl 5-amino 1H-indazole,
- l'acide (5-amino 1H-indazol-3-yl) acétique,
- le 3-chloro 5-amino 1H-indazole,
- le 6-amino 7-chloro 1H-indazole,
- le 5-amino 6-chloro 1H-indazole,
- le 6-amino 7-bromo 1H-indazole,
- l'ester éthylique de l'acide (6-amino 3-chloro 1H-indazol-1-yl) acétique,
- le 1-méthoxyméthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 1-allyl 6-amino 1H-indazole,
- le 6-amino 7-chloro 1H-indazole,
- l'acide (1H-indazol-6-yl amino) acétique,

- le 6-N-(2'-hydroxy-éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 6-(N-propyl)-amino 1H-indazole,
- le 1-(N',N'-diéthyl amino)-éthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 5-chloro 6-amino 1H-indazole,
- le 1-(2'-cyano)-éthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 3-(6-amino 1H-indazol-1-yl) thiopropionamide,
- le 6-(N-éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 3-méthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 5-méthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 3-bromo 6-amino 1H-indazole,
- le 3-chloro 6-amino 1H-indazole,
- le 6-amino 7-méthyl 1H-indazole,
- le 4-chloro 6-amino 1H-indazole,
- le 5-méthyl 7-(2'-méthoxy éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 5-méthyl 7-(2'-hydroxy éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 6-méthyl 7-[2'-(2''-hydroxy)-éthoxy éthyl]-amino 1H-indazole,
- le 4-(2'-N,N-dipropyl)-éthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 4-(2'-amino)-éthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 4-cyanométhyl 7-amino 1H-indazole,
- le 2-(2'-N,N-diméthyl)-éthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 3-méthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 4-chloro 7-amino 1H-indazole,
- le 7-[N-(2'-amino)-éthyl]-amino 1H-indazole,
- le 4-chloro 5-méthyl 7-amino 1H-indazole,

- le 5-chloro 7-amino 1H-indazole,
- le 5-méthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 6-méthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 4-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 5-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 1,3-diméthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 1,5-diméthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 3-bromo 7-(N-méthyl)-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 3-chloro 7-(N-méthyl)-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 5-chloro 7-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 7-(N-méthyl)-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 6-chloro 7-amino 1H-indazole,
- le 1-éthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 2-méthyl 3-amino 5-trifluorométhyl 2H-indazole,
- le 2-méthyl 3- (N-méthyl) amino 2H-indazole,
- le 2-méthyl 4-amino 2H-indazole,
- le 2,6-diméthyl 4-amino 2H-indazole,
- le 2-méthyl 5-amino 2H-indazole,
- le 2,3-diméthyl 5-amino 2H-indazole,
- le 2-méthyl 6-amino 2H-indazole,
- le 2-méthyl 7-amino 2H-indazole,
- le 2-éthyl 5-amino 2H-indazole,

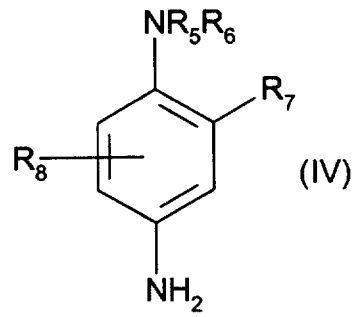
- le 2-éthyl 6-amino 2H-indazole,
- le 2-benzyl 4-amino 2H-indazole,
- le 2-(2'-N,N-diméthyl)-aminoéthyl 6-amino 2H-indazole,
- le 2-(2'-N,N-diéthyl)-aminoéthyl 6-amino 2H-indazole,
- le 2-imidino 5-amino 2H-indazole,
- le 2-imidino 6-amino 2H-indazole,
- le 2-imidino 7-amino 2H-indazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les dérivés d'indazoles amines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide 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.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale selon l'invention n'est pas critique. Cette ou ces bases d'oxydation sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

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



(IV)

dans laquelle :

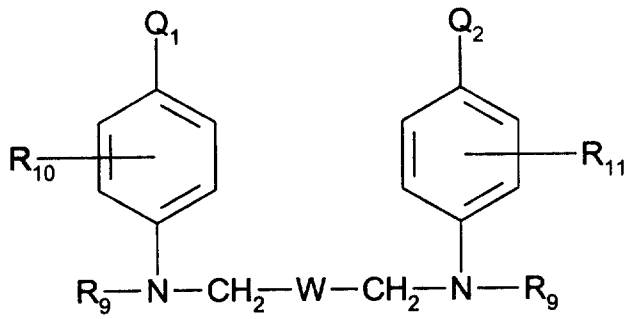
- R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ;
- R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;
- R_7 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 ;
- R_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.

Dans la formule (IV) ci-dessus, et lorsque R_7 est différent d'un atome d'hydrogène, alors R_5 et R_6 représentent de préférence un atome d'hydrogène et R_7 est de préférence identique à R_8, et lorsque R_7 représente un atome d'halogène, alors R_5, R_6 et R_8 représentent de préférence un atome d'hydrogène.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la

2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, le 4-amino 1-(β-méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(V)

dans laquelle :

- Q_1 et Q_2, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{12} dans lequel R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4,
- R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou aminoalkyle en C_1-C_4 dont le reste amino peut être substitué,
- R_{10} et R_{11}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4,

- W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

$-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-$; $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m-$ et

$-(CH_2)_m-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-(CH_2)_m-$;

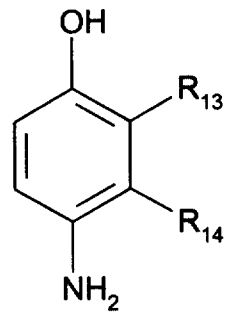
dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-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 bis-phénylalkylènediamines de formule (V) ci-dessus, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol et l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les

composés répondant à la formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(VI)

dans laquelle :

- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4 ;
- R_{14} représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

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

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino

phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, 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 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, leurs sels d'addition 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 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.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à12 % 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 également renfermer un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des dérivés d'indazoles amines de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier ou enrichir en reflets les nuances obtenues.

Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon 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 les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-β-hydroxyéthyloxy benzène, le

2-amino 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Les sels d'addition avec un acide du ou des dérivés d'indazole amine de formule (I), et/ou de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

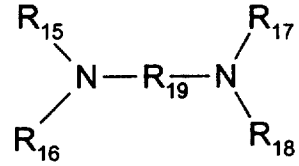
Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols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

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

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 (VII) suivante :



(VII)

dans laquelle R_{19} est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_{15}, R_{16}, R_{17} et R_{18},

identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques 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 conservateurs, des agents opacifiants.

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

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

L'invention a également pour objet l'utilisation des dérivés d'indazoles amines de formule (I) ci-dessus, à titre de coupleur, en association avec au moins une base d'oxydation, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

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

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.

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

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus 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, les peracides et les enzymes. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

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 à plusieurs compartiments ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

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

EXEMPLES 1 A 20 :

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes :

- Coupleur		0,003	mole
- Base		0,003	mole
- Alcool absolu		30	g
- Solution aqueuse de métabisulfite de sodium à 35 %		1,3	g
- Solution aqueuse d'ammoniaque à 20 %	qs	pH 10	
- Eau qsp		100	g

Ces compositions tinctoriales ont été préparées pour les coupleurs conformes à l'invention suivants :

C1 : 2-méthyl 4-amino 2H-indazole, 2 HCl

C2 : 2-méthyl 5-amino 2H-indazole, 2 HCl

C3 : 2-méthyl 6-amino 2H-indazole, 2 HCl

C4 : 2-méthyl 7-amino 2H-indazole, HCl

C5 : 1-méthyl 4-amino 1H-indazole, 2 HCl

C6 : 1-méthyl 5-amino 1H-indazole, HCl, H_2O

C7 : 1-méthyl 6-amino 1H-indazole

C8 : 1-méthyl 7-amino 1H-indazole, HCl, H_2O

C9 : 4-amino 1H-indazole, 2 HCl

C10 : 7-amino 1H-indazole, 2 HCl

Pour chaque coupleur, on a préparé deux compositions tinctoriales avec chacune une base d'oxydation différente : la paraphénylènediamine (PPD) ou le para-aminophénol (PAP).

Au moment de l'emploi, chaque composition tinctoriale a été mélangée avec un poids égal de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, à raison de 28 g pour 3 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampooing standard et séchage, les mèches ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau I ci-dessous :

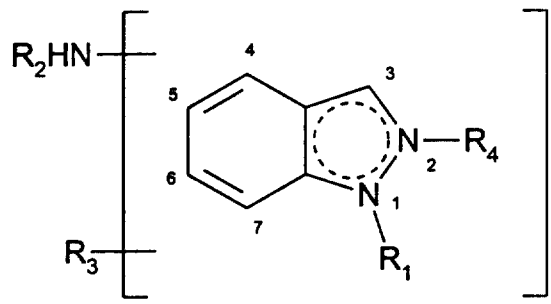
Tableau I

Exemple	Coupleur	Base	Nuance obtenue
1	C1	PPD	Violine
2	C1	PAP	Cuivré rosé
3	C2	PPD	Aubergine à reflet doré
4	C2	PAP	Blond cuivré
5	C3	PPD	Gris foncé à reflet aubergine
6	C3	PAP	Miel
7	C4	PPD	Pourpre bleu brillant
8	C4	PAP	Bois de rose très intense
9	C5	PPD	Châtain violine
10	C5	PAP	Bois de rose doré
11	C6	PPD	Châtaigne
12	C6	PAP	Blond foncé cuivré
13	C7	PPD	Gris cendré à reflet violine
14	C7	PAP	Blond légèrement cuivré
15	C8	PPD	Bleu gris violacé
16	C8	PAP	Blond doré légèrement cuivré
17	C9	PPD	Châtain violine
18	C9	PAP	Bois de rose
19	C10	PPD	Pourpre bleu intense
20	C10	PAP	Noisette

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture:

- à titre de coupleur, au moins un dérivé d'indazole amine de formule (I), et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide:



(I)

dans laquelle:

- soit R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyle en C_1-C_4, hydroxyalkyle en C_1-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, monoalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, dialkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)carbonyle, alcoxy(C_1-C_4)carbonylalkyle en C_1-C_4, acyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4, cyanoalkyle en C_1-C_4, allyle et alkyl(C_1-C_4)thiocarbonylalkyle en C_1-C_4, et alors R_4 forme une double liaison avec le carbone en position 3;

- soit R_4 désigne un radical choisi parmi les radicaux alkyle en C_1-C_4, hydroxyalkyle en C_1-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, monoalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, dialkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)carbonyle, acyle en C_1-C_4, alkylaryle en C_7-C_9, et un radical imidino (-$C(NH_2)$=NH), et alors R_1 forme une double liaison avec le carbone adjacent à l'atome d'azote lié à R_1;

- R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyle en C_1-C_4, hydroxyalkyle en C_1-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, monoalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4,

dialkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, carboxyalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4, et ω-hydroxyalcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4;

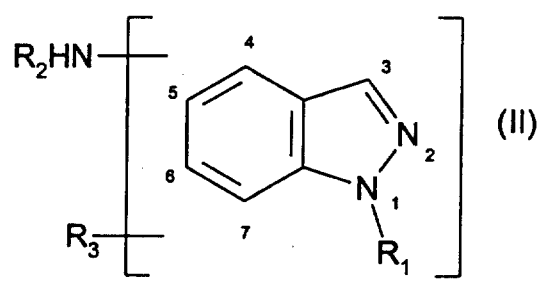
- R_3 désigne un atome d'hydrogène, un atome de brome, de chlore, de fluor, ou un radical choisi parmi les radicaux alkyle en C_1-C_4, hydroxyalkyle en C_1-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4, monoalkyl(C_1-C_4) aminoalkyle en C_1-C_4, dialkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4, perfluoroalkyle en C_1-C_4, cyanoalkyle en C_1-C_4, carboxyalkyle en C_1-C_4, ou un groupement amino;

étant entendu que:

- lorsque R_1 représente un atome d'hydrogène, et que R_4 forme une double liaison avec le carbone en position 3, et que R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4, alors R_3 ne peut représenter un groupement amino en position méta par rapport au groupement $-NHR_2$;
- lorsque R_1 et R_2 représentent simultanément un atome d'hydrogène, et que R_4 forme une double liaison avec le carbone en position 3, alors R_3 est différent d'un radical alcoxy en C_1;
- et au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication 1, pour la teinture de fibres kératiniques humaines qui sont des cheveux.

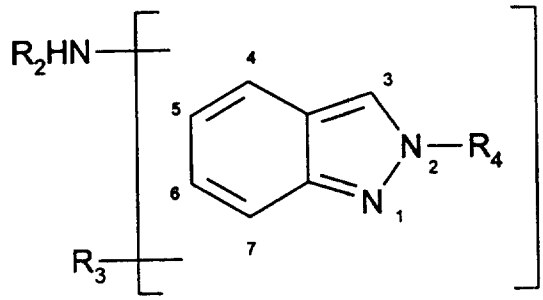
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que lorsque R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical tel que défini à la revendication 1, les composés de formule (I) ont une structure conforme à la formule (II) suivante:



(II)

dans laquelle R_1, R_2 et R_3 ont les mêmes significations que celles données pour les composés de formule (I) à la revendication 1.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que lorsque R_4 désigne un radical tel que défini dans la revendication 1, les composés de formule (I) ont une structure conforme à la formule (III) suivante:



(III)

dans laquelle R_2, R_3 et R_4 ont les mêmes significations que celles données pour les composés de formule (I) à la revendication 1.

5. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les dérivés d'indazoles amines de formule (I) sont choisis parmi:

- le 4-amino 1H-indazole,
- le 5-amino 1H-indazole,
- le 6-amino 1H-indazole,
- le 7-amino 1H-indazole,
- le 4-(2'-amino-éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 5-(2'-amino-éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 4-amino 6-méthyl 1H-indazole,
- le 3-chloro 4-amino 1H-indazole,

- le 4-amino 7-méthyl 1H-indazole,
- le 4-amino 5-méthyl 1H-indazole,
- le 4-(3'-amino-propyl)-amino 1H-indazole,
- le 3-fluoro 5-amino 1H-indazole,
- le 4-méthyl 5-amino 1H-indazole,
- le 3-méthyl 5-amino 1H-indazole,
- le 3-[(2'-N,N-diéthyl)-amino propyl]-amino 5-amino 1H-indazole,
- le 5-(2'-amino éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 5-amino 6-méthyl 1H-indazole,
- le 3-trifluorométhyl 5-amino 1H-indazole,
- l'acide (5-amino 1H-indazol-3-yl) acétique,
- le 3-chloro 5-amino 1H-indazole,
- le 6-amino 7-chloro 1H-indazole,
- le 5-amino 6-chloro 1H-indazole,
- le 6-amino 7-bromo 1H-indazole,
- l'ester éthylique de l'acide (6-amino 3-chloro 1H-indazol-1-yl) acétique,
- le 1-méthoxyméthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 1-allyl 6-amino 1H-indazole,
- le 6-amino 7-chloro 1H-indazole,
- l'acide (1H-indazol-6-yl amino) acétique,
- le 6-N-(2'-hydroxy-éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 6-(N-propyl)-amino 1H-indazole,

- le 1-(N',N'-diéthyl amino)-éthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 5-chloro 6-amino 1H-indazole,
- le 1-(2'-cyano)-éthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 3-(6-amino 1H-indazol-1-yl) thiopropionamide,
- le 6-(N-éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 3-méthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 5-méthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 3-bromo 6-amino 1H-indazole,
- le 3-chloro 6-amino 1H-indazole,
- le 6-amino 7-méthyl 1H-indazole,
- le 4-chloro 6-amino 1H-indazole,
- le 5-méthyl 7-(2'-méthoxy éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 5-méthyl 7-(2'-hydroxy éthyl)-amino 1H-indazole,
- le 6-méthyl 7-[2'-(2"-hydroxy)-éthoxy éthyl]-amino 1H-indazole,
- le 4-(2'-N,N-dipropyl)-éthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 4-(2'-amino)-éthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 4-cyanométhyl 7-amino 1H-indazole,
- le 2-(2'-N,N-diméthyl)-éthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 3-méthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 4-chloro 7-amino 1H-indazole,
- le 7-[N-(2'-amino)-éthyl]-amino 1H-indazole,
- le 4-chloro 5-méthyl 7-amino 1H-indazole,

- le 5-chloro 7-amino 1H-indazole,
- le 5-méthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 6-méthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 4-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 5-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 1,3-diméthyl 6-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 1,5-diméthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 3-bromo 7-(N-méthyl)-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 3-chloro 7-(N-méthyl)-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 5-chloro 7-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 7-(N-méthyl)-amino 1H-indazole,
- le 1-méthyl 6-chloro 7-amino 1H-indazole,
- le 1-éthyl 7-amino 1H-indazole,
- le 2-méthyl 3-amino 5-trifluorométhyl 2H-indazole,
- le 2-méthyl 3- (N-méthyl) amino 2H-indazole,
- le 2-méthyl 4-amino 2H-indazole,
- le 2,6-diméthyl 4-amino 2H-indazole,
- le 2-méthyl 5-amino 2H-indazole,
- le 2,3-diméthyl 5-amino 2H-indazole,
- le 2-méthyl 6-amino 2H-indazole,

- le 2-méthyl 7-amino 2H-indazole,

- le 2-éthyl 5-amino 2H-indazole,

- le 2-éthyl 6-amino 2H-indazole,

- le 2-benzyl 4-amino 2H-indazole,

- le 2-(2'-N,N-diméthyl)-aminoéthyl 6-amino 2H-indazole,

- le 2-(2'-N,N-diéthyl)-aminoéthyl 6-amino 2H-indazole,

- le 2-imidino 5-amino 2H-indazole,

- le 2-imidino 6-amino 2H-indazole,

- le 2-imidino 7-amino 2H-indazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le ou les dérivés d'indazoles amines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les dérivés d'indazoles amines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies dans le groupe constitué par les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-amino-phénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à

8, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis dans le groupe constitué par les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des dérivés d'indazoles amines de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs.

13. Utilisation des dérivés d'indazoles amines de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, à titre de coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en association avec au moins une base d'oxydation.

14. Utilisation des dérivés d'indazoles amines de formule (I) telle que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7 à titre de coulpeurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines qui sont des cheveux, en association avec au moins une base d'oxydation.

15. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12, 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.

16. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines qui sont des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajoutée juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présente dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

17. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi dans le groupe constitué par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que les persels sont choisis parmi les perborates et persulfates.

19. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12 et un second compartiment renferme une composition oxydante.