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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
10 avril 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/028686 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : A61K 7/13

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03315

(22) Date de dépôt international :
27 septembre 2002 (27.09.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/12530 28 septembre 2001 (28.09.2001) FR

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

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

(74) Mandataire : **FEVRIER, Murielle**; L'Oréal - DPI, 6, rue Betrand Sincholle, 92585 CLICHY (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

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

WO 03/028686 A1

(54) **Title:** DYEING COMPOSITION COMPRISING A DIAMINOPYRAZOLE-TYPE OXIDATION BASE AND A PYRAZOLO-AZOLE COUPLING AGENT

(54) **Titre :** COMPOSITION TINCTORIALE COMPRENANT UNE BASE D'OXYDATION DU TYPE DIAMINOPYRAZOLE ET COUPLEUR PYRAZOLO-AZOLE

(57) **Abstract:** The invention relates to a dyeing composition comprising a diaminopyrazole-type oxidation base and a pyrazolo-azole coupling agent. The invention also relates to the use of said composition for the dyeing of keratin fibres and to the dyeing method using said composition.

(57) **Abrégé :** L'invention a pour objet une composition tinctoriale comprenant une base d'oxydation du type diaminopyrazole et une coupleur pyrazolo-azole. L'invention a aussi pour objet l'utilisation de cette composition pour la teinture des fibres kératinique ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

Entrer le TEXTE DU BREVET ci-dessous

COMPOSITION TINCTORIALE COMPRENANT UNE BASE D'OXYDATION DU TYPE DIAMINOPYRAZOLE ET UN COUPLEUR PYRAZOLO-AZOLE.

L'invention a pour objet une composition tinctoriale comprenant une base d'oxydation du type diaminopyrazole et un coupleur pyrazolo-azole. L'invention a aussi pour objet l'utilisation de cette composition pour la teinture des fibres kératiniques ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés hétérocycliques. Ces 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.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avecces 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 tels que la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les frottements.

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

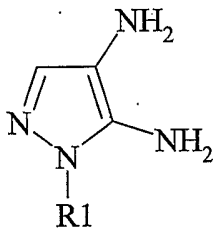
Il est déjà connu des compositions tinctoriales comprenant à titre de base d'oxydation des dérivés diaminopyrazoles. Par exemple, le brevet DE 3843892 décrit des compositions tinctoriales pour la teinture de fibres kératiniques comprenant des dérivés 4,5-diaminopyrazoles pouvant être substitués en position 2 par des radicaux alkyles ou hydroxyalkyles. La demande de brevet EP 692 245 décrit des compositions tinctoriales comprenant des dérivés 4,5-diaminopyrazoles associés à des métaphénylènediamines particulières. La demande de brevet DE 19643059 décrit des compositions tinctoriales associant des dérivés 4,5-diaminopyrazoles avec des coupleurs métaaminophénols et métaphénylènediamine. La demande de brevet DE 19646609 décrit des compositions tinctoriales associant des dérivés 4,5-diaminopyrazoles avec des coupleurs benzoxazines.

Il est de plus connu d'utiliser des composés pyrazolo-azoles comme coupleurs en présence d'une base d'oxydation pour la teinture de fibres kératiniques mais les nuances obtenues ne sont pas suffisamment puissantes, chromatiques et/ou tenaces.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions tinctoriales pour la teinture de fibres kératiniques contenant des dérivés diaminopyrazoles ne présentant pas les inconvénients de celles de la technique antérieure. En particulier, le but de la présente invention est de fournir des compositions tinctoriales contenant des dérivés diaminopyrazoles qui sont peu sélectives et particulièrement résistantes, tout en étant capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées qui par ailleurs évoluent peu lors d'une application différée.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition tinctoriale comprenant, dans un milieu de teinture approprié,

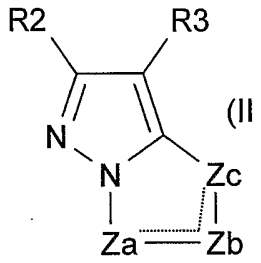
- au moins une base d'oxydation 4,5-diaminopyrazole de formule (I) ou les sels d'addition correspondants



(I)

dans laquelle R1 est un radical alkyle en C_1-C_6 substitué par un ou plusieurs radicaux OR, R étant un radical alkyle en C_1-C_6,

- au moins un coupleur pyrazolo-azole de formule (II) ou les sels d'addition correspondants



(II)

dans laquelle :

- R_2 représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20}, éventuellement substitué par un ou deux radicaux R' ; un radical aryle, tel que phényle, benzyle ou naphtyle, éventuellement substitué par un ou deux radicaux R' ; un radical hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, tel que pyridyle, quinolyle, pyrrolyle, morpholyle, furanyle, tétrahydrofuranyle, pyrazolyle, triazolyle, tétrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, imidazolyle thiophenyle, thiényle, furyle ou thiadiazolyle, éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle ou R' ; un atome d'halogène, tel que brome, chlore ou fluor ; un radical acyle ; un radical sulfonyle, un radical alkylsulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle ; un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamido ; un radical imido ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxy-carbonylamino ; un radical aryloxycarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle ; un radical trifluorométhyle ;

  lorsque R_2 désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R_2 devient XR_2 avec X = O, NH, S) ;

- R' est choisi parmi les radicaux halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle ou acyle ;
- R_3 représente un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène tel que brome, chlore ou fluor ; un groupe acétamido ; un radical alkylacétamido, un radical arylacétamido, un radical alcoxy tel que méthoxy, éthoxy, propyloxy, benzyloxy, méthoxyéthoxy, phénoxyéthoxy, 2-cyanoéthoxy, phénéthyloxy, p-chlorobenzyloxy, méthoxyéthylcarbamoylméthoxy) ; un radical aryloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, alkylsulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle ou alkyle tel que par exemple : phényloxy, 4-méthylphénoxy, 4-méthoxyphénoxy, 4-nitrophénoxy, 4-cyanophénoxy, 4-méthanesulfonamidophénoxy, 4-méthanesulfonylphénoxy, 3-méthylphénoxy, 1-naphtyloxy ; un radical acyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, aryle, alkyle, alcényle ou phénylalcényle tel que par exemple acétoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, 2,4-dichlorobenzoyloxy, éthoxyalkyloxy, pyruviloyloxy, cinnamoyloxy, myristoyloxy ; un radical arylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle ou alkyle tel que par exemple phénylthio, 4-méthylphénylthio, 4-carboxy-phénylthio, 2-éthoxy 5-tert-butylphénylthio, 2-tert-butylphénylthio 2-carboxyphénylthio, 4-méthane-sulfonyl-phénylthio ; un radical alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, alkyl ou dialkylamino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle, aryle ou aralkyle tel que par exemple méthylthio, éthylthio, propylthio, butylthio, 2-cyanoéthylthio, benzylthio, phénéthylthio, 2-(diéthylamino) éthylthio,

éthoxyéthylthio, phénoxyéthylthio ; un radical hétéroarylthio éventuellement substitué par par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle ou alkyle tel que 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolylthio, 2-benzothiazolylthio ; un radical hétéroaryloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle ou alkyle tel que 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolyloxy, 2-benzo-thiazolyloxy ; un radical thiocyano ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyl-oxythio carbonylthio ; un radical benzènesulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un radical alkylamido ; un radical arylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 ou un radical hydroxyalkyle ; un radical carboxyle ; un radical alcoxycarbonyle ;

- Z_a, Z_b, Z_c représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote, un atome de carbone portant un radical R_4 ou R_5 qui indépendamment ont les mêmes significations que celles indiquées pour le radical R_2 ; R_4 et R_5 peuvent également former ensemble un cycle aromatique substitué ou non tel que phényle ou phényl substitué, sous réserve que l'un au moins des radicaux Z_a, Z_b et Z_c est différent d'un atome de carbone.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition de la présente invention pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

L'invention a aussi pour objet un dispositif et un procédé de teinture mettant en œuvre la composition de l'invention.

La composition de la présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration de fibres kératiniques dorées, chromatiques, très puissante, peu sélective et tenace.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par alkyle, des radicaux linéaires ou ramifiés, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, butyle, etc.

Selon un mode de réalisation particulier, la base d'oxydation 4,5-diaminopyrazole de formule (I) est telle que R1 représente un radical alkyle en C_1-C_4, de préférence en C2-C4 substitué par un radical OR, R étant un radical alkyle en C_1-C_4, de préférence en C1-C2.

De préférence, la base d'oxydation de formule (I) est le 4,5-diamino-1-(2'-méthoxyéthyl)-pyrazole.

Selon un mode de réalisation particulier, le coupleur pyrazolo-azole de formule (II) de la présente invention est tel que tel que R2 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; un alkyle en C_1-C_4 ; un radical phényle éventuellement substitué par un alkyle en C1-C4, un atome d'halogène ou un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un radical aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alkylamino en C_1-C_4 ; un radical dialkylamino en C_1-C_4 ; un radical alcoxy, un radical aryloxy ; un radical carboxyle ; un radical alcoxycarbonyle en C_1-C_4 ; un radical phényloxycarbonyle ; un radical arylalkyle ; un radical alkylthio ; un radical arylthio ; un radical alkylsulfonyle ; un radical cyano, un radical hétérocyclique.

A titre d'exemple, R2 représente un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, ter-butyle, phényle, toluyle, 4-chlorophényle, 4-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, benzyle, trifluorométhyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, méthoxy, éthoxy, phénoxy, méthylamino, éthylamino, diméthylamino, carboxyle, méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, méthylthio, éthylthio, phénylthio ; méthanesulfonyle ou cyano ; un hétérocycle pyridyle, furyle ou thiènyle. Selon un mode particulièrement préféré, R2 représente un atome d'hydrogène ou de chlore; un radical méthyle, éthyle, phényle, toluyle, 4-chlorophényle, 4-méthoxyphényle, benzyle, trifluorométhyle, méthoxy, éthoxy, carboxyle, méthylamino, diméthylamino, cyano.

Selon un mode de réalisation, R3 représente un atome d'hydrogène ; un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un radical phénoxy ; un radical phénoxy substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical carboxyle ; un radical trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; un radical benzyloxy ; un radical alkylthio en C_1-C_4 ; un radical phénylthio ; un radical phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle ou un trifluorométhyle ; un radical alkylamido en C_1-C_4 ; un radical phénylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$, un atome d'halogène.

A titre d'exemple, R3 représente un atome hydrogène, de chlore ou de brome ; un radical méthoxy, éthoxy, phényloxy, 4-méthylphényloxy, acyloxy, benzyloxy, méthylthio, éthylthio, phénylthio, 4-méthylphénylthio, 2-tertio-butylphénylthio, acétamido, phénylacétamido, diméthylamino, diéthylamino, éthyl-méthylamino, (β-hydroxyéthyl)-méthylamino. De façon préférée, R3 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un radical éthoxy, phénoxy, benzyloxy, acyloxy, acétamido, diméthylamino.

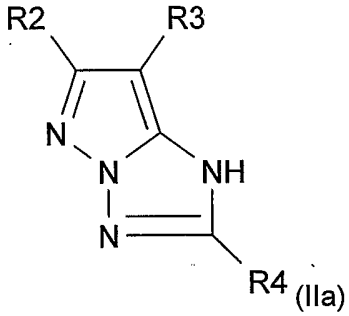
Selon un mode de réalisation, R4 et R5, chacun séparément représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_4; un radical trifluorométhyle ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un ou deux radicaux choisis parmi un halogène, un radical alkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4, hydroxy, carboxyle, nitro, alkylthio en C_1-C_4, méthylènedioxy, amino, trifluorométhyle ou alkylamino en C_1-C_4; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un radical méthyle, isopropyle ou méthoxy ; un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alkylaminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy en C1-C4 ; un radical phénoxy ; un radical alkylthio ; un radical phénylthio ; un radical méthanesulfonyle ; ou R4 et R5 forment ensemble un radical phényle, phényle substitué par un halogène, un radical sulfonyle, alcoxy en C_1-C_4, alkyle en C_1-C_4, nitro, cyano, amino, alkylamino ou trifluorométhyle.

A titre d'exemple, R4 et R5 représentent chacun séparément un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, ter-butyle, phényle, toluyle, 2-, 3- ou 4-chlorophényle, 3- ou 4-hydroxyphényle, 3- ou 4-aminophényle, 3- ou 4-méthoxyphényle, 4-trifluorométhylphényle, benzyle, trifluorométhyle, hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxyisopropyle, aminométhyle, aminoéthyle, méthoxy, éthoxy, méthylthio ou éthylthio ; ou R4 et R5 forment ensemble un radical phényle, toluyle,

sulfonylphényle ou chlorophényle. De façon préférée, R4 et R5 chacun séparément représentent un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, phényle, 4-chlorophényle, 4-méthoxyphényle, 4-aminophényle, méthoxy, éthoxy, méthylthio ou éthylthio ; ou R4 et R5 forment ensemble un radical phényle.

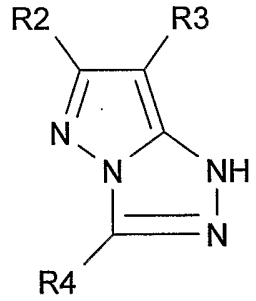
Selon la présente invention, les composés de formule (II) sont choisis parmi les composés suivants :

(i) les pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazoles de formule (IIa):



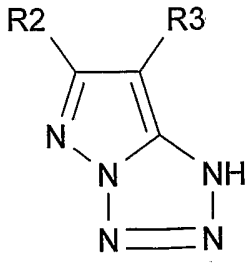
(IIa)

(ii) les pyrazolo [3,2-c] 1,2,4-triazoles de formule (IIb):



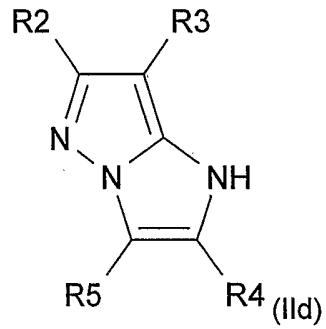
(IIb)

(iii) les pyrazolo tétrazoles de formule (IIc):



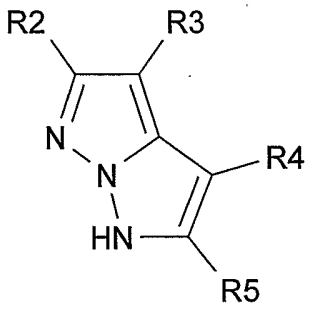
(IIc)

(iv) les pyrazolo-[1, 5-a]-imidazoles de formule : (IId)



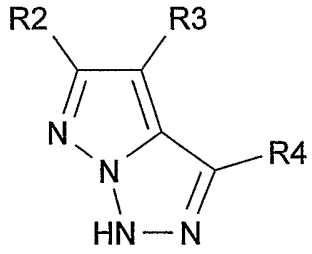
(IId)

(v) les pyrazolo-[5, 1-e]-pyrazoles de formule (IIe) :



(IIe)

(vi) les pyrazolo-[5, 1-e]-1,2,3-triazoles de formule (IIf) :



(IIf)

dans lesquelles R2, R3, R4 et R5 sont tels que définis précédemment.

Les composés de formule (IIa) ou (IIb) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthylthio, amino, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore ;
- R4 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, β-aminoéthyle, β-hydroxyéthyle, phényle, méthylthio ou éthoxy.

Les composés de formule (IIc) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano,
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore.

Les composés de formule (IId) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, amino, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano,
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore ;
- R4 et R5 désignent respectivement hydrogène et hydrogène, hydrogène et méthyle, méthyle et hydrogène, hydrogène et amino, hydrogène et phényle ; ou forment ensemble un phényle.

Les composés de formule (IIe) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano,
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore,
- R4 et R5 désignent respectivement hydrogène et méthyle, méthyle et hydrogène, méthyle et méthyle, hydrogène et phényle.

Les composés de formule (IIf) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano,
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore ;
- R4 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Les composés de formule (II) sont de préférence choisis parmi :

- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
- le 6-méthyl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,

- le 6-carboxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-isopropopyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-bromo -2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-méthylsulfinyl-6-phényl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,

- le 3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3,6-diméthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-(2'-aminoéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-(2'hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-(2'-aminoéthyl)-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-(2'-aminoéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-trifluorométhyl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-trifluorométhyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-(2'amino-éthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,

- le 6-carboxy-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-3,6-diméthylpyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-méthoxycarbonyl-3,6-diméthylpyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-méthyl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-phényl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-carboxy pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 7-chloro-6-méthyl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2-phényl - pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2,6-diméthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-méthyl-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-phényl-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2,6-diphényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-phényl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-carboxy- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-éthoxy- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthoxy-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthoxy-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-trifluorométhyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino-2-phényl - pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,

- le 6-éthylthio- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthylthio-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthylthio-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 7-chloro -6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 7-chloro -6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 8-amino-4-méthyl-pyrazolo [5,1-e]- pyrazole,
- le 8-amino-5-chloro-4-méthyl-pyrazolo [5,1-e]- pyrazole,
- le 5-méthylpyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,
- le 5-méthyl-6-chloro- pyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,
- le 5-phénylpyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles classiquement utilisées en teinture d'oxydation autres que celles décrites précédemment. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques autres que celles décrites précédemment et leurs sels d'addition.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 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-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylène-

diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2-β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, le 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylène-diamine, 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-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy

pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-

(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

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

La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition selon l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques autres que les coupleurs pyrazolo-azole décrits précédemments. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques autres que ceux cités précédemment et leur sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(ß-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino

phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(ß-hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-amino 4-(ß-hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1-ß-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(ß-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(ß-hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1-C_4, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants sont, de préférence, 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.

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, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

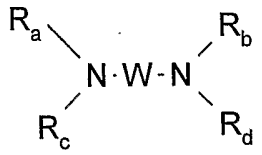
Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

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

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

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

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



(III)

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_a, R_b, R_c et R_d, 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 selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Selon le procédé de teinture de la présente invention, on applique sur les fibres la composition selon la présente invention, et on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être mélangé à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple 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 oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les

oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment pour la composition de l'invention.

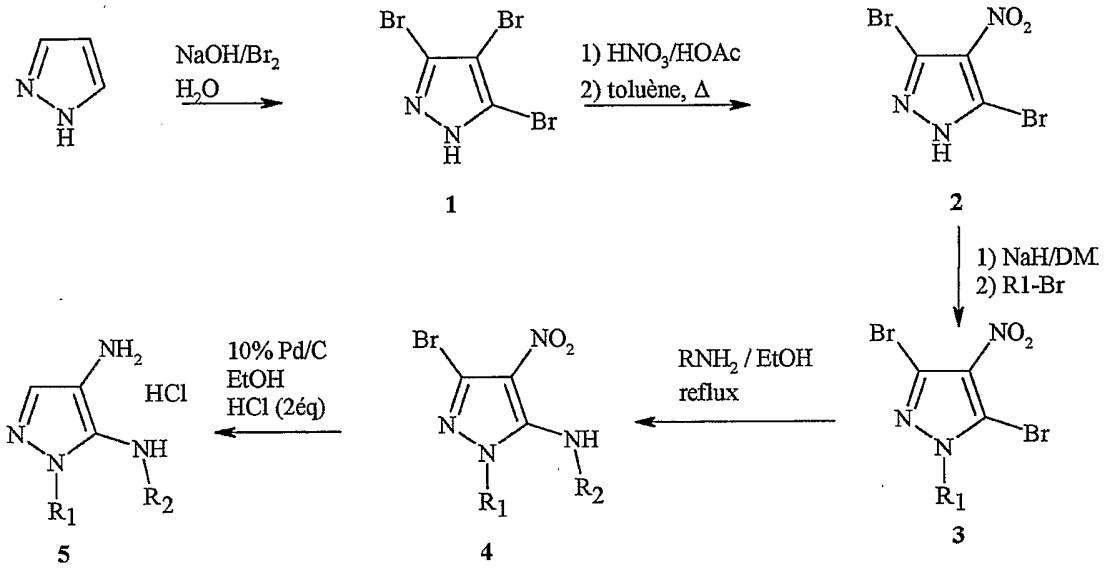
Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie entre 3 et 12 environ, et préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen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

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

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

Les composés utiles dans la composition de la présente invention sont des composés connus qui peuvent être obtenus à partir des procédés de préparation généraux connus de l'homme du métier. Par exemple, l'approche synthétique montrée ci-dessous est décrite dans la littérature jusqu'à l'intermédiaire (2) (J. H. P. Juffermanns, C. L ; Habraken ; J. Org. Chem., 1986, 51, 4656 ; Klebe et al. ; Synthesis, 1973, 294 ; R. Hüttel, F. Büchele ; Chem. Ber. ; 1955, 88, 1586.). Dans le cas présent, le passage du composé 3 au composé 2 s'effectue au moyen d'un mélange NH_3/EtOH.

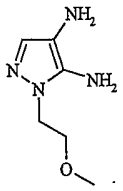
L'alkylation et l'amination pour arriver aux composés de formule (I) selon l'invention sont mentionnées dans le document DE 42 34 885.



Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Exemple 1. Synthèse du 4,5-Diamino-1-(2'-méthoxyéthyl)-pyrazole dichlorhydrate



Un mélange de 5-benzylamino-3-bromo-1-(2'-méthoxyéthyl)-4-nitropyrazole (4 g, 2,8 mmoles) dans l'éthanol (500 ml) contenant un catalyseur de 10%Pd/C (Johnson-Mattey Type 487, poids sec 0,5 g) et 36% d'acide chlorhydrique (0.57 g, 5,6 mmoles) est hydrogéné dans un Parr Autoclave (1 l) à 1 MPa pendant 1h. Le catalyseur est ensuite enlevé par filtration, lavé à l'éthanol et le filtrat évaporé sous pression réduite. On obtient ainsi un solide orange brut (2,8 g) qui a été trituré dans l'AcOEt (20 ml) pendant 1 h. Le solide est ensuite filtré et lavé avec de l'AcOEt à froid (20 ml) puis séché sous vide afin de donner la 4,5-Diamino-1-(2'-méthoxyéthyl)-pyrazole sous forme de solide beige (0,7 g, 27%).

HPLC (pureté) : 99,5%

P.F. : 168,1-173,0°C

RMN : ^1H (400 MHz, d^6-DMSO) : 7,34 (1 H, s, NH_{arom}), 5,18 (1 H, s_{large}, NH), 4,09 (2 H, t, J = 5.5 Hz, CH_2N), 3,61 (2 H, t, J = 5.5 Hz, CH_2O), 3,23 (3 H, s, OCH_3).

Exemple 2. Composition tinctoriale contenant du 4,5-Diamino-1-(2'-méthoxyéthyl)-pyrazole dichlorhydrate

On a préparé la composition tinctoriale suivante:

Exemple	2
4,5-Diamino-1-(2'-méthoxyéthyl)-pyrazole, 2HCl	0,744 g
3,6-diméthyl-2H-pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole	0,816 g
Support de teinture	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g

Support de teinture

Alcool benzylique	2 g
Polyéthylène glycol 8 OE	3 g
Ethanol	18 g
Alkyl (C8-C10) polyglucoside en solution aqueuse à 60%	

de matière active tamponné par du citrate d'ammonium vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par SEPPIC	5 g en l'état
Ammoniaque à 20% de NH3	10 g
Métabisulfite de sodium	0,205 g
Séquestrant	q.s.

Au moment de l'emploi, la composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids).

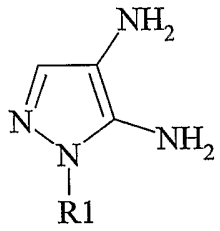
Le mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs naturels et permanentés à raison de 10g pour 1g de cheveux. Après 30 min de pose, les mèches sont rinçées, lavées avec un shampooing standard, rinçées à nouveau puis séchées.

L'évaluation des mèches est effectuée de manière visuelle. On obtient ainsi une coloration dorée intense.

REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale comprenant, dans un milieu de teinture approprié,

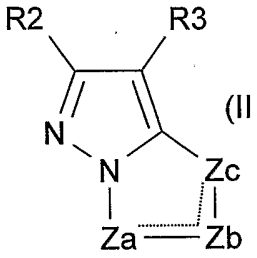
- au moins une base d'oxydation 4,5-diaminopyrazole de formule (I) ou les sels d'addition correspondants



(I)

dans laquelle R1 est un radical alkyle en C_1-C_6 substitué par un ou plusieurs radicaux OR, R étant un radical alkyle en C_1-C_6,

- au moins un coupleur pyrazolo-azole de formule (II) ou les sels d'addition correspondants



(II

dans laquelle :

- R_2 représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20}, éventuellement substitué par un ou deux radicaux R' ; un radical aryle éventuellement substitué par un ou deux radicaux R' ; un radical hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle ou R' ; un atome d'halogène ; un radical acyle ; un radical sulfonyle, un radical alkylsulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle ; un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamido ; un radical imido ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxy-carbonylamino ; un radical aryloxycarbonylamino ; un radical

alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle ; un radical trifluorométhyle ;

lorsque R_2 désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ;

- R' est choisi parmi les radicaux halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle ou acyle ;
- R_3 représente un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupe acétamido ; un radical alkylacétamido, un radical arylacétamido, un radical alcoxy ; un radical aryloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, alkylsulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle ou alkyle ; un radical acyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, aryle, alkyle, alcényle, phénylalcényle ; un radical arylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle ou alkyle ; un radical alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, alkyl ou dialkylamino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle, aryle ou arylalkyle ; un radical hétéroarylthio éventuellement substitué par par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle ou alkyle ; un radical hétéroaryloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux halogènes, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, amino, carbamoyle, imido, alkylthio, sulfonamido, sulfamoyle, alcoxy, carbonyle, carboxyle, alkylsulfonyle, méthylènedioxy, acyle ou alkyle ; un radical thiocyano ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyl-oxythio

carbonylthio ; un radical benzènesulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un radical alkylamido ; un radical arylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 ou un radical hydroxyalkyle ; un radical carboxyle ; un radical alcoxycarbonyle ;

- Z_a, Z_b, Z_c représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote, un atome de carbone portant un radical R_4 ou R_5 qui indépendamment ont les mêmes significations que celles indiquées pour le radical R_2 ; R_4 et R_5 peuvent également former ensemble un cycle aromatique substitué ou non tel que phényle ou phényl substitué, sous réserve que l'un au moins des radicaux Z_a, Z_b et Z_c est différent d'un atome de carbone.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la base d'oxydation de formule (I) est telle que R1 représente un radical alkyle en C_1-C_4 substitué par un radical OR, R étant un radical alkyle en C_1-C_4.

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle la base d'oxydation de formule (I) est le 4,5-diamino-1-(2'-méthoxyéthyl)-pyrazole.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le coupleur de formule (II) est tel que R2 représente un atome d'hydrogène,un atome d'halogène ; un alkyle en C_1-C_4 ; un radical phényle éventuellement substitué par un alkyle en C1-C4, un atome d'halogène ou un radical alcoxy en C_1-C_4; un radical benzyle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un radical aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alkylamino en C_1-C_4 ; un radical dialkylamino en C_1-C_4 ; un radical alcoxy, un radical aryloxy ; un radical carboxyle ; un radical alcoxycarbonyle en C_1-C_4 ; un radical phényloxycarbonyle ; un radical arylalkyle ; un radical alkylthio ; un radical arylthio ;un radical alkylsulfonyle ; un radical cyano, un radical hétérocyclique.

5. Composition selon la revendication 4 dans laquelle R2 représente un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, ter-

butyle, phényle, toluyle, 4-chlorophényle, 4-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, benzyle, trifluorométhyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, méthoxy, éthoxy, phénoxy, méthylamino, éthylamino, diméthylamino, carboxyle, méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, méthylthio, éthylthio, phénylthio ; méthanesulfonyle ou cyano ; un hétérocycle pyridyle, furyle ou thiènyle.

6. Composition selon la revendication 5 dans laquelle R2 représente un atome d'hydrogène ou de chlore; un radical méthyle, éthyle, phényle, toluyle, 4-chlorophényle, 4-méthoxyphényle, benzyle, trifluorométhyle, méthoxy, éthoxy, carboxyle, méthylamino, diméthylamino, cyano.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le coupleur de formule (II) est tel que R3 représente un atome d'hydrogène ; un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un radical phénoxy ; un radical phénoxy substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical carboxyle ; un radical trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; un radical benzyloxy ; un radical alkylthio en C_1-C_4 ; un radical phénylthio ; un radical phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle ou un trifluorométhyle ; un radical alkylamido en C_1-C_4 ; un radical phénylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$, un atome d'halogène.

8. Composition selon la revendication 7 dans laquelle R3 représente un atome hydrogène, de chlore ou de brome ; un radical méthoxy, éthoxy, phényloxy, 4-méthylphényloxy, acyloxy, benzyloxy, méthylthio, éthylthio, phénylthio, 4-méthylphénylthio, 2-tertio-butylphénylthio, acétamido, phénylacétamido, diméthylamino, diéthylamino, éthyl-méthylamino, (β-hydroxyéthyl)-méthylamino.

9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle R3 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un radical éthoxy, phénoxy, benzyloxy, acyloxy, acétamido, diméthylamino.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le coupleur de formule (II) est tel que R4 et R5, chacun séparément représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical trifluorométhyle ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un ou deux radicaux choisis parmi un halogène, un radical alkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4, hydroxy, carboxyle, nitro, alkylthio en C_1-C_4, méthylènedioxy, amino, trifluorométhyle ou alkylamino en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome

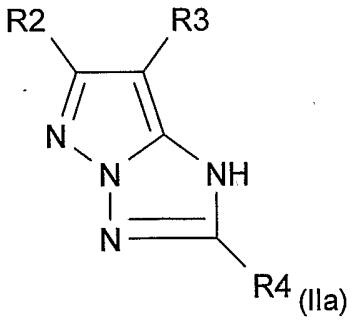
d'halogène, un radical méthyle, isopropyle ou méthoxy ; un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alkylaminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy en C1-C4 ; un radical phénoxy ; un radical alkylthio ; un radical phénylthio ; un radical méthanesulfonyle ; ou R4 et R5 forment ensemble un radical phényle, phényle substitué par un halogène, un radical sulfonyle, alcoxy en C_1-C_4, alkyle en C_1-C_4, nitro, cyano, amino, alkylamino ou trifluorométhyle.

11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle R4 et R5 représentent chacun séparément un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, ter-butyle, phényle, toluyle, 2-, 3- ou 4-chlorophényle, 3- ou 4-hydroxyphényle, 3- ou 4-aminophényle, 3- ou 4-méthoxyphényle, 4-trifluorométhylphényle, benzyle, trifluorométhyle, hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxyisopropyle, aminométhyle, aminoéthyle, méthoxy, éthoxy, méthylthio ou éthylthio ; ou R4 et R5 forment ensemble un radical phényle, toluyle, sulfonylphényle ou chlorophényle.

12. Composition selon la revendication 11 dans laquelle R4 et R5 chacun séparément représentent un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, phényle, 4-chlorophényle, 4-méthoxyphényle, 4-aminophényle, méthoxy, éthoxy, méthylthio ou éthylthio ; ou R4 et R5 forment ensemble un radical phényle.

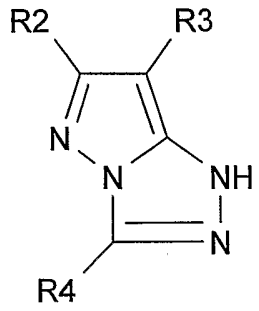
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les composés de formule (II) sont choisis parmi :

(i) les pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazoles de formule (IIa):



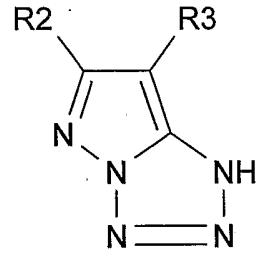
(IIa)

(ii) les pyrazolo [3,2-c] 1,2,4-triazoles de formule (IIb):



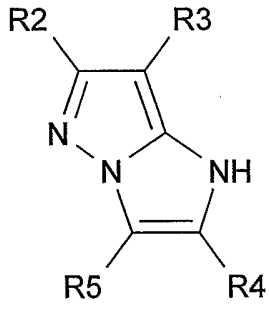
(IIb)

(iii) les pyrazolo tétrazoles de formule (IIc):



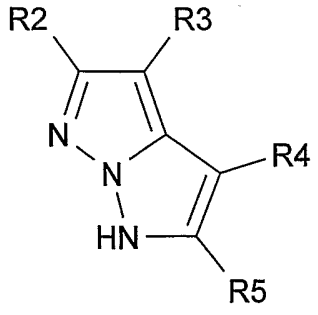
(IIc)

(iv) les pyrazolo-[1, 5-a]-imidazoles de formule : (IId)



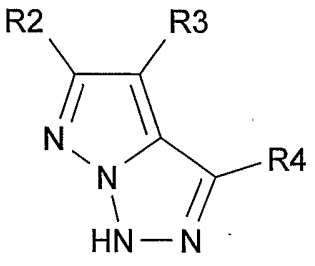
(IId)

(v) les pyrazolo-[5, 1-e]-pyrazoles de formule (IIe) :



(IIe)

(vi) les pyrazolo-[5, 1-e]-1,2,3-triazoles de formule (IIf) :



(IIf)

dans lesquelles R2, R3, R4 et R5 sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 12 ; ainsi que leurs sels d'addition.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIa) ou (IIb) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthylthio, amino, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore ;
- R4 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, β-aminoéthyle, β-hydroxyéthyle, phényle, méthylthio ou éthoxy.

15. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIc) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano,
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore.

16. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les composés de formule (IId) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, amino, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano,
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore ;
- R4 et R5 désignent respectivement hydrogène et hydrogène, hydrogène et méthyle, méthyle et hydrogène, hydrogène et amino, hydrogène et phényle ; ou forment ensemble un phényle.

17. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIe) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano,
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore,
- R4 et R5 désignent respectivement hydrogène et méthyle, méthyle et hydrogène, méthyle et méthyle, hydrogène et phényle.

18. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIf) sont choisis parmi ceux pour lesquels :
- R2 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano,
- R3 désigne un atome d'hydrogène ou de chlore ;
- R4 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 caractérisée par le fait que les composés de formule (II) sont choisis parmi :
- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
- le 6-méthyl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,

- le 6-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-isopropopyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-bromo -2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-méthylsulfinyl-6-phényl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3,6-diméthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,

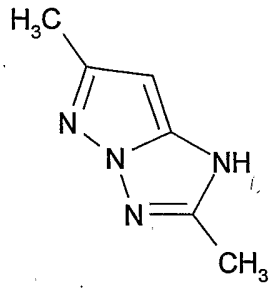
- le 6-méthyl-3-(2'-aminoéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-(2'hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-(2'-aminoéthyl)-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-(2'-aminoéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-trifluorométhyl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-trifluorométhyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-(2'amino-éthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-3,6-diméthylpyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-méthoxycarbonyl-3,6-diméthylpyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-méthyl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-phényl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-carboxy pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 7-chloro-6-méthyl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le pyrazolo [1,5-a] imidazole,

- le 2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2-phényl - pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2,6-diméthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-méthyl-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-phényl-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2,6-diphényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-phényl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-carboxy- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-éthoxy- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthoxy-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthoxy-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-trifluorométhyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino-2-phényl - pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-éthylthio- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthylthio-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthylthio-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 7-chloro -6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 7-chloro -6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 8-amino-4-méthyl-pyrazolo [5,1-e]- pyrazole,
- le 8-amino-5-chloro-4-méthyl-pyrazolo [5,1-e]- pyrazole,
- le 5-méthylpyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,
- le 5-méthyl-6-chloro- pyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,

- le 5-phénylpyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,

et leurs sels d'addition.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé de formule suivante ou ses sels d'addition:



21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques autre que les bases d'oxydation de formule (I) et leurs sels d'addition

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de plus un coupleur additionnel choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques autres que les coupleurs de formules (II) et leurs sels d'addition.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 comprenant un agent oxydant.

26. Composition selon la revendication 25 dans laquelle l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

27. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 24, et qu'on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant.

28. Procédé selon la revendication 27 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

29. Procédé selon l'une des revendications 27 ou 28 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres sous forme de composition oxydante simultanément ou séquentiellement à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.

31. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 24 et un deuxième compartiment contient une composition oxydante.

32. Utilisation de la composition tinctoriale définie aux revendications 1 à 26 pour la teinture de fibres kératiniques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No
PCT/FR 02/03315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 231 623 B1 (MALLE G EACUTE RARD ET AL) 15 May 2001 (2001-05-15) abstract; claims 1,18; example 5 ---	1,27,31, 32
Y	US 5 785 717 A (AUDOUSSET MARIE-PASCALE ET AL) 28 July 1998 (1998-07-28) claim 1 ---	1
Y	DE 38 43 892 A (WELLA AG) 28 June 1990 (1990-06-28) cited in the application claim 1 ---	1
A	EP 0 923 929 A (OREAL) 23 June 1999 (1999-06-23) claims 1,23,24,28 ---	1,27,31, 32
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 January 2003	07/02/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Voyiazoglou, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

	ıational Application No
	PCT/FR 02/03315

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 197 071 B1 (COWAN STANLEY W ET AL) 6 March 2001 (2001-03-06) claims 1,12,13	1,27,31, 32
A	DE 196 46 609 A (WELLA AG) 14 May 1998 (1998-05-14) cited in the application claims 1,13	1,27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No
PCT/FR 02/03315

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6231623	B1	15-05-2001	FR	2746306 A1	26-09-1997
			AU	2297797 A	17-10-1997
			BR	9708324 A	03-08-1999
			CA	2249468 A1	02-10-1997
			CN	1213961 A ,B	14-04-1999
			EA	1248 B1	25-12-2000
			EP	0891181 A1	20-01-1999
			WO	9735551 A1	02-10-1997
			JP	3192658 B2	30-07-2001
			JP	11507068 T	22-06-1999
			PL	329000 A1	01-03-1999
			US	2002007523 A1	24-01-2002
US 5785717	A	28-07-1998	FR	2730924 A1	30-08-1996
			DE	69600042 D1	04-09-1997
			DE	69600042 T2	20-11-1997
			EP	0728464 A1	28-08-1996
			ES	2109110 T3	01-01-1998
DE 3843892	A	28-06-1990	DE	3843892 A1	28-06-1990
			BR	8907273 A	12-03-1991
			DE	58906903 D1	17-03-1994
			WO	9007504 A1	12-07-1990
			EP	0375977 A1	04-07-1990
			ES	2063101 T3	01-01-1995
			RU	2033147 C1	20-04-1995
			US	5061289 A	29-10-1991
EP 0923929	A	23-06-1999	FR	2772379 A1	18-06-1999
			EP	0923929 A1	23-06-1999
			JP	3135536 B2	19-02-2001
			JP	11263790 A	28-09-1999
			US	2002152558 A1	24-10-2002
			US	2002007520 A1	24-01-2002
US 6197071	B1	06-03-2001	US	6140033 A	31-10-2000
			CN	1258021 A	28-06-2000
			EP	1014185 A1	28-06-2000
			JP	2000194102 A	14-07-2000
DE 19646609	A	14-05-1998	DE	19646609 A1	14-05-1998
			BR	9707123 A	20-07-1999
			WO	9820847 A1	22-05-1998
			EP	0873109 A1	28-10-1998
			JP	2000503327 T	21-03-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No
PCT/FR 02/03315

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

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A61K

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 231 623 B1 (MALLE G EACUTE RARD ET AL) 15 mai 2001 (2001-05-15) abrégé; revendications 1,18; exemple 5 ---	1,27,31, 32
Y	US 5 785 717 A (AUDOUSSET MARIE-PASCALE ET AL) 28 juillet 1998 (1998-07-28) revendication 1 ---	1
Y	DE 38 43 892 A (WELLA AG) 28 juin 1990 (1990-06-28) cité dans la demande revendication 1 ---	1
A	EP 0 923 929 A (OREAL) 23 juin 1999 (1999-06-23) revendications 1,23,24,28 ---	1,27,31, 32

-/--

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

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
31 janvier 2003	07/02/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande Internationale No
PCT/FR 02/03315

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 197 071 B1 (COWAN STANLEY W ET AL) 6 mars 2001 (2001-03-06) revendications 1,12,13	1,27,31, 32
A	DE 196 46 609 A (WELLA AG) 14 mai 1998 (1998-05-14) cité dans la demande revendications 1,13	1,27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR 02/03315

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6231623	B1	15-05-2001	FR	2746306 A1	26-09-1997
			AU	2297797 A	17-10-1997
			BR	9708324 A	03-08-1999
			CA	2249468 A1	02-10-1997
			CN	1213961 A ,B	14-04-1999
			EA	1248 B1	25-12-2000
			EP	0891181 A1	20-01-1999
			WO	9735551 A1	02-10-1997
			JP	3192658 B2	30-07-2001
			JP	11507068 T	22-06-1999
			PL	329000 A1	01-03-1999
			US	2002007523 A1	24-01-2002
US 5785717	A	28-07-1998	FR	2730924 A1	30-08-1996
			DE	69600042 D1	04-09-1997
			DE	69600042 T2	20-11-1997
			EP	0728464 A1	28-08-1996
			ES	2109110 T3	01-01-1998
DE 3843892	A	28-06-1990	DE	3843892 A1	28-06-1990
			BR	8907273 A	12-03-1991
			DE	58906903 D1	17-03-1994
			WO	9007504 A1	12-07-1990
			EP	0375977 A1	04-07-1990
			ES	2063101 T3	01-01-1995
			RU	2033147 C1	20-04-1995
			US	5061289 A	29-10-1991
EP 0923929	A	23-06-1999	FR	2772379 A1	18-06-1999
			EP	0923929 A1	23-06-1999
			JP	3135536 B2	19-02-2001
			JP	11263790 A	28-09-1999
			US	2002152558 A1	24-10-2002
			US	2002007520 A1	24-01-2002
US 6197071	B1	06-03-2001	US	6140033 A	31-10-2000
			CN	1258021 A	28-06-2000
			EP	1014185 A1	28-06-2000
			JP	2000194102 A	14-07-2000
DE 19646609	A	14-05-1998	DE	19646609 A1	14-05-1998
			BR	9707123 A	20-07-1999
			WO	9820847 A1	22-05-1998
			EP	0873109 A1	28-10-1998
			JP	2000503327 T	21-03-2000