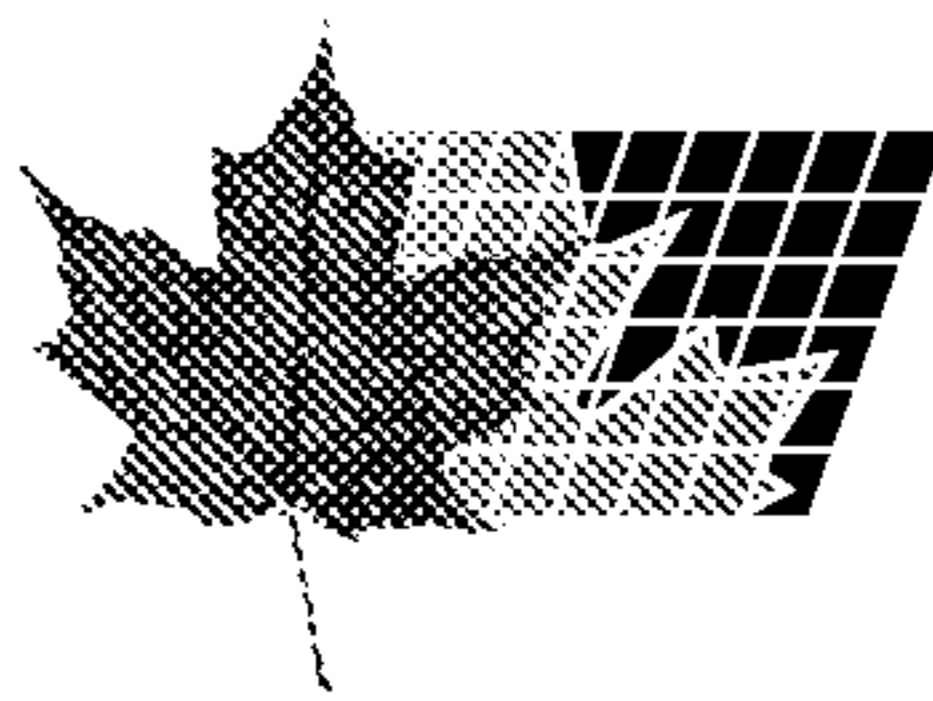




(72) AUDOUSSET, Marie-Pascale, FR

(71) L'OREAL, FR

(51) Int.Cl.⁶ A61K 7/13

(30) 1997/09/01 (97/10855) FR

(54) **OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES
COMPRISING 2-CHLORO 6-METHYL 3-AMINOPHENOL
AND TWO OXIDATION BASES, AND DYEING METHOD**

(54) **COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES
FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT DU 2-CHLORO
6-METHYL 3-AMINOPHENOL ET DEUX BASES
D'OXYDATION, ET PROCEDE DE TEINTURE**

(57) La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de couplure, en association avec au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.

(57) The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratin fibres, in particular human keratin fibres such as hair, comprising 2-chloro 6-methyl 3-aminophenol as coupler, combined with at least two oxidation bases different from each other, and the dyeing method using said dyeing composition with an oxidising agent.



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

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/11229
			(43) Date de publication internationale: 11 mars 1999 (11.03.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01561 (22) Date de dépôt international: 16 juillet 1998 (16.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/10855 1er septembre 1997 (01.09.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): AUDOUSSET, Marie-Pascale [FR/FR]; 1, allée Louis Jouvét, F-92600 Asnières (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES COMPRISING 2-CHLORO 6-METHYL 3-AMINOPHENOL AND TWO OXIDATION BASES, AND DYEING METHOD (54) Titre: COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT DU 2-CHLORO 6-METHYL 3-AMINOPHENOL ET DEUX BASES D'OXYDATION, ET PROCÉDE DE TEINTURE (57) Abstract The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratin fibres, in particular human keratin fibres such as hair, comprising 2-chloro 6-methyl 3-aminophenol as coupler, combined with at least two oxidation bases different from each other, and the dyeing method using said dyeing composition with an oxidising agent. (57) Abrégé La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de coupleur, en association avec au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.			

**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES
KERATINIQUES COMPRENANT DU 2-CHLORO 6-METHYL
3-AMINOPHENOL ET DEUX BASES D'OXYDATION,
ET PROCEDE DE TEINTURE**

5

La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de coupleur, en association avec au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.

10

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 ou encore des composés hétérocycliques tels que des dérivés de pyrimidine, 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.

15

20

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec les bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration convenablement choisis, ces derniers pouvant être notamment parmi des métadiamines aromatiques, des métaaminophénols, des métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

25

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.

30

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
5 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
10 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.

15 Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet allemand DE 3 016 008 des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant à titre de coupleur du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol ou du 2-méthyl 5-chloro 3-aminophénol, en association avec des bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation, telles que par
20 exemple certaines paraphénylènediamines ou du para-aminophénol. De telles compositions ne sont cependant pas entièrement satisfaisantes notamment du point de vue de la tenue des colorations obtenues vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux et en particulier vis à vis des shampoings et des déformations permanentes.

25

Il a également été proposé, dans les demandes de brevet WO 96/15765 et WO 96/15766, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres
kératiniques contenant l'association spécifique du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de coupleur et d'une base d'oxydation particulière comme
30 la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine et/ou la tétraaminopyrimidine et certains para-aminophénols tels que par exemple le 3-méthyl 4-aminophénol, le

2-allyl 4-aminophénol ou bien encore le 2-aminométhyl 4-aminophénol. De telles compositions ne sont cependant pas non plus entièrement satisfaisantes notamment du point de vue de la puissance des colorations obtenues.

- 5 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes et particulièrement résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre.

- 10 Cette découverte est à la base de la présente invention.

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

- du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de coupleur,

- 20 - et au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre ;

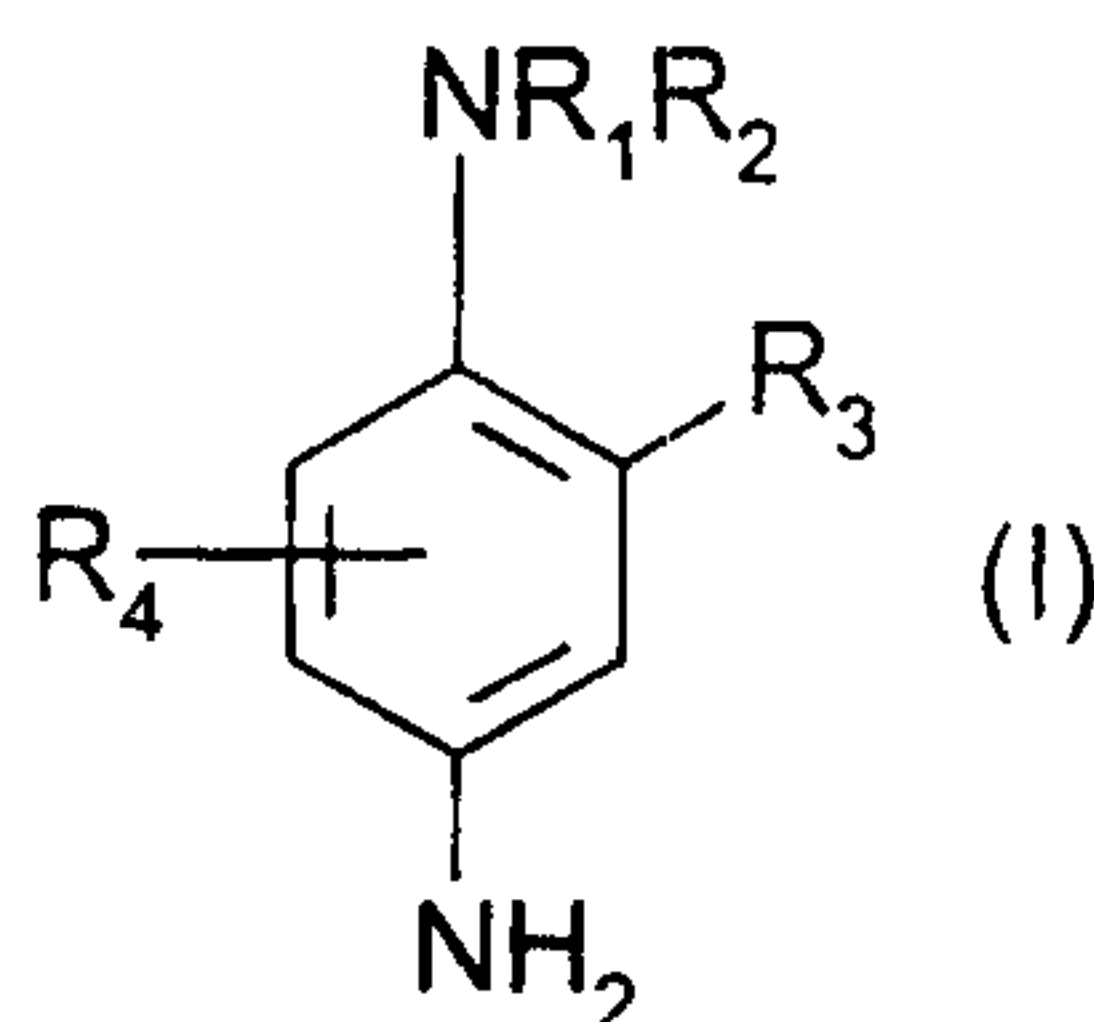
étant entendu que ladite composition ne renferme pas simultanément de la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine.

- 25 La composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations puissantes aux nuances variées, peu sélectives et présentant 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
30 (shampooings, déformations permanentes).

Les bases d'oxydation pouvant être utilisées dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

5

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
 - R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
 - R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
 - R₄ représente un atome d'hydrogène d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.
- 25 Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino,

trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus
5 particulièrement citer 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,
10 la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)
paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl
aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) aniline, la
2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine,
la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl)
15 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 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy
20 paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)amino paraphénylènediamine, et
leurs sels d'addition avec un acide.

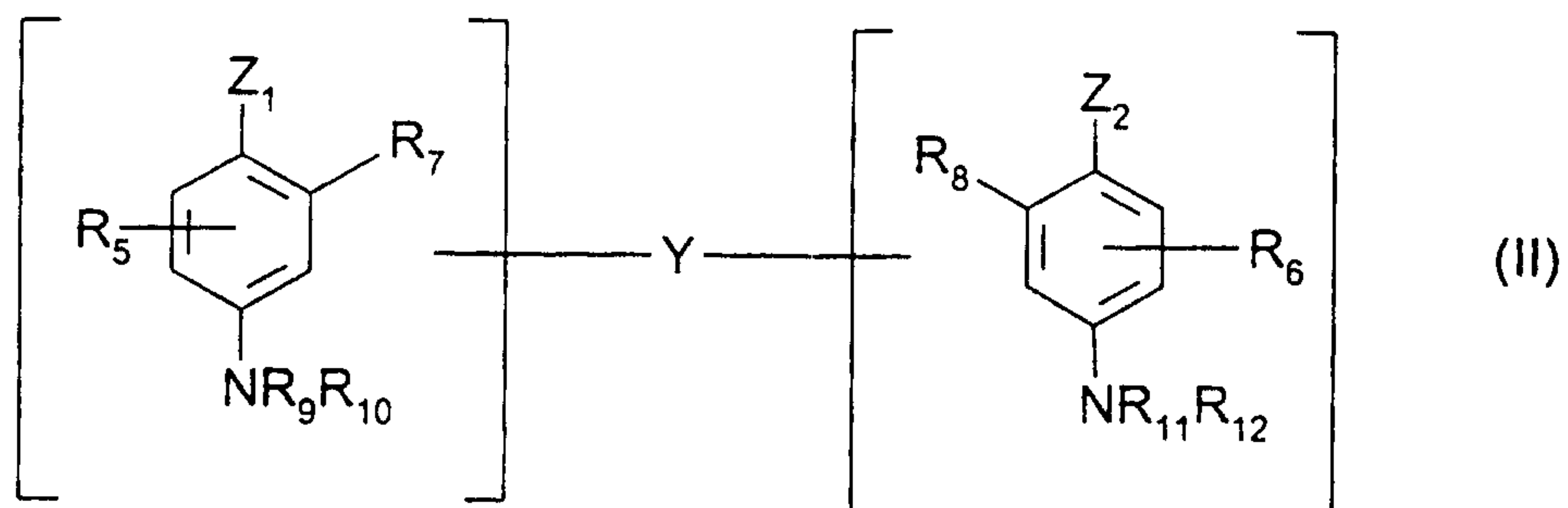
Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout
particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la
25 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine,
la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
paraphénylènediamine, 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
30 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

5

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-\text{NH}_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un bras de liaison Y ;

- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ;

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

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1 - C_4)amino, dialkyl(C_1 - C_4)amino, trialkyl(C_1 - C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1 - C_4)amino, imidazolinium et
10 ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)
15 éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

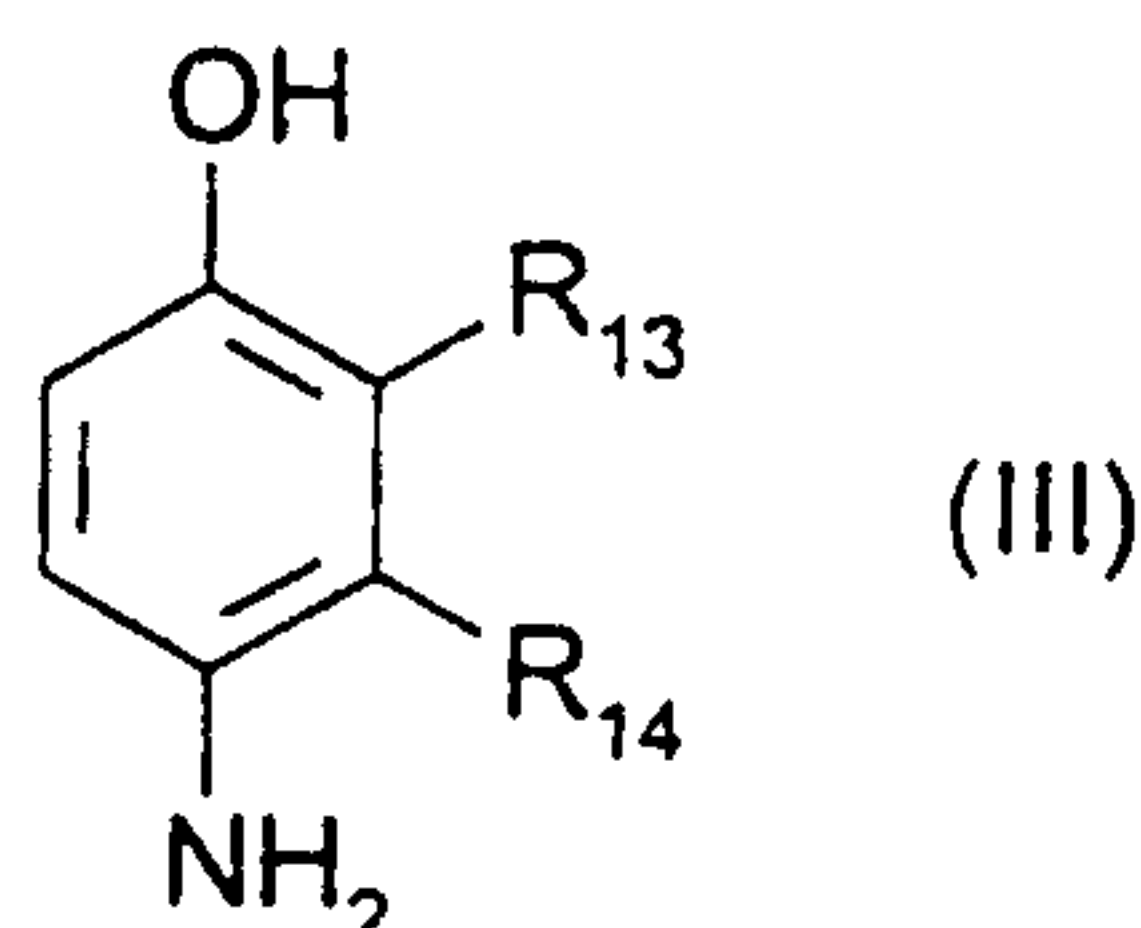
Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

25

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

30

8



dans laquelle :

- R₁₃ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
- R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
 étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₃ ou R₁₄ représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) 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, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés

pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

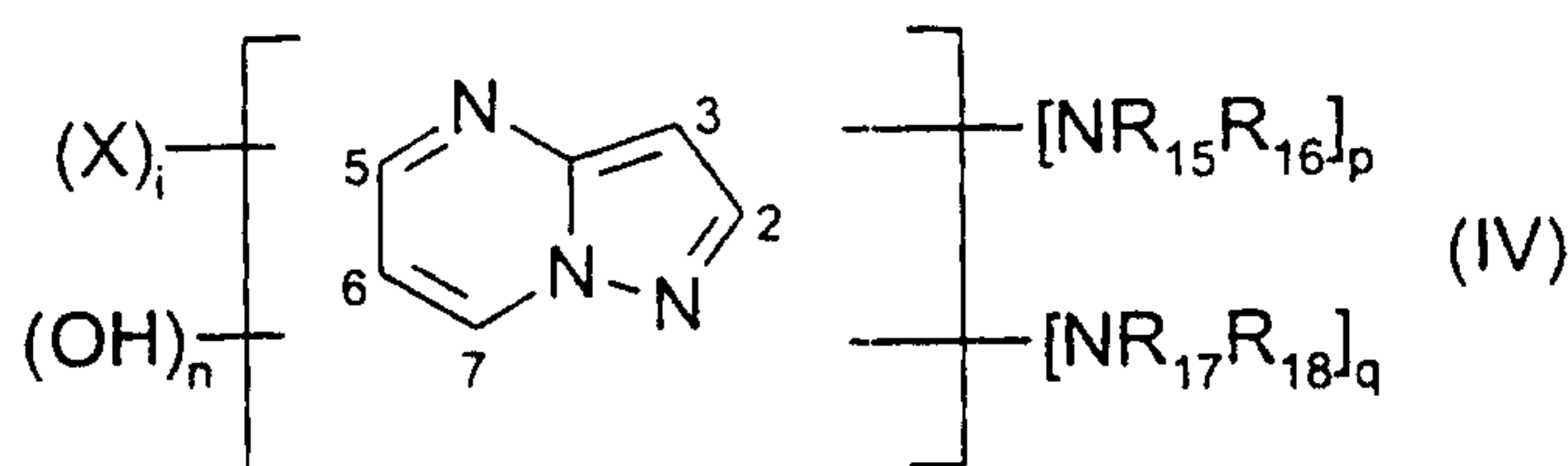
Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés
5 décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 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 91-333 495 ou demandes 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
15 5,6-dimainopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

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
20 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
25 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
30 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.

- 5 Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



10

dans laquelle :

- R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} , identique ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alcoxy alkyle en C_1 - C_4 , un radical aminoalkyle en C_1 - C_4 (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyl), un radical $(C_1$ - C_4)alkylamino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl- ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1 - C_4 ;
- les radicaux X désignent , identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4) alkyl]amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical amino, un radical $(C_1$ - C_4)alkyl- ou di- $[(C_1$ - C_4)alkyl]-

amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;

5 - p vaut 0 ou 1 ;

- q vaut 0 ou 1 ;

- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

10 - la somme $p + q$ est différente de 0 ;

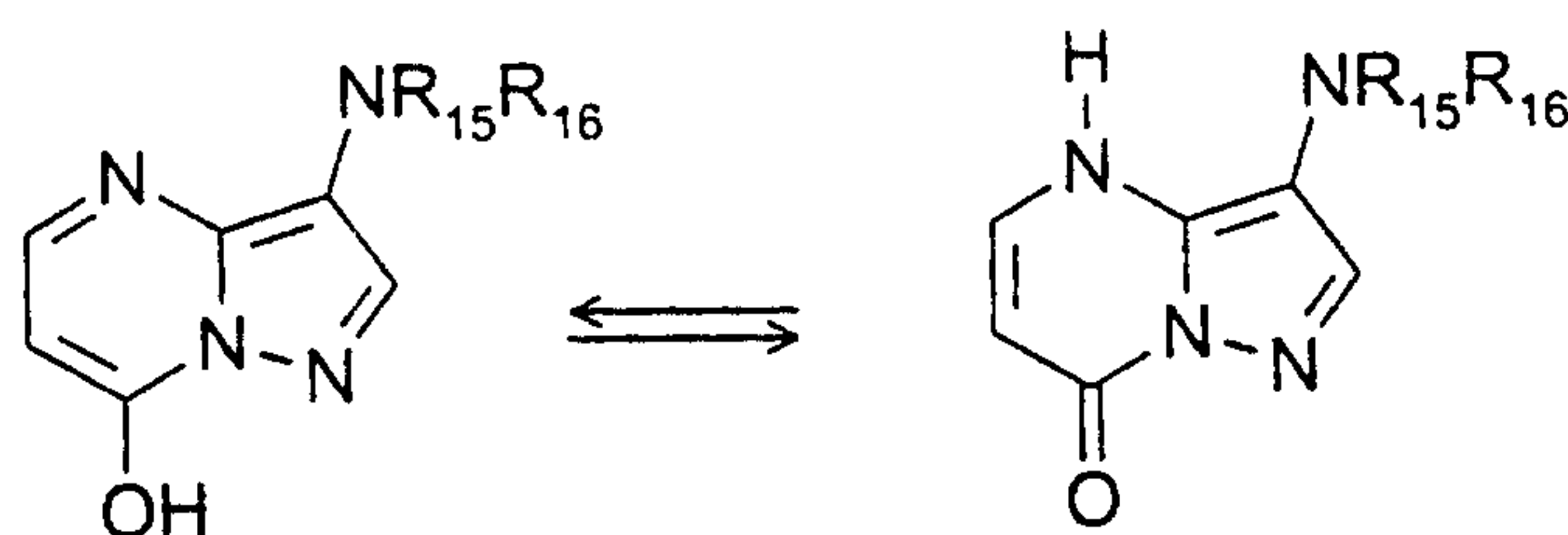
- lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes $NR_{15}R_{16}$ et $NR_{17}R_{18}$ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

- lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe $NR_{15}R_{16}$ (ou $NR_{17}R_{18}$) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

15

Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :

20



Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut notamment citer :

25

- 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
 - 5 - 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 ;
 - 10 - 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 ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

- 15 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- 20 - R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- 25 - US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

30

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.

- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

5

Le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide, représentent de préférence de 0,0001 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.

10

L'ensemble des bases d'oxydation conformes à l'invention représente 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.

15

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent contenir d'autres coupleurs différents du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou des colorants directs notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

20

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 notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

25

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 C₁-C₄, 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,

30

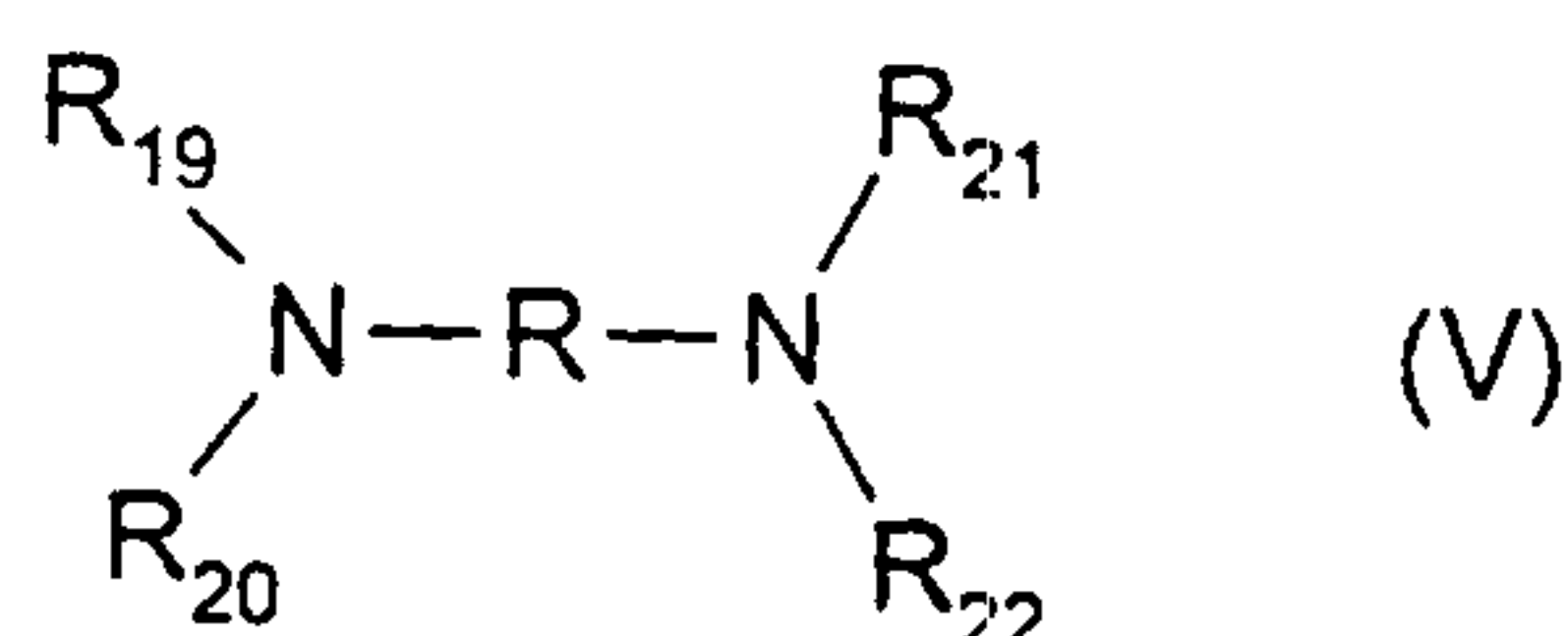
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence
5 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
10 compris entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement 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.

Parmi les agents acidifiants on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux
15 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
20 carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



25 dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₉, R₂₀, R₂₁ et R₂₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

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

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées
15 intrinsèquement à l'association 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
20 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
25 cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à
30 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 oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, 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. 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.

5

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

EXEMPLES

EXEMPLES DE TEINTURE COMPARATIFS 1 ET 2

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2 (*)
2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol (coupleur)	1,182	1,182
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,81	-
Sulfate de tétraaminopyrimidine (base d'oxydation)	0,13	0,13
Dichlorhydrate de 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine (base d'oxydation)	-	1,687
Support de teinture commun	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(*) : exemple ne faisant pas partie de l'invention

- 10 (**) support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de
matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- 15 - Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la
dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la société
AKZO 7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium,
20 à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- Alcool oléique 5,0 g

	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
	- Propylèneglycol	3,5	g
	- Alcool éthylique	7,0	g
	- Dipropylèneglycol	0,5	g
5	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8	g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
	- Parfum, conservateur	q.s.	
10	- Ammoniaque à 20 % de NH_3	10	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une demie quantité en poids d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 10 volumes (3 % en poids).

15

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs et sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20

La couleur de chaque mèche de cheveux teintes avec les compositions 1 et 2 a été évaluée dans le système MUNSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA®.

25 Selon la notation MUNSELL, une couleur est définie par l'expression H V / C dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

Pour chaque composition, la différence entre la couleur de la mèche de cheveux gris naturels la couleur de la mèche de cheveux gris permanentés a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

5

$$\Delta E = 0,4C_0dH + 6dV + 3dC$$

telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

- 10 Dans cette formule, ΔE représente la différence de couleur entre deux mèches, ΔH , ΔV et ΔC représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et C_0 représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.
- 15 La différence de couleur ainsi calculée et exprimée par le ΔE reflète la sélectivité des colorations qui est d'autant plus faible que la valeur du ΔE est basse.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

20

EXEMPLE	Couleur obtenue sur cheveux naturels	Couleur obtenue sur cheveux permanentés	Sélectivité de la coloration			
			ΔH	ΔV	ΔC	ΔE
1	9,4 P 2,1 / 1,6	8,1 P 1,9 / 1,3	1,3	0,2	0,3	2,9
2 (*)	4,2 P 2,6 / 2,5	3,5 P 2,0 / 1,8	0,7	0,6	0,7	6,4

- Ces résultats montrent que la coloration obtenue en mettant en œuvre la composition tinctoriale conforme à l'invention de l'exemple 1, c'est à dire contenant l'association spécifique du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol de la paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine est nettement moins
- 25

sélective que la coloration obtenue en mettant en œuvre la composition de l'exemple 2 ne faisant pas partie de l'invention car contenant l'association du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol, de la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine telle que décrite dans la demande de brevet
 5 WO96/15765.

EXEMPLES 3 à 5 DE TEINTURE

10 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	3	4	5
2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol (coupleur)	0,471	0,471	0,471
Tétrachlorhydrate de N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol (base d'oxydation)	0,259	-	-
Para-aminophénol (base d'oxydation)	-	0,163	-
Dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine (base d'oxydation)	-	-	0,166
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	-	0,162	-
Sulfate de N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine (base d'oxydation)	-	-	0,22
Dichlorhydrate de 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole (base d'oxydation)	0,319	-	-
Support de teinture commun n°2	(***)	(***)	-
Support de teinture commun n°3	-	-	(****)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

(***) support de teinture commun n°2 :

- Ethanol à 96 ° 18 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % 0,68 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g
- 5 - Ammoniaque à 20 % de NH_3 10 g

(****) support de teinture commun n°3 :

- Ethanol à 96 ° 18 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % 0,68 g
- 10 - Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g
- Tampon $\text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$ (1,5M / 1M) 10 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une quantité égale en poids d'une composition oxydante constituée par
15 une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	pH de TEINTURE	NUANCE OBTENUE
3	$10 \pm 0,2$	Violine cendré
4	$10 \pm 0,2$	Rouge acajou
5	$6,8 \pm 0,2$	Cendré violine

REVENDICATIONS

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

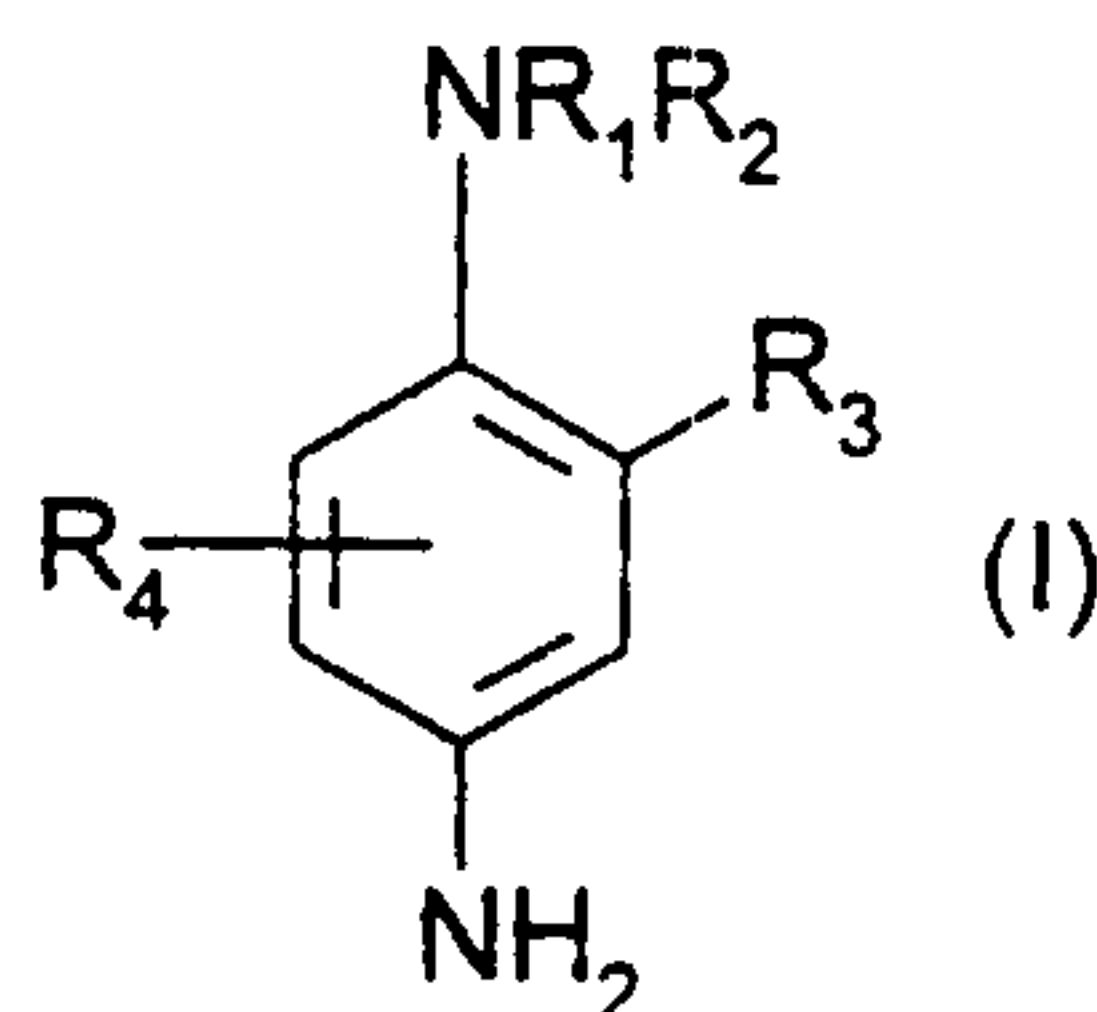
- du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de coupleur,
- et au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre ;

10

étant entendu que ladite composition ne renferme pas simultanément de la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les bases
15 d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

3. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les
20 paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



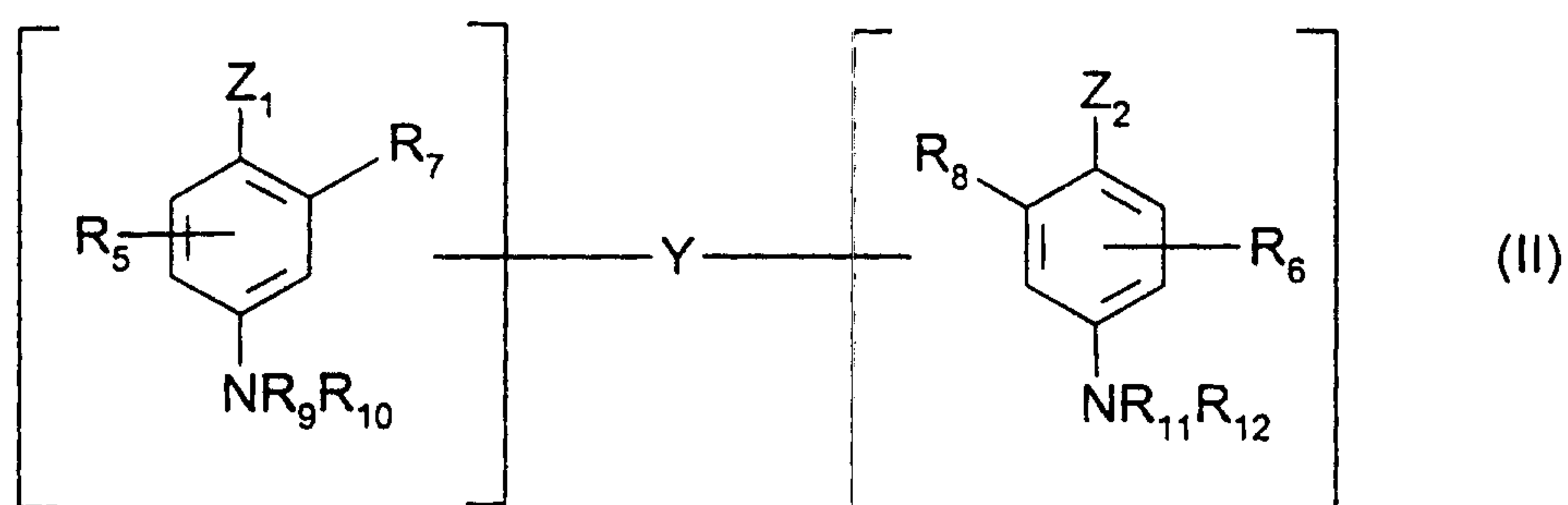
dans laquelle :

25 - R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, alcoxy($\text{C}_1\text{-$

- C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R_2 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 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ;
 - R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ,
 - R_4 représente un atome d'hydrogène d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (I) sont choisies parmi 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-amino N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) aniline, la 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 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)amino paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-\text{NH}_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un bras de liaison Y ;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

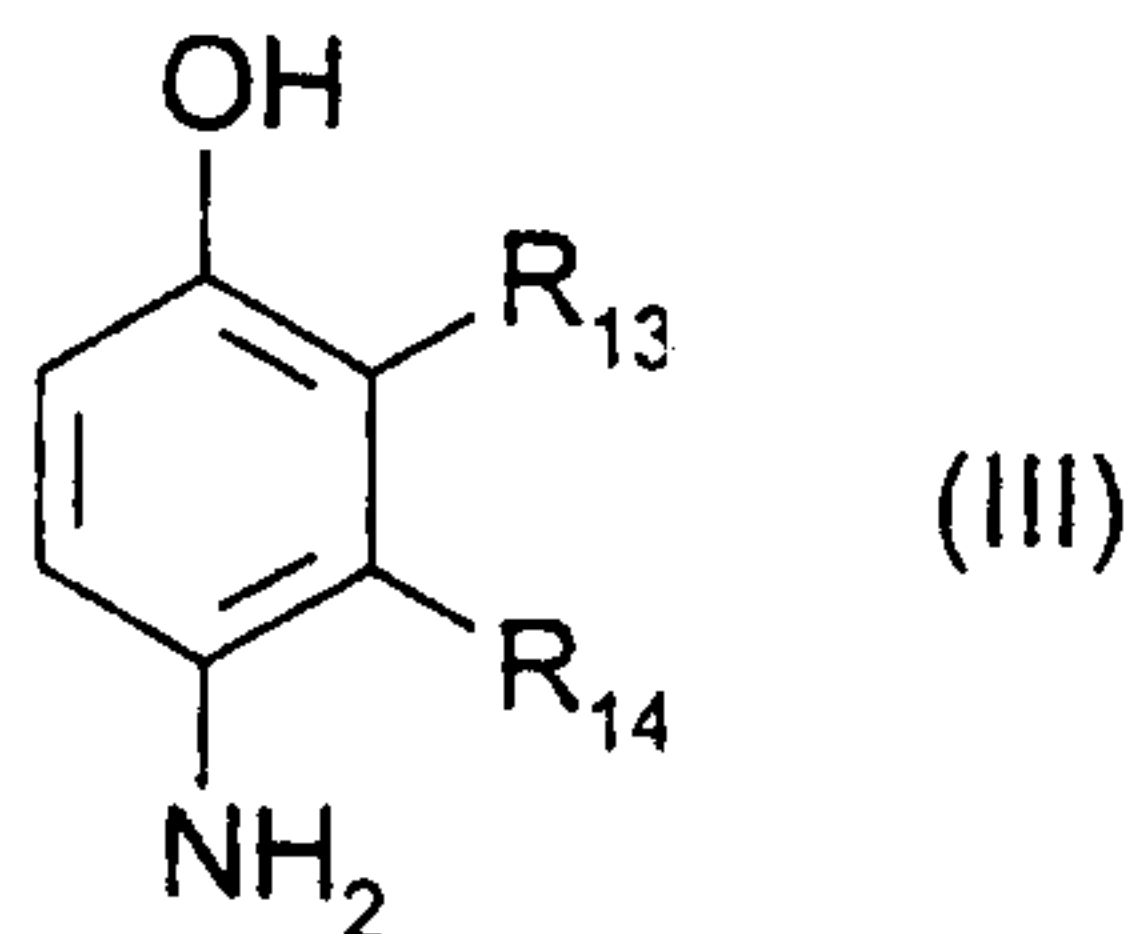
étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (II) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

7. Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

15



dans laquelle :

- R₁₃ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
 - R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
- étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₃ ou R₁₄ représente un atome d'hydrogène.

25

8. Compositions selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représente de 0,0001 à 5% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représente de 0,005 à 3% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'ensemble des bases d'oxydation représente de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que l'ensemble des bases d'oxydation représente de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

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

10 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs
15 mélanges.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente 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.

25 19. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au
30 moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une

composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'agent oxydant
5 présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides.

21. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs
10 compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18 et un second compartiment renferme une composition oxydante.