

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-52017

(P2009-52017A)

(43) 公開日 平成21年3月12日(2009.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 B 55/00 (2006.01)	C 0 9 B 55/00 C S P A	4 C 0 6 3
D 0 6 P 1/32 (2006.01)	D 0 6 P 1/32	4 C 0 8 3
D 0 6 P 3/08 (2006.01)	D 0 6 P 3/08	4 H 0 5 7
D 0 6 P 3/24 (2006.01)	D 0 6 P 3/24 B	
C 0 7 D 401/14 (2006.01)	C 0 7 D 401/14	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 151 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-105143 (P2008-105143)	(71) 出願人	391023932
(22) 出願日	平成20年4月14日 (2008.4.14)		ロレアル
(31) 優先権主張番号	0754454		フランス国パリ、リュ ロワイヤル 1 4
(32) 優先日	平成19年4月13日 (2007.4.13)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	エルヴェ・ダビッド
			フランス・9 4 2 1 0・ラ・ヴァレーヌ・
			サン・イレール・ピス・リュ・ヴィアラ・
			3 7
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカチオン性モノ発色性ヒドラゾン化合物、それらを含む染色組成物、及び染色方法

(57) 【要約】

【課題】直接染料をケラチン繊維に結合する相互作用の性質、並びに繊維の表面及び／またはコアからのその発色が、例えば繰り返されるシャンプーに関する微弱な相対的定着に関与するため、直接染料の使用から得られる着色は一次的または半永久的な着色である。更に、これらの繊維染色相互作用は、特に繊維中の染料の取り込みに関して、使用の間で困難性を生じ、不十分な均一性の着色、及び／または着色の変化を導き得るであろう。これらの課題を解決することを目的とする。

【解決手段】カチオン性モノ発色性ヒドラゾン染料を一つ以上のカチオン性基で置換することによって、光またはシャンプーに関して、傷んだ髪に対してでさえ、当該染料の親和性とその定着を改善可能であることが発見された。

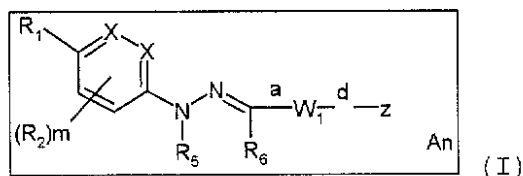
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式（I）のポリカチオン性ヒドラゾン化合物、その互変異性体、並びにその酸との付加塩及びその溶媒和物：

【化 1】

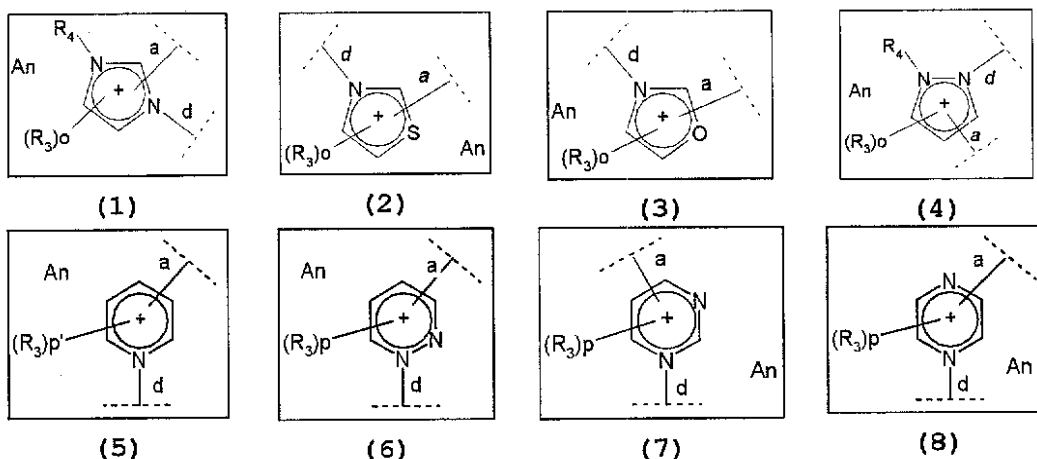


10

〔式中、

W_1 は下式（1）から（8）のヘテロ芳香族基を表し：

【化 2】



20

式中、

* R_1 基は以下のものを表し：

30

—水素；

—一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、窒素、硫黄、CO、SO、及びSO₂、またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換されたC₁—C₂₀アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；

—アルキルカルボニル基（R—CO—）、式中、RはC₁—C₄アルキル基を表す；

—アルキルスルホニル基（R—SO₂—）、式中、RはC₁—C₄アルキル基を表す；

—アリールスルホニル基（R'—SO₂—）、式中、R'は任意に置換されたフェニルまたはベンジル基を表す；

—（ジ）（アルキル）アミノスルホニル基（（R）₂N—SO₂—）、式中、R基は独立に水素またはC₁—C₄アルキル基を表す；

40

—（ジ）（アルキル）アミノカルボニル基（（R）₂N—CO—）、式中、R基は独立に水素またはC₁—C₄アルキル基を表す；

—臭素、塩素、またはフッ素から好ましくは選択されるハロゲン原子；

—ヒドロキシ基；

—C₁—C₄アルコキシ基；

—C₂—C₄（ポリ）ヒドロキシアルコキシ基；

—ヒドロシカルボニル基；

—アルコシカルボニル基（RO—CO—）、式中、RはC₁—C₄アルキル基を表す；

—アルキルカルボニルオキシ基（RCO—O—）、式中、RはC₁—C₄アルキル基を表

50

す；

－任意に置換されたアリールオキシ基；

－ NR_7R_8 基、式中、 R_7 及び R_8 は互いに独立に以下のものを表す；

・水素原子；

・少なくとも一つのヒドロキシルまたは $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルコキシ基を任意に有する $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い別のヘテロ原子を任意に含む、5 から 7 の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された任意に芳香族の複素環を任意に形成することができる；

・フェニル基；アミノフェニル基；4-N, N-ジエチルアミノフェニル基；メトキシフェニル基；

－アルキルカルボニルアミノ基 ($\text{RCO}-\text{NR}'$)、式中、 R 基は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表し、 R' 基は水素原子または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－ウレイド基 ($\text{N}(\text{R})_2 - \text{CO}-\text{NR}'$)、式中、 R 及び R' は互いに独立に、水素原子または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－アルキルチオ基 ($\text{R}-\text{S}-$)、式中、 R 基は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－アルキルスルホニルアミノ基 ($\text{RSO}_2 - \text{NR}'$)、式中、 R' 基は水素原子または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表し、 R 基は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－シアノ基；

－トリフルオロメチル基 (CF_3)；

* R_2 及び R_3 基は、同一または異なっても良く、互いに独立に以下のものを表し；

－ハロゲン原子；

－一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、窒素、硫黄、 CO 、 SO 、及び SO_2 、またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換された $\text{C}_1 - \text{C}_{16}$ アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；

－ヒドロキシル基；

－ $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシ基；

－ $\text{C}_2 - \text{C}_4$ (ポリ) ヒドロキシアルコキシ基；

－ヒドロキシカルボニル基；

－アルコキシカルボニル基 ($\text{RO}-\text{CO}-$)、式中、 R は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－アルキルカルボニルオキシ基 ($\text{RCO}-\text{O}-$)、式中、 R は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－任意に置換されたアリールオキシ基；

－任意に置換されたアリールアミノ基；

－少なくとも一つのヒドロキシルまたは $\text{C}_1 - \text{C}_2$ アルコキシ基を任意に有する、同一または異なっても良い一つまたは二つの $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基で任意に置換されたアミノ基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い別のヘテロ原子を任意に含む、5 から 7 の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された任意に芳香族の複素環を任意に形成することができる；

－アルキルカルボニルアミノ基 ($\text{RCO}-\text{NR}'$)、式中、 R 基は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表し、 R' 基は水素原子または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－(ジ) (アルキル) アミノカルボニル基 ($(\text{R})_2\text{N}-\text{CO}-$)、式中、 R 基は互いに独立に水素または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－ウレイド基 ($\text{N}(\text{R})_2 - \text{CO}-\text{NR}'$)、式中、 R は互いに独立に $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表し、 R' は水素原子または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－(ジ) (アルキル) アミノスルホニル基 ($(\text{R})_2\text{N}-\text{SO}_2 -$)、式中、 R 基は水素または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－アルキルチオ基 ($\text{R}-\text{S}-$)、式中、 R 基は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す；

－アルキルスルホニルアミノ基 ($\text{RSO}_2 - \text{NR}'$)、式中、 R 基は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキ

10

20

30

40

50

ル基を表し、R'基は水素原子またはC₁ - C₄アルキル基を表す；

—アルキルスルホニル基（R S O₂ —）、式中、R基はC₁ - C₄アルキル基を表す；

—シアノ基（—C N）；

—トリフルオロメチル基（C F₃）；

* 二つの隣接するR₂基は、互いと、及びそれらが結合する炭素原子と共に、5または6の環のメンバーを含む飽和または不飽和の、芳香族または非芳香族の（複素）環基を形成することができる；

* R₇またはR₈基の一方は、それらが結合する窒素原子、及びN R₇ R₈基についてはオルト位に位置するR₂基とともに、5または6の環のメンバーを含む置換または非置換の飽和または不飽和複素環を形成することができる；

* R₇及びR₈基は、それらが結合する窒素原子、及びN R₇ R₈基についてはオルト位に位置するR₂基とともに、5または6の環のメンバーを含む置換または非置換の飽和または不飽和複素環を形成することができる；

* mは0から4の間の整数であり；mが4未満である場合、非置換炭素原子は水素原子を有する；

* Xは互いに独立にNまたはC R₂を表し；

* oは0から2の間の整数であり；oが2未満である場合、非置換炭素原子は水素原子を有する；

* 二つの隣接するR₃基は、互いと、及びそれらが結合する炭素原子と共に、6の環のメンバーを含む置換または非置換の芳香族環を形成することができる；

* R₄基は、同一または異なっても良く、以下のものを表す：

—一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、硫黄、C O、S O、及びS O₂、またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換されたC₁ - C₂₀アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；

—C₁ - C₄トリメチルシリルアルキル基；

—任意に置換されたフェニル基；

—任意に置換されたベンジル基；

* R₅基は以下のものを表す：

—水素；

—一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、窒素、硫黄、C O、S O、及びS O₂、またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換されたC₁ - C₂₀アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；

—任意に置換されたフェニル基；

—任意に置換されたベンジル基；

—アルキルカルボニル基（R - C O —）、式中、RはC₁ - C₄アルキル基を表す；

—アルキルスルホニル基（R S O₂ —）、式中、RはC₁ - C₄アルキル基を表す；

—アリールスルホニル基（R' S O₂ —）、式中、R'は任意に置換されたフェニルまたはベンジル基を表す；

—（ジ）（アルキル）アミノスルホニル基（（R）₂ N - S O₂ —）、式中、R基は独立に水素またはC₁ - C₄アルキル基を表す；

—（ジ）（アルキル）アミノカルボニル基（（R）₂ N - C O —）、式中、R基は独立に水素またはC₁ - C₄アルキル基を表す；

* R₅基は、N R₅基についてオルト位に位置するR₂基、及びR₅で置換された窒素原子と共に、5または6の環のメンバーを含む置換または非置換の飽和または不飽和複素環を形成することができる；

* R₆基は以下のものを表す：

—水素；

—一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、窒素、硫黄、C O、S O、及びS O₂、

10

20

30

40

50

またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換された $C_1 - C_{16}$ アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；

—少なくとも一つのヒドロキシルまたは $C_1 - C_2$ アルコキシ基を任意に有する、同一または異なっても良い一つまたは二つの $C_1 - C_4$ アルキル基で任意に置換されたアミノ基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い少なくとも一つの他のヘテロ原子を任意に含む、5または6の環のメンバーを含む任意に置換された飽和または不飽和または芳香族の複素環を任意に形成することができる；

—アルキルカルボニルアミノ基 ($RCO-NR'-$)、式中、R基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、R'基は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

—ウレイド基 ($N(R)_2CO-NR'-$)、式中、Rは互いに独立に $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、R'は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

—アルキルスルホニルアミノ基 ($RSO_2-NR'-$)、式中、R基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、R'基は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

—ヒドロキシカルボニル基 ($HOOC-$)；

— $C_1 - C_4$ アルコキシカルボニル基 ($RO-CO-$)；

—任意に置換されたフェニル基；

—任意に置換されたベンジル基；

* p は0から3の間の整数であり；p' は0から4の間の整数であり；p が3未満である、またはp' が4未満である場合、非置換炭素原子は水素原子を有する；

* 結合aは、 GR_6 基の炭素原子に複素環基 W_1 を結合し；

* Z は少なくとも一つの第四級化窒素原子を含む $C_2 - C_{20}$ アルキレン基を表し；

* 結合bは、複素環基 W_1 の窒素原子にカチオン基Zを結合し；

* 式(I)の化合物の電気的中性は、一つ以上の化粧品的に許容可能なアニオン A_n 、または同一であってもなくても良い化粧品的に許容可能なアニオン A_n の混合物によって確保されている】。

【請求項2】

R_1 基が以下のものから選択されることを特徴とする、請求項1に記載のポリカチオン性化合物；

—水素；

—ヒドロキシルまたは $C_1 - C_2$ アルコキシ基で任意に置換された $C_1 - C_4$ アルキル基；

—塩素原子；

—ヒドロキシル基；

— $C_1 - C_4$ アルコキシ基；

— $C_2 - C_4$ ヒドロキシアルコキシ基；

—ヒドロキシカルボニル基；

—アルコキシカルボニル基 ($RO-CO-$)、式中、Rは $C_1 - C_2$ アルキル基を表す；

—非置換アリールオキシ基；

— NR_7R_8 基、式中、 R_7 及び R_8 は互いに独立に以下のものを表す：

・水素原子；

・少なくとも一つのヒドロキシルまたは $C_1 - C_2$ アルコキシ基を任意に有する $C_1 - C_4$ アルキル基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い別のヘテロ原子を任意に含む、5から7の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された任意に芳香族の複素環を任意に形成することができる；

・フェニル基；4-N, N-ジエチルアミノフェニル基；メトキシフェニル基；

—アルキルカルボニルアミノ基 ($RCO-NR'-$)、式中、R基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、R'基は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

－アルキルスルホニルアミノ基（ $\text{R SO}_2\text{—NR}'\text{—}$ ）、式中、 R' 基は水素原子または $\text{C}_1\text{—C}_2$ アルキル基を表し、 R 基は $\text{C}_1\text{—C}_2$ アルキル基を表す。

【請求項 3】

R_2 及び R_3 が互いに独立に以下のものから選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポリカチオン性化合物：

－塩素原子；

－ヒドロキシル、 $\text{C}_1\text{—C}_2$ アルコキシ、アミノ、チオ、 $\text{C}_1\text{—C}_2$ （（ジ）アルキル）アミノ、 $\text{C}_1\text{—C}_2$ アルキルスルホニルアミノ、及び $\text{C}_1\text{—C}_2$ アルキルスルホニル基から選択される、同一であってもなくても良い一つ以上の基で任意に置換された $\text{C}_1\text{—C}_1$ アルキル基；

10

－ヒドロキシル基；

－ $\text{C}_1\text{—C}_4$ アルコキシ基

－（ $\text{C}_2\text{—C}_4$ ）アルコキシカルボニル基；

－任意に置換されたアリールオキシ基；

－以下のもので任意に置換されたアミノ基：

・ヒドロキシルまたは $\text{C}_1\text{—C}_2$ アルコキシ基を任意に有する、同一または異なっても良い一つまたは二つの $\text{C}_1\text{—C}_4$ アルキル基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、5 または 7 の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された複素環を任意に形成することができる；

・一つまたは二つのフェニル、アミノフェニル、またはメトキシフェニル基

20

－（ $\text{C}_1\text{—C}_4$ ）アルキルカルボニルアミノ基、式中、アミノ官能基は $\text{C}_1\text{—C}_4$ アルキル基で置換されるか非置換である；

－ヒドロキシカルボニル基；

－アミノカルボニル基；

－アミノスルホニル、または（ $\text{C}_1\text{—C}_4$ ）（ジ）アルキルアミノスルホニル基；

－（ $\text{C}_1\text{—C}_2$ ）アルキルスルホニルアミノ基；

－（ $\text{C}_1\text{—C}_2$ ）アルキルスルホニル基；

－（ $\text{C}_1\text{—C}_4$ ）アルキルチオ基；

－フェニル基；

－トリフルオロメチル基；

30

－チオ基。

【請求項 4】

二つの隣接する R_2 基が、互いと、及びそれらが結合する炭素原子と共に、5 または 6 の環のメンバーを含む任意に芳香族の置換または非置換環基を形成することを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のポリカチオン性化合物。

【請求項 5】

二つの隣接する R_3 基が、互いと、及びそれらが結合する炭素原子と共に、6 の環のメンバーを有する置換または非置換芳香族環を形成することを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 6】

40

R_4 基が以下のものを表すことを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の化合物：

－ヒドロキシル、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ アルコキシ、一つまたは二つの $\text{C}_1\text{—C}_2$ アルキル基で任意に置換されたアミノから選択される基で任意に置換された $\text{C}_1\text{—C}_8$ 、好ましくは $\text{C}_1\text{—C}_8$ アルキル基；

－ $\text{C}_1\text{—C}_4$ トリメチルシリルアルキル基；

－塩素、ヒドロキシル基、アミノ基から選択される一つまたは二つの基で任意に置換されたフェニル基；

－塩素、ヒドロキシル基、アミノ基から選択される一つまたは二つの基で任意に置換されたベンジル基。

50

【請求項 7】

R₅ 基が以下のものを表すことを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のポリカチオン性化合物：

- －水素；
- －少なくとも一つのヒドロキシル基、少なくとも一つの C₁－C₂ アルコキシ基、または少なくとも一つのヒドロキシカルボニル基で任意に置換された C₁－C₆ アルキル基；
- －塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素のような少なくとも一つのハロゲン原子；または少なくとも一つのヒドロキシル及び／またはアミノ基で任意に置換されたフェニル基；
- －一つ以上のヒドロキシル及び／またはアミノ基で任意に置換されたベンジル基；
- －(C₁－C₄) アルキルカルボニル基；
- －(C₁－C₄) アルキルスルホニル基。

10

【請求項 8】

R₅ が、R₅ 基についてオルト位に位置する R₂ 基、及び R₅ で置換された窒素原子と共に、5 または 6 の環のメンバーを含む飽和または不飽和の置換または非置換の複素環を形成することを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のポリカチオン性化合物。

【請求項 9】

R₆ 基は以下のものを表すことを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のポリカチオン性化合物：

- －水素；
- －メチル、エチル、または 2－ヒドロキシエチル基；
- －アミノ基；
- －ヒドロキシカルボニル基；
- －メトキシカルボニル基；
- －メチルカルボニルアミノ基 (CH₃CO-NH-)；
- －メチルスルホニルアミノ基 (CH₃SO₂-NH-)；
- －ヒドロキシル及び／またはアミノ基、またはそれらの組み合わせで任意に置換されたフェニル基；
- －ヒドロキシル及び／またはアミノ基、またはそれらの組み合わせで任意に置換されたベンジル基。

20

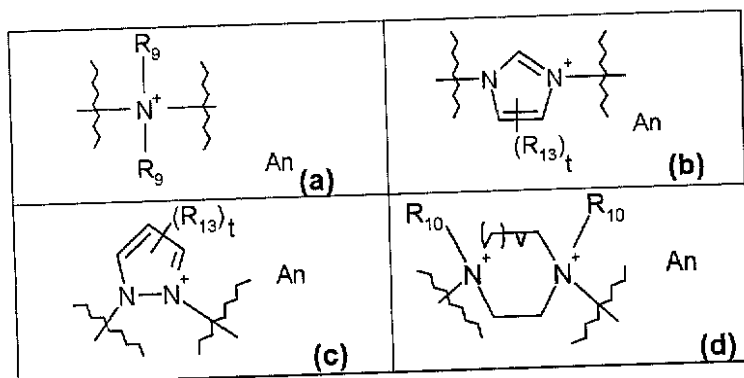
30

【請求項 10】

Z がカチオン性 Z を表し、後者が以下の C₂－C₂₀ アルキレン基を有利には表すことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のポリカチオン性化合物：

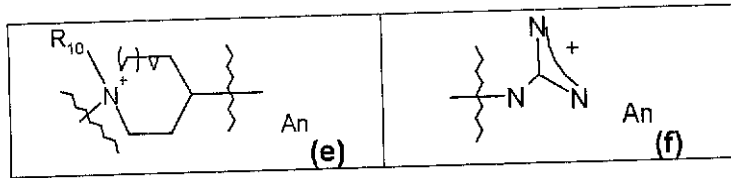
1－下式に対応する、同一であってもなくても良い一つ以上の基で中断されたもの：

【化 3－1】



40

【化 3 - 2】



〔式中、

— R_9 及び R_{10} は互いに独立に、 $C_1 - C_8$ アルキル基； $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基； $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基；($C_1 - C_6$) アルコキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；任意に置換されたフェニルのようなアリール基；任意に置換されたベンジルのようなアリールアルキル基；同一であっても異なっても良い一つまたは二つの $C_1 - C_4$ アルキル基でアミンが置換されている $C_1 - C_6$ アミノアルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルスルホニル基を表し；

—二つの R_9 基は、それらが結合する窒素原子と共に、5、6、または7の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された環を形成できる；

— R_{13} は、同一または異なっても良く、水素原子、臭素、塩素、またはフッ素から選択されるハロゲン原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、 $C_1 - C_4$ (ジ) アルキルアミノ基、ヒドロキシカルボニル基、 $C_1 - C_6$ アルキルカルボニル基、 $C_1 - C_6$ チオアルキル基、($C_1 - C_6$) アルキルチオ基、($C_1 - C_6$) アルキルスルホニル基、任意に置換されたベンジル基、メチル、ヒドロキシ、アミノ、及びメトキシ基から選択される一つ以上の基で任意に置換されたフェニル基を表し；

— An は有機または無機アニオン、あるいは有機または無機アニオンの混合物であり；

— t は0から3の間の整数であり、 $t < 3$ であれば、非置換炭素原子は水素原子を有する；

— v は1または2に等しい整数であり、好ましくは1に等しい〕；

2—例えば酸素、窒素、硫黄、— CO —基、— SO_2 —基のような少なくとも一つのヘテロ原子、またはそれらの組み合わせを含む一つ以上のヘテロ原子または基で任意に中断されたもの；但しアゾ、ニトロ、ニトロソ、またはペルオキシ基がZ基中に存在しない、またはZ基に結合しないことを条件とする；並びに

3—ヒドロキシル、 $C_1 - C_2$ アルコキシ、 $C_2 - C_4$ (ポリ) ヒドロキシアルコキシ、少なくとも一つのヒドロキシを任意に有する一つまたは二つの $C_1 - C_2$ 直鎖状アルキル基で置換されたアミノ、($C_1 - C_4$) トリアルキルシリル、またはイミダゾール基から選択される一つ以上の基で任意に置換されたもの。

【請求項 11】

Xが CR_2 を表すことを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載のポリカチオン性化合物。

【請求項 12】

下式に対応するもの、その互変異性体、並びにその酸との付加塩及びその溶媒和物であることを特徴とする、請求項1から11のいずれか一項に記載のポリカチオン性化合物：

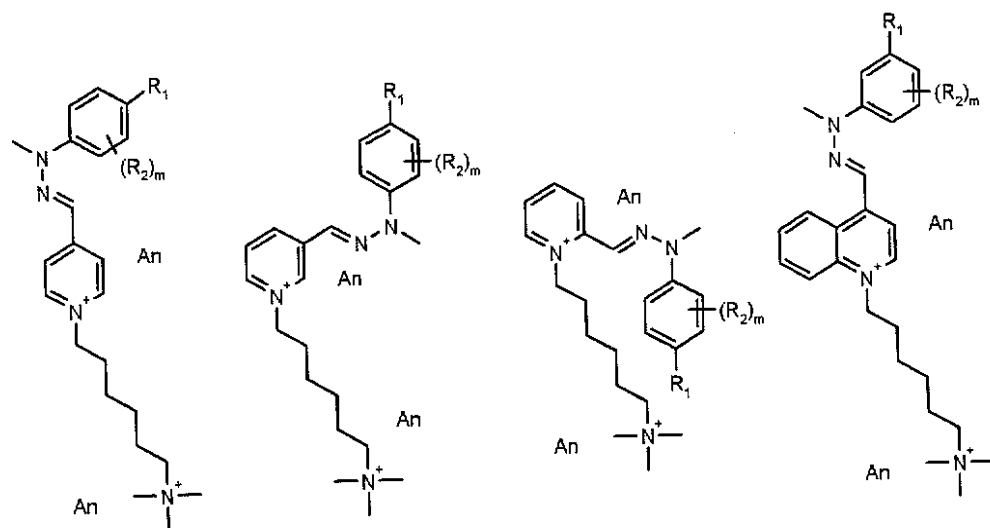
10

20

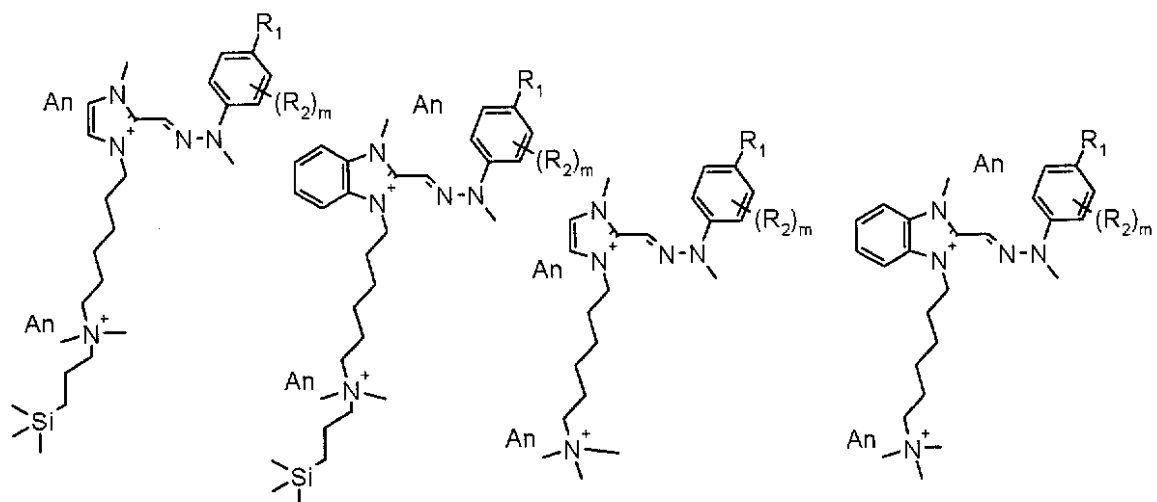
30

40

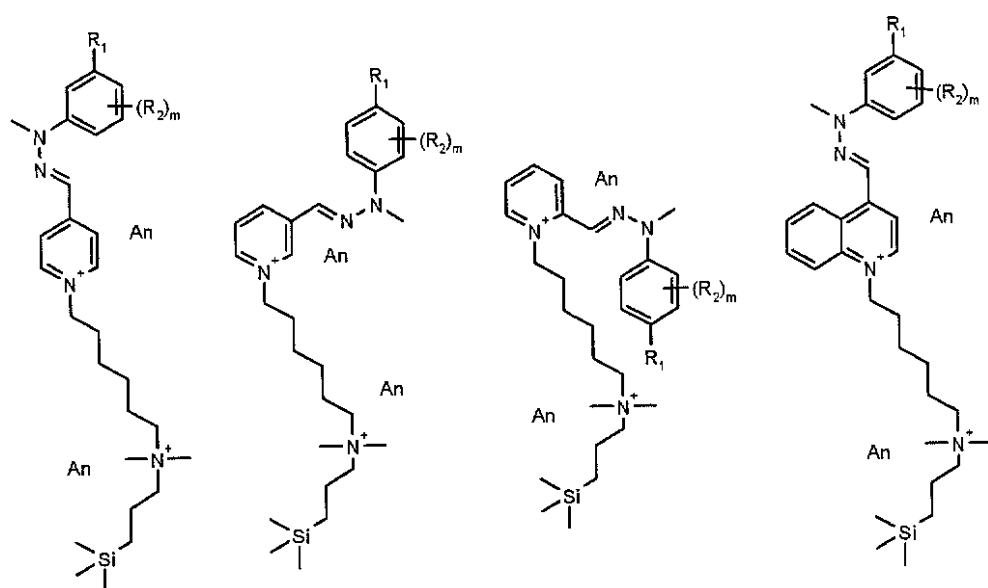
【化 4 - 1】



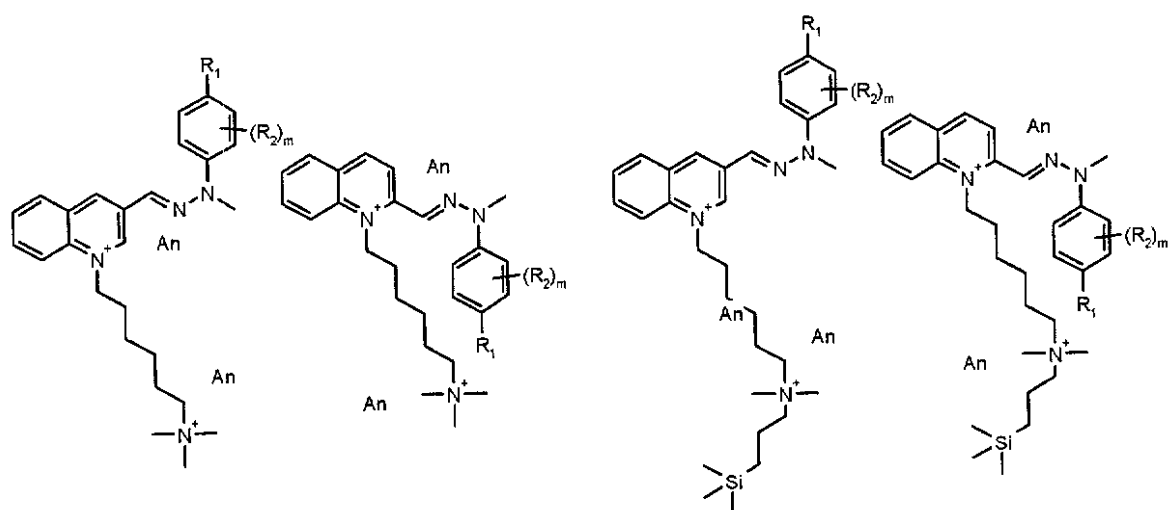
【化 4 - 2】



10



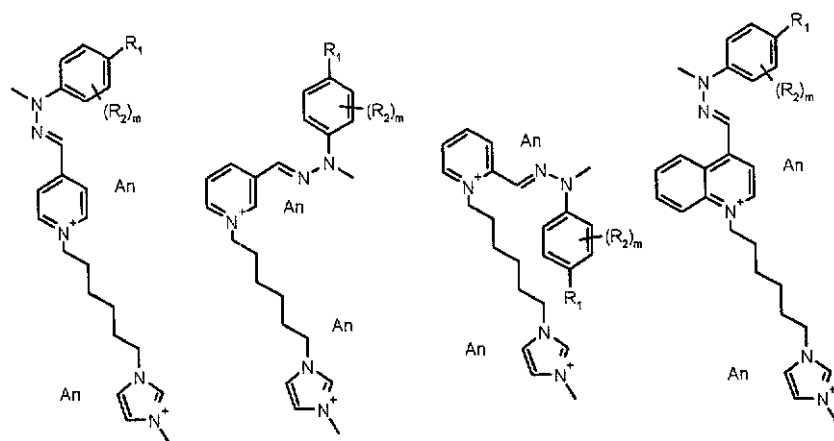
20



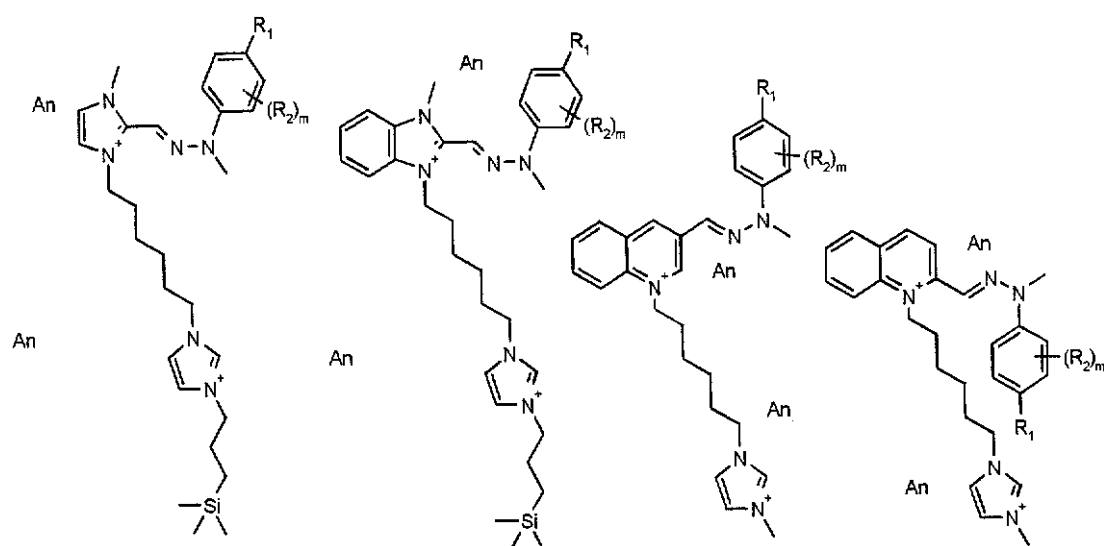
30

40

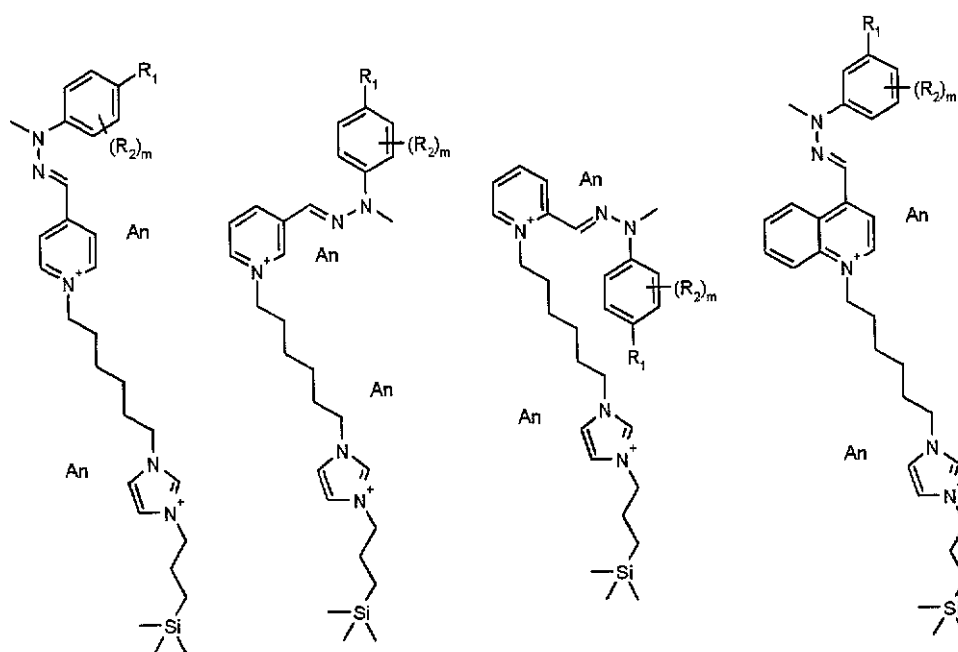
【化 4 - 3】



10



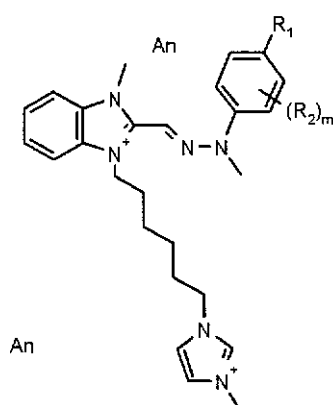
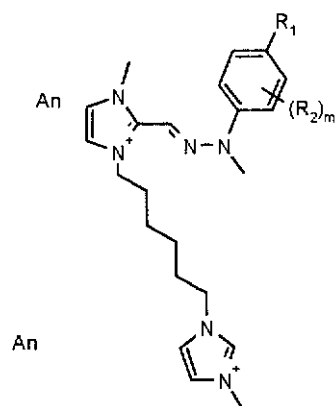
20



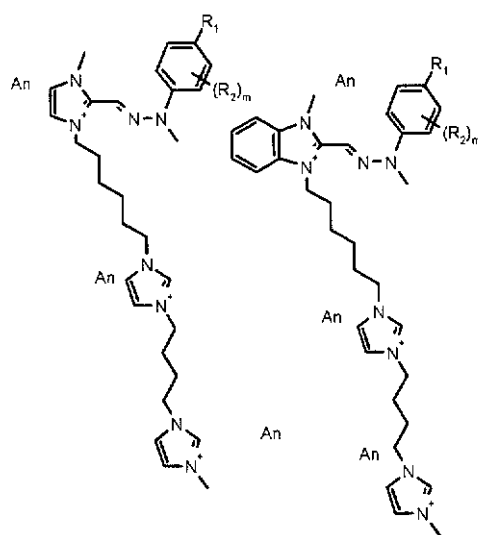
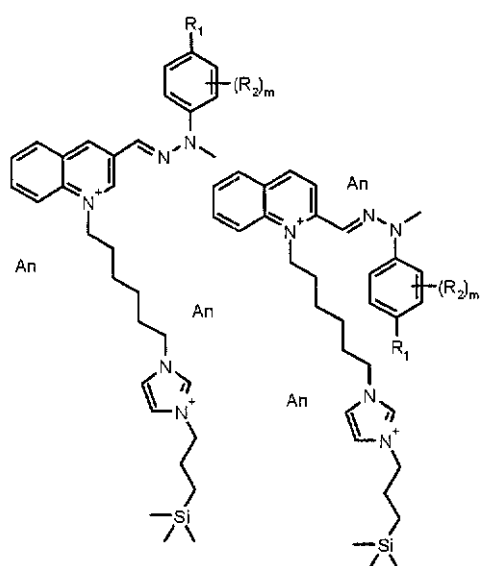
30

40

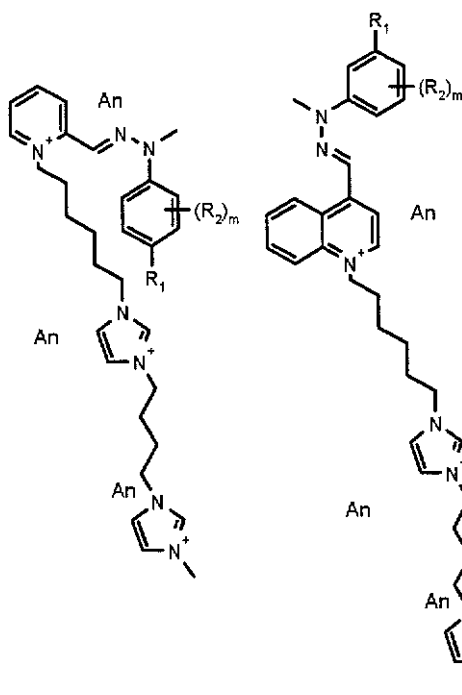
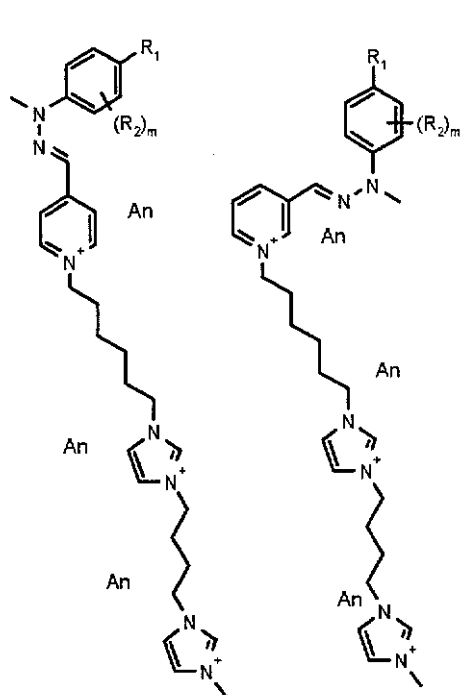
【化 4 - 4】



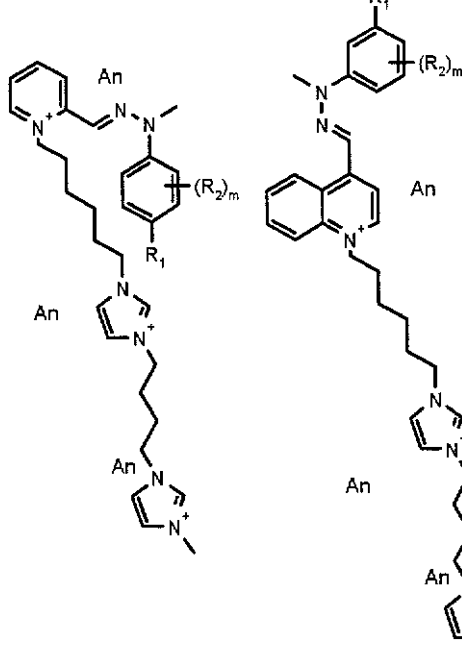
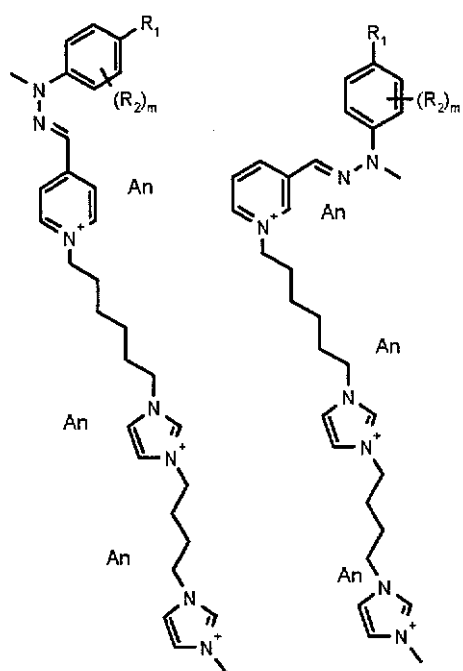
10



20

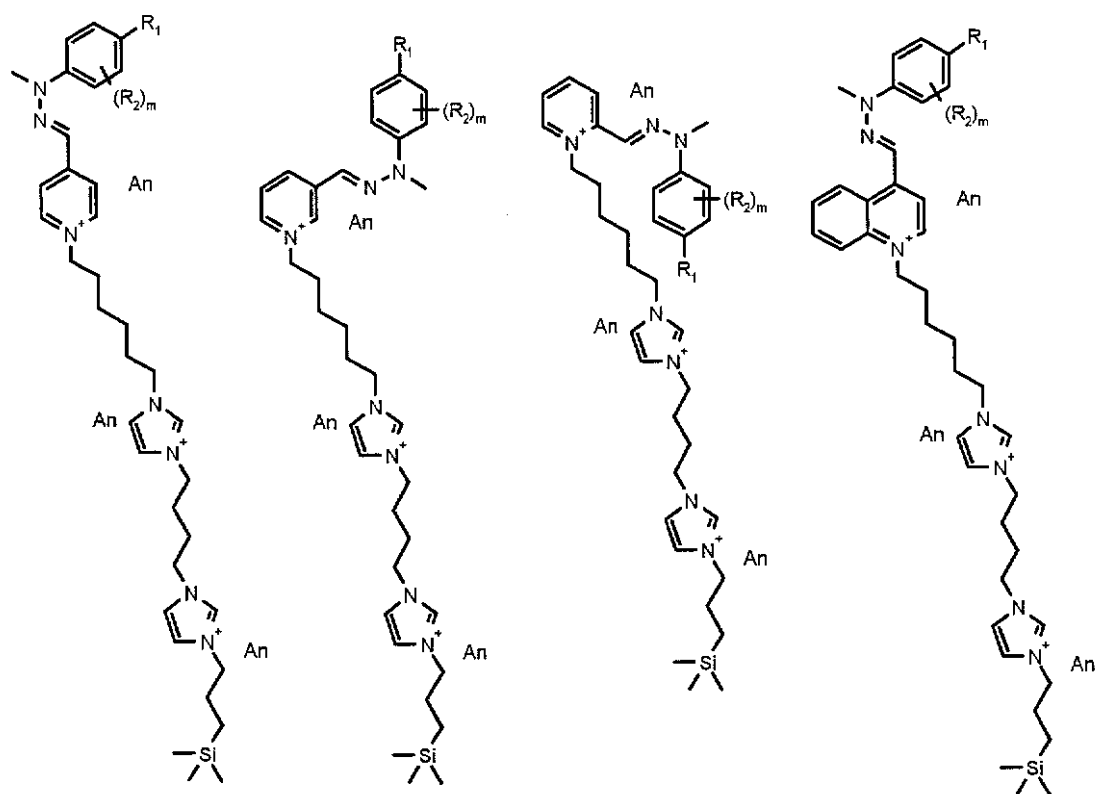
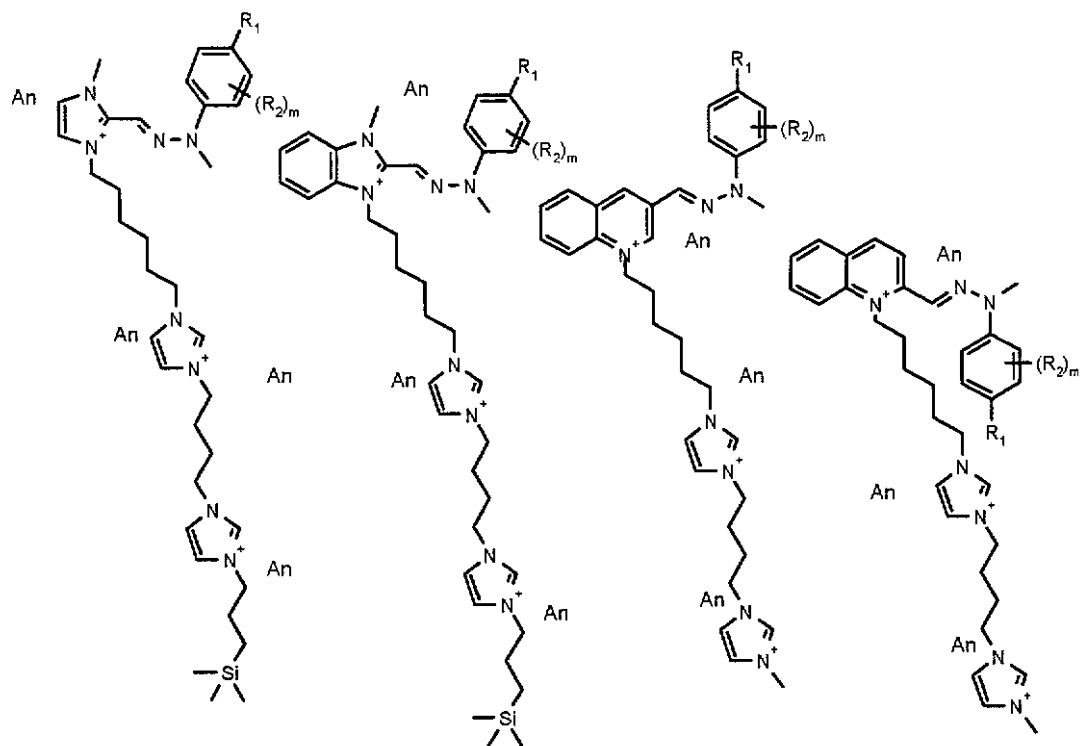


30

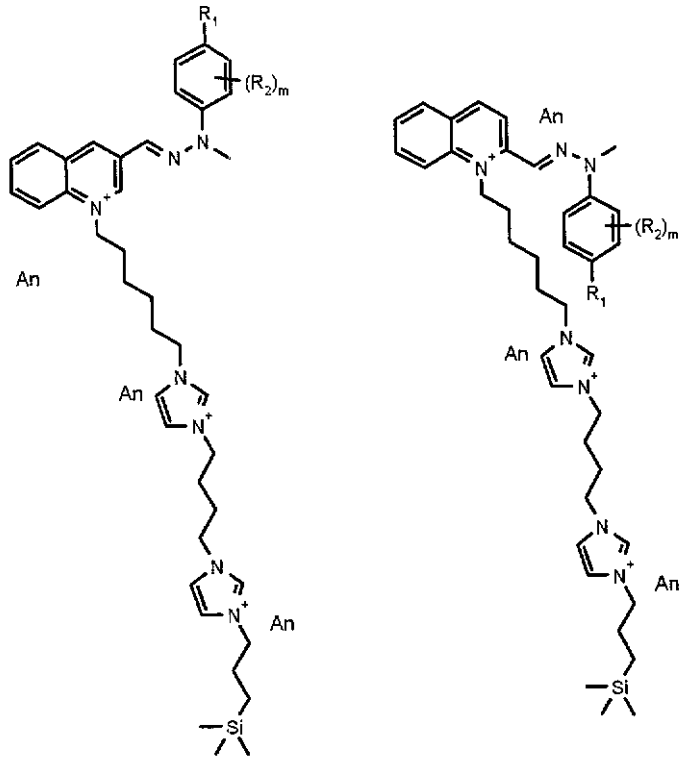


40

【化 4 - 5】

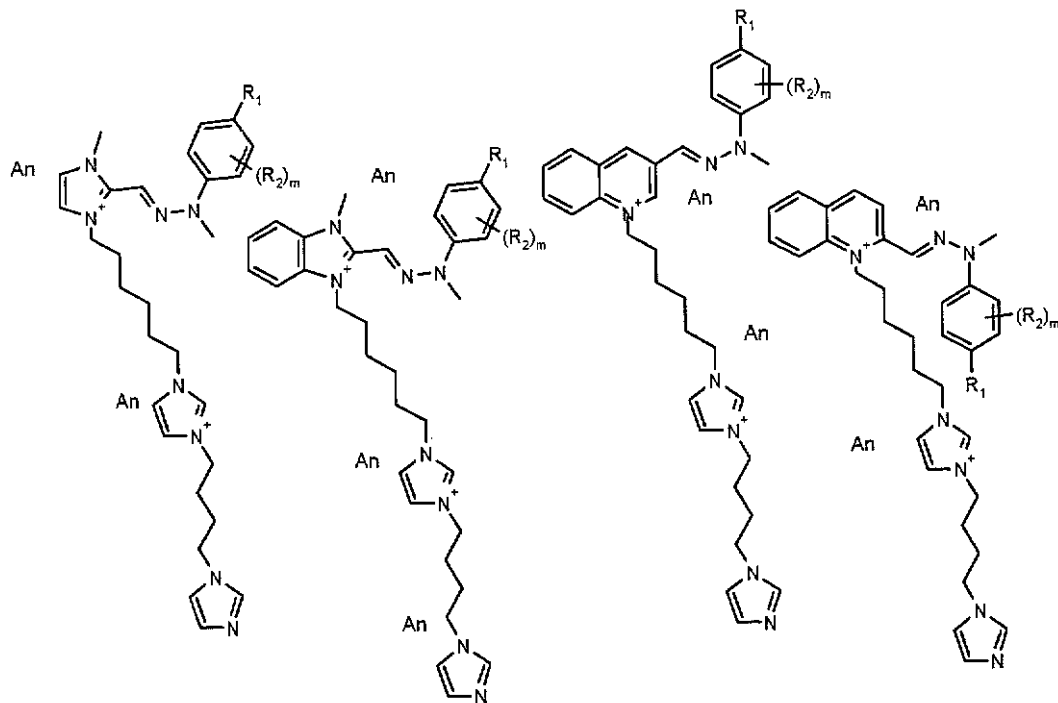


【化 4 - 6】



10

20



30

40

〔上式中、R₁、R₂、m、及びAnは、上述と同じ意味を有し、Rは水素原子またはメチル基を表す〕。

【請求項 1 3】

化粧品的に許容可能な媒体中に、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の式 (I) の一つ以上のポリカチオン性化合物を含む、ヒトのケラチン繊維の染色用組成物。

【請求項 1 4】

－請求項 1 3 に記載の染色用組成物をケラチン繊維に適用する工程；
 －所望の効果を得るのに十分な期間、それを作用させる工程
 を実施することを特徴とする、ヒトのケラチン繊維の染色方法。

50

【請求項 15】

請求項 13 に記載の組成物を含む第一の区画と、少なくとも一つの酸化剤を含む組成物を含む第二の区画とを含むことを特徴とする多区画装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、ポリカチオン性モノ発色性ヒドラゾン化合物、及びそのような化合物を含むヒトケラチン繊維の染色用組成物に関する。本願はまた、そのような組成物を含む染色方法、及び多区画装置に関する。

【背景技術】

10

【0002】

直接染料を含む染色組成物で、ケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトケラチン繊維を染色することは既知に実施されている。これらの化合物は、繊維に対する特定の親和性を有する着色及び発色化分子である。例えば、ニトロベンゼン、アントラキノン、ニトロピリジン、アゾ、キサントゲン、アクリジン、アジン、またはトリアリールメタンタイプの直接染料、またはヒドラゾン官能基を含む芳香族直接染料を使用することが既知に実施されている。

【0003】

アルカリ性酸化媒体中の縮合反応によって、ケラチン繊維内で実際に着色を形成する酸化染料前駆体を使用して得られる発色とは異なり、直接染料はケラチン繊維に深くは浸透せず、むしろ繊維の表面または表面近傍に位置し続ける。

20

【特許文献 1】 WO 95/15144

【特許文献 2】 WO-95/01772

【特許文献 3】 EP-714954

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

かくして、直接染料をケラチン繊維に結合する相互作用の性質、並びに繊維の表面及び／またはコアからのその発色が、例えば繰り返されるシャンプーに関する微弱な相対的定着に因与するため、直接染料の使用から得られる着色は一次的または半永久的な着色である。更に、これらの繊維染色相互作用は、特に繊維中の染料の取り込みに関して、使用の間で困難性を生じ、不十分な均一性の着色、及び／または着色の変化を導き得るであろう。

30

【0005】

驚くべきことに、カチオン性モノ発色性ヒドラゾン染料を一つ以上のカチオン性基で置換することによって、光またはシャンプーに関して、傷んだ髪に対してでさえ、当該染料の親和性とその定着を改善可能であることが発見された。

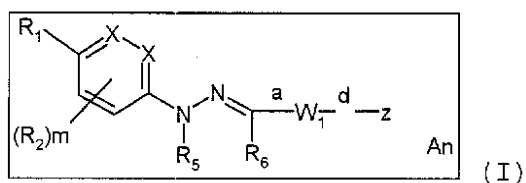
【課題を解決するための手段】

【0006】

これらの目的及び他のものは本発明によって達成され、それ故本発明の主題は、下式 (I) のポリカチオン性モノ発色性ヒドラゾン化合物、その互変異性体、並びにその酸との付加塩及びその溶媒和物である：

40

【化 1】

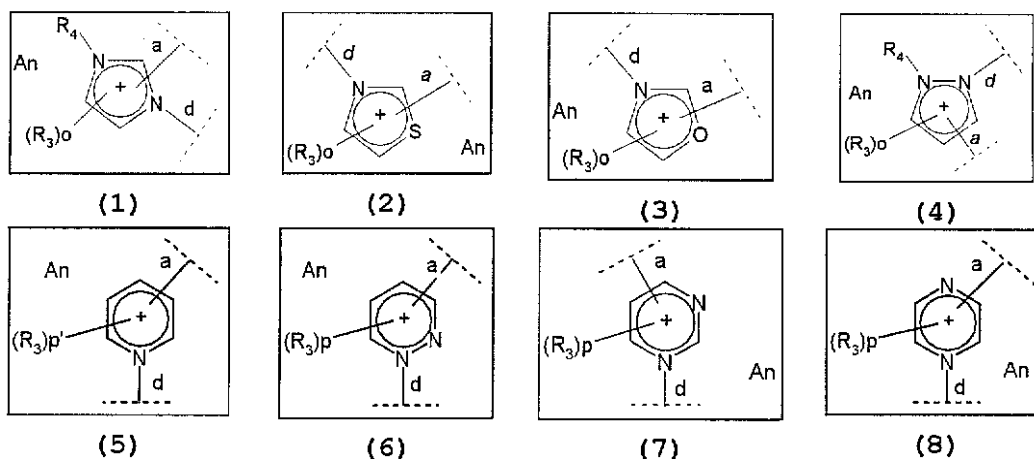


[式中、

50

W₁ は下式 (1) から (8) のヘテロ芳香族基を表し：

【化 2】



10

式中、

* R₁ 基は以下のものを表し：

—水素；

—一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、窒素、硫黄、CO、SO、及びSO₂、またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換されたC₁—C₂₀アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；

—アルキルカルボニル基 (R—CO—)、式中、RはC₁—C₄アルキル基を表す；

—アルキルスルホニル基 (R—SO₂—)、式中、RはC₁—C₄アルキル基を表す；

—アリールスルホニル基 (R'—SO₂—)、式中、R'は任意に置換されたフェニルまたはベンジル基を表す；

—(ジ) (アルキル) アミノスルホニル基 ((R)₂N—SO₂—)、式中、R基は独立に水素またはC₁—C₄アルキル基を表す；

—(ジ) (アルキル) アミノカルボニル基 ((R)₂N—CO—)、式中、R基は独立に水素またはC₁—C₄アルキル基を表す；

—臭素、塩素、またはフッ素から好ましくは選択されるハロゲン原子；

—ヒドロキシ基；

—C₁—C₄アルコキシ基；

—C₂—C₄ (ポリ) ヒドロシアルコキシ基；

—ヒドロシカルボニル基；

—アルコシカルボニル基 (RO—CO—)、式中、RはC₁—C₄アルキル基を表す；

—アルキルカルボニルオキシ基 (RCO—O—)、式中、RはC₁—C₄アルキル基を表す；

—任意に置換されたアリールオキシ基；

—NR₇R₈基、式中、R₇及びR₈は互いに独立に以下のものを表す：

・水素原子；

・少なくとも一つのヒドロキシルまたはC₁—C₂アルコキシ基を任意に有するC₁—C₄アルキル基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い別のヘテロ原子を任意に含む、5から7の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された任意に芳香族の複素環を任意に形成することができる；

・フェニル基；アミノフェニル基；4-N, N-ジエチルアミノフェニル基；メトキシフェニル基；

—アルキルカルボニルアミノ基 (RCO—NR'—)、式中、R基はC₁—C₄アルキル

20

30

40

50

- 基を表し、 R' 基は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －ウレイド基 ($N(R)_2 - CO - NR' -$)、式中、 R 及び R' は互いに独立に、水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －アルキルチオ基 ($R - S -$)、式中、 R 基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －アルキルスルホニルアミノ基 ($RSO_2 - NR' -$)、式中、 R' 基は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、 R 基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －シアノ基；
- －トリフルオロメチル基 (CF_3)；
- * R_2 及び R_3 基は、同一または異なっても良く、互いに独立に以下のものを表し；
- －ハロゲン原子；
- －一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、窒素、硫黄、 CO 、 SO 、及び SO_2 、またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換された $C_1 - C_{16}$ アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；
- －ヒドロキシ基；
- － $C_1 - C_4$ アルコキシ基；
- － $C_2 - C_4$ (ポリ) ヒドロキシアルコキシ基；
- －ヒドロキシカルボニル基；
- －アルコキシカルボニル基 ($RO - CO -$)、式中、 R は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －アルキルカルボニルオキシ基 ($RCO - O -$)、式中、 R は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －任意に置換されたアリールオキシ基；
- －任意に置換されたアリールアミノ基；
- －少なくとも一つのヒドロキシルまたは $C_1 - C_2$ アルコキシ基を任意に有する、同一または異なっても良い一つまたは二つの $C_1 - C_4$ アルキル基で任意に置換されたアミノ基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い別のヘテロ原子を任意に含む、5 から 7 の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された任意に芳香族の複素環を任意に形成することができる；
- －アルキルカルボニルアミノ基 ($RCO - NR' -$)、式中、 R 基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、 R' 基は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －(ジ) (アルキル) アミノカルボニル基 ($(R)_2 N - CO -$)、式中、 R 基は互いに独立に水素または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －ウレイド基 ($N(R)_2 - CO - NR' -$)、式中、 R は互いに独立に $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、 R' は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －(ジ) (アルキル) アミノスルホニル基 ($(R)_2 N - SO_2 -$)、式中、 R 基は水素または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －アルキルチオ基 ($R - S -$)、式中、 R 基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －アルキルスルホニルアミノ基 ($RSO_2 - NR' -$)、式中、 R 基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、 R' 基は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －アルキルスルホニル基 ($RSO_2 -$)、式中、 R 基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
- －シアノ基 ($-CN$)；
- －トリフルオロメチル基 (CF_3)；
- * 二つの隣接する R_2 基は、互いと、及びそれらが結合する炭素原子と共に、5 または 6 の環のメンバーを含む飽和または不飽和の、芳香族または非芳香族の (複素) 環基を形成することができる；
- * R_7 または R_8 基の一方は、それらが結合する窒素原子、及び $NR_7 R_8$ 基についてはオルト位に位置する R_2 基とともに、5 または 6 の環のメンバーを含む置換または非置換の飽和または不飽和複素環を形成することができる；
- * R_7 及び R_8 基は、それらが結合する窒素原子、及び $NR_7 R_8$ 基についてはオルト位に位置する R_2 基とともに、5 または 6 の環のメンバーを含む置換または非置換の飽和ま

10

20

30

40

50

たは不飽和複素環を形成することができる；

* m は 0 から 4 の間の整数であり； m が 4 未満である場合、非置換炭素原子は水素原子を有する；

* X は互いに独立に N または CR_2 を表し；

* o は 0 から 2 の間の整数であり； o が 2 未満である場合、非置換炭素原子は水素原子を有する；

* 二つの隣接する R_3 基は、互いと、及びそれらが結合する炭素原子と共に、6 の環のメンバーを含む置換または非置換の芳香族環を形成することができる；

* R_4 基は、同一または異なっても良く、以下のものを表す：

—一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、硫黄、 CO 、 SO 、及び SO_2 、またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換された $C_1 - C_{20}$ アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；

— $C_1 - C_4$ トリメチルシリルアルキル基；

—任意に置換されたフェニル基；

—任意に置換されたベンジル基；

* R_5 基は以下のものを表す：

—水素；

—一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、窒素、硫黄、 CO 、 SO 、及び SO_2 、またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換された $C_1 - C_{20}$ アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；

—任意に置換されたフェニル基；

—任意に置換されたベンジル基；

—アルキルカルボニル基 ($R-CO-$)、式中、 R は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

—アルキルスルホニル基 ($R-SO_2-$)、式中、 R は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

—アリールスルホニル基 ($R'-SO_2-$)、式中、 R' は任意に置換されたフェニルまたはベンジル基を表す；

—(ジ) (アルキル) アミノスルホニル基 ($(R)_2N-SO_2-$)、式中、 R 基は独立に水素または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

—(ジ) (アルキル) アミノカルボニル基 ($(R)_2N-CO-$)、式中、 R 基は独立に水素または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

* R_5 基は、 NR_5 基についてオルト位に位置する R_2 基、及び R_5 で置換された窒素原子と共に、5 または 6 の環のメンバーを含む置換または非置換の飽和または不飽和複素環を形成することができる；

* R_6 基は以下のものを表す：

—水素；

—一つ以上のヘテロ原子で、及び／または酸素、窒素、硫黄、 CO 、 SO 、及び SO_2 、またはそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む一つ以上の基で任意に中断された、任意に置換された $C_1 - C_{16}$ アルキル基；前記アルキル基はニトロ、ニトロソ、ペルオキシ、またはジアゾ官能基を含まない；

—少なくとも一つのヒドロキシまたは $C_1 - C_2$ アルコキシ基を任意に有する、同一または異なっても良い一つまたは二つの $C_1 - C_4$ アルキル基で任意に置換されたアミノ基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い少なくとも一つの他のヘテロ原子を任意に含む、5 または 6 の環のメンバーを含む任意に置換された飽和または不飽和または芳香族の複素環を任意に形成することができる；

—アルキルカルボニルアミノ基 ($RCO-NR'-$)、式中、 R 基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、 R' 基は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

—ウレイド基 ($N(R)_2CO-NR'-$)、式中、 R は互いに独立に $C_1 - C_4$ アルキ

10

20

30

40

50

ル基を表し、 R' は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
 —アルキルスルホニルアミノ基 ($RSO_2 - NR' -$)、式中、 R 基は $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、 R' 基は水素原子または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；
 —ヒドロキシカルボニル基 ($HOOC -$)；
 — $C_1 - C_4$ アルコキシカルボニル基 ($RO - CO -$)；
 —任意に置換されたフェニル基；
 —任意に置換されたベンジル基；
 * p は 0 から 3 の間の整数であり； p' は 0 から 4 の間の整数であり； p が 3 未満である、または p' が 4 未満である場合、非置換炭素原子は水素原子を有する；
 * 結合 a は、 GR_6 基の炭素原子に複素環基 W_1 を結合し；
 * Z は少なくとも一つの第四級化窒素原子を含む $C_2 - C_{20}$ アルキレン基を表し；
 * 結合 b は、複素環基 W_1 の窒素原子にカチオン基 Z を結合し；
 * 式 (I) の化合物の電気的中性は、一つ以上の化粧品的に許容可能なアニオン A_n 、または同一であってもなくても良い化粧品的に許容可能なアニオン A_n の混合物によって確保されている】。

10

【0007】

同様に、本発明の主題は、上述の式 (I) の一つ以上のモノ発色性ヒドラゾン化合物を含む、ヒトケラチン繊維、特に毛髪の染色用組成物である。

【0008】

本発明の別の主題は、
 —前記染色組成物をケラチン繊維に適用する工程；
 —所望の効果を有するに十分な期間に亘り作用させる工程
 を実施することを含む、ヒトのケラチン繊維の染色方法に関する。

20

【0009】

本発明は更に、本発明に係る組成物を含む第一の区画、及び少なくとも一つの酸化剤を含む組成物を含む第二の区画を有する多区画装置に関する。

【0010】

本発明の変形例によれば、前記装置は、式 (I) の一つ以上のポリカチオン性モノ発色性染料を含む組成物を含む第一の区画、一つ以上のカップラーと任意に会合した一つ以上の酸化ベースから選択される少なくとも一つの酸化染料前駆体を含む第二の区画、及び少なくとも一つの酸化剤を含む組成物を含む第三の区画を含む。

30

【0011】

上述のヒドラゾン官能基を含む化合物は、繊維とのその親和性に関する利点に加えて、紫色までの範囲であって良い着色を有し、そのような染料で従来達成されている色の範囲を広げることが可能である。

【0012】

それらはまた、明色化アルカリ条件下で安定である。

【0013】

更にこれらの化合物は、一つ以上のリンカーアームで互いに結合したいくつかの発色団を含む染料のための合成中間体を構成できる。

40

【0014】

しかしながら本発明の他の特徴及び利点は、本明細書及び提供されるであろう実施例を読むことで、より明確に示されるであろう。

【0015】

以下の文脈では、他に記載がなければ、値の範囲を限界付ける限界値はこの範囲に含まれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の目的のため、他に記載がなければ以下の意味を有する：
 —アルキル基は直鎖状または分枝状である；

50

ーアルキル基または基のアルキル部分は、以下の群から選択される少なくとも一つの置換基を含む場合に、「置換されている」と称される：

- ・ヒドロキシル；
- ・ $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_4$ (ポリ) ヒドロキシアルコキシ；
- ・少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する、同一または異なっても良い一つ以上の $C_1 - C_4$ アルキル基で任意に置換されたアミノ基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い少なくとも一つの他のヘテロ原子を任意に含む、5 または 6 の環のメンバーを含む複素環を形成することができる；
- ーアリール若しくはヘテロアリール、または基のアリール若しくはヘテロアリール部分は、以下のものから選択される炭素原子によって有される少なくとも一つの置換基を含む場合に、「置換されている」と称される：

- ・ヒドロキシル、 $C_1 - C_2$ アルコキシ基、 $C_2 - C_4$ (ポリ) ヒドロキシアルコキシ、アシルアミノ、少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する、同一または異なっても良い二つの $C_1 - C_4$ アルキル基で置換されたアミノ基、または前記二つの基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い別のヘテロ原子を任意に含む、5 または 7 の環のメンバー、好ましくは 5 または 6 の環のメンバーを含む複素環を形成することができるものから選択される一つ以上の基で任意に置換された $C_1 - C_{16}$ 、好ましくは $C_1 - C_8$ アルキル基；

- ・塩素、フッ素、または臭素のようなハロゲン原子；

- ・ヒドロキシル基；

- ・ $C_1 - C_2$ アルコキシ基； $C_2 - C_4$ (ポリ) ヒドロキシアルコキシ；

- ・少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する、同一または異なっても良い一つ以上の $C_1 - C_4$ アルキル基で任意に置換されたアミノ基、または二つの任意に置換された $C_1 - C_2$ アルキル基で置換されたアミノ基；

- ・アルキルカルボニル基 ($-NR-COR'$)、式中、R 基は水素原子、または少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する $C_1 - C_4$ アルキル基であり、R' 基は $C_1 - C_2$ アルキル基である；

- ・(ジ) (アルキル) アミノカルボニル基 ($(R)_2N-CO$)、式中、R 基は同一でも異なっても良く、水素原子、または少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する $C_1 - C_4$ アルキル基である；

- ・ヒドロキシカルボニル基 ($HOOC-$)；

- ・アルコキシカルボニル基 ($RO-CO-$)、式中、R 基は $C_1 - C_4$ アルキル基である；

- ・アルキルスルホニルアミノ基 ($R'SO_2-NR-$)、式中、R 基は水素原子、または少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する $C_1 - C_4$ アルキル基であり、R' 基は $C_1 - C_2$ アルキル基、またはフェニル基である；

- ・アミノスルホニル基 ($(R)_2N-SO_2-$)、式中、R 基は同一でも異なっても良く、水素原子、または少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

ー非芳香族基または(複素)環基の環状または複素環状部分は、以下のものから選択される、炭素原子によって有される少なくとも一つの置換基を含む場合に、置換されていると称される：

- ・ヒドロキシル基；

- ・ $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_2 - C_4$ (ポリ) ヒドロキシアルコキシ；

- ・アルキルカルボニルアミノ ($RCO-NR'-$)、式中、R' 基は水素原子、または少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する $C_1 - C_4$ アルキル基であり、R 基は $C_1 - C_2$ アルキル基、または少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する、同一または異なっても良い二つの $C_1 - C_4$ アルキル基で置換されたアミノ基であり、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い少なくとも一つの他のヘテロ原子を任意に含む、5 または 6 の環のメンバーを含む複素環を形成することが

10

20

30

40

50

できる。

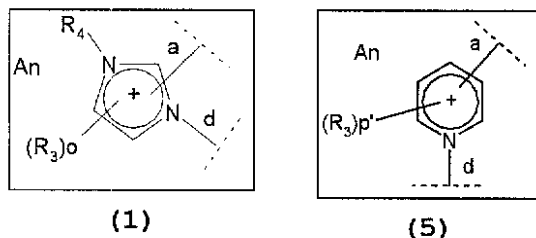
【0017】

上述の通り、本発明の第一の主題は、上式（I）に対応する化合物からなる。

【0018】

本発明の変形例によれば、前記ポリカチオン化合物は、 W_1 が下式の複素環基を表すようなものである：

【化3】



10

【0019】

R_3 及び R_4 基、 o 、 p' 、 a 、及び b は、上記のものと同じ意味を有する。

【0020】

本発明の有利な実施態様によれば、式（I）のポリカチオン性化合物は、とりわけ R_1 基が以下のものから選択されるようなものである：

20

－水素；

－ヒドロキシル； $C_1 - C_2$ アルコキシ； $C_2 - C_4$ （ポリ）ヒドロキシアルコキシ；同一であってもなくても良い一つまたは二つの $C_1 - C_2$ アルキルで置換されたアミノ；チオ（SH）； $C_1 - C_4$ チオアルキル（ $-RS$ ）；（ $C_1 - C_4$ ）アルキルスルフィニル；（ $C_1 - C_4$ ）アルキルスルホニルから選択される、同一であってもなくても良い一つ以上の基で任意に置換された $C_1 - C_4$ アルキル基；

－アルキルカルボニル基（ $R-CO-$ ）、式中、 R は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

－アルキルスルホニル基（ RSO_2- ）、式中、 R は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

－アリールスルホニル基（ $R'SO_2-$ ）、式中、 R' は任意に置換されたフェニルまたはベンジル基を表す；

30

－（ジ）（アルキル）アミノスルホニル基（ $(R)_2N-SO_2-$ ）、式中、 R 基は独立に水素または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；アリールスルホニル基（ $R'SO_2-$ ）、式中、 R' は任意に置換されたフェニルまたはベンジル基である；

－（ジ）（アルキル）アミノカルボニル基（ $(R)_2N-CO-$ ）、式中、 R 基は独立に水素または $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

－塩素原子；

－ヒドロキシル基；

－ $C_1 - C_4$ アルコキシ基；

－ $C_2 - C_4$ ヒドロキシアルコキシ基；

－ヒドロシカルボニル基；

40

－アルコシカルボニル基（ $RO-CO-$ ）、式中、 R は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

－アルキルカルボニルオキシ基（ $RCO-O-$ ）、式中、 R は $C_1 - C_4$ アルキル基を表す；

－任意に置換されたアリーロキシ基；

－ NR_7R_8 基、式中、 R_7 及び R_8 は互いに独立に以下のものを表す：

・水素原子；

・少なくとも一つのヒドロキシルまたは $C_1 - C_2$ アルコキシ基を任意に有する $C_1 - C_4$ アルキル基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い別のヘテロ原子を任意に含む、5 から 7 の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された任意に芳香族の複素環を任意に形成することができる

50

；

・フェニル基；アミノフェニル基；4-N, N-ジエチルアミノフェニル基；メトキシフェニル基；

－アルキルカルボニルアミノ基（ $\text{RCO}-\text{NR}'$ －）、式中、R基は C_1-C_4 アルキル基を表し、R'基は水素原子または C_1-C_4 アルキル基を表す；

－アルキルスルホニルアミノ基（ $\text{RSO}_2-\text{NR}'$ －）、式中、R'基は水素原子または C_1-C_4 アルキル基を表し、R基は C_1-C_4 アルキル基を表す。

【0021】

好ましくは、 R_1 基は以下のものから選択される：

－水素；

－ヒドロキシル； C_1-C_2 アルコキシ基で任意に置換された C_1-C_4 アルキル基；

－塩素原子；

－ヒドロキシル基；

－ C_1-C_4 アルコキシ基；

－ C_2-C_4 ヒドロキシアルコキシ基；

－ヒドロキシカルボニル基；

－アルコキシカルボニル基（ $\text{RO}-\text{CO}-$ ）、式中、Rは C_1-C_2 アルキル基を表す；

－非置換アリールオキシ基；

－ NR_7R_8 基、式中、 R_7 及び R_8 は互いに独立に以下のものを表す：

・水素原子；

・少なくとも一つのヒドロキシルまたは C_1-C_2 アルコキシ基を任意に有する C_1-C_4 アルキル基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い別のヘテロ原子を任意に含む、5から7の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された任意に芳香族の複素環を任意に形成することができる；

・フェニル基；4-N, N-ジエチルアミノフェニル基；メトキシフェニル基；

－アルキルカルボニルアミノ基（ $\text{RCO}-\text{NR}'$ －）、式中、R基は C_1-C_4 アルキル基を表し、R'基は水素原子または C_1-C_4 アルキル基を表す；

－アルキルスルホニルアミノ基（ $\text{RSO}_2-\text{NR}'$ －）、式中、R'基は水素原子または C_1-C_2 アルキル基を表し、R基は C_1-C_2 アルキル基を表す。

【0022】

本発明の特に好ましい実施態様によれば、 R_1 基は、水素、塩素、ヒドロキシル、メチル、エチル、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、メトキシ、ヒドロキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、アミノ、(ジ)メチルアミノ、(トリ)エチルアミノ、または(ジ)-2-ヒドロキシエチルアミノ基、ピロリドン基、フェニルアミノ、4-メトキシフェニルアミノ、4-アミノフェニルアミノ、または4-N, N-ジエチルアミノフェニルアミノ基、メチルスルホニルアミノ基（ $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{NH}-$ ）、またはメチルカルボニルアミノ基（ $\text{CH}_3\text{CONH}-$ ）を表す。

【0023】

本発明の有利な変形例によれば、 R_1 が $-\text{NR}_7\text{R}_8$ 基を表す場合、 R_7 または R_8 基の一方は、それらが結合する窒素原子、及び NR_7R_8 基についてオルト位で位置する R_2 基と共に、5または6の環のメンバーを含む飽和または不飽和の置換または非置換複素環を形成する。

【0024】

かくして変形例によれば、 $-\text{NR}_7\text{R}_8$ 基は、ヒドロキシルまたはメトキシで任意に置換された芳香族環と共に、以下の基の位一つを形成することができる：

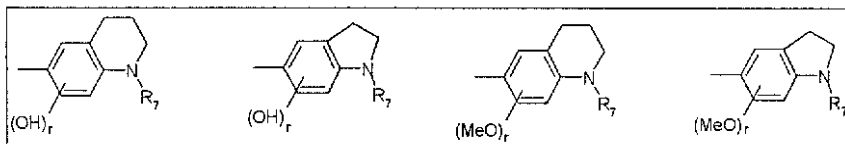
10

20

30

40

【化 4】



〔式中、 r は 0 または 1 である〕。

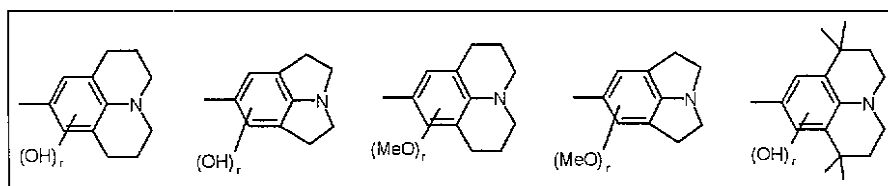
【0025】

本発明の別の有利な変形例によれば、 R_1 が $-NR_7R_8$ 基を表す場合、二つの R_7 及び R_8 基は、それらが結合する窒素原子、及び $-NR_7R_8$ 基についてオルト位で位置する R_2 基と共に、5 または 6 の環のメンバーを含む飽和または不飽和の置換または非置換複素環を形成する。

【0026】

例えば、 $-NR_7R_8$ 基は、ヒドロキシルまたはメトキシで任意に置換された芳香族環と共に、以下の基の位一つを形成することができる：

【化 5】



〔式中、 r は 0 または 1 である〕。

【0027】

R_2 及び R_3 基に関しては、後者は互いに独立に、とりわけ以下のものから選択される：

— 塩素原子；

— ヒドロキシル、 C_1-C_2 アルコキシ、アミノ、チオ、 C_1-C_2 ((ジ)アルキル)アミノ、 C_1-C_2 アルキルスルホニルアミノ、及び C_1-C_2 アルキルスルホニル基から選択される、同一であってもなくても良い一つ以上の基で任意に置換された C_1-C_6 アルキル基；

— ヒドロキシル基；

— C_1-C_4 アルコキシ基； C_2-C_4 ヒドロキシアルコキシ基；

— ヒドロキシカルボニル基；

— (C_1-C_4) アルコキシカルボニル基；

— (C_1-C_4) アルキルカルボニルオキシ基；

— 任意に置換されたアリールオキシ基；

— 少なくとも一つのヒドロキシルまたは C_1-C_2 アルコキシ基を任意に有する、同一または異なっても良い一つまたは二つの C_1-C_4 アルキル基で任意に置換されたアミノ基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、窒素と同一または異なっても良い別のヘテロ原子を任意に含む、5 または 7 の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された任意に芳香族の複素環を任意に形成することができる；

— (C_1-C_4) アルキルカルボニルアミノ基；

— アミノカルボニル基、(C_1-C_4) (ジ)アルキルアミノカルボニル基；

— アミノスルホニル基、(C_1-C_4) (ジ)アルキルアミノスルホニル基；

— (C_1-C_4) アルキルチオ基；

— (C_1-C_4) アルキルスルホニルアミノ基；

— シアノ基 ($-CN$)；

— フェニル基；

10

20

30

40

50

- ートリフルオロメチル基；
- ーチオ基；
- ー(C₁－C₄)アルキルスルホニル基。

【0028】

好ましくは、R₂及びR₃基は、後者は互いに独立に、以下のものから選択される：

- ー塩素原子；
- ーヒドロキシル、C₁－C₂アルコキシ、アミノ、チオ、C₁－C₂((ジ)アルキル)アミノ、C₁－C₂アルキルスルホニルアミノ、及びC₁－C₂アルキルスルホニル基から選択される、同一であってもなくても良い一つ以上の基で任意に置換されたC₁－C₈アルキル基；

10

- ーヒドロキシル基；
- ーC₁－C₄アルコキシ基；
- ー(C₂－C₄)アルコキシカルボニル基；
- ー任意に置換されたアリールオキシ基；
- ー以下のもので任意に置換されたアミノ基：
 - ・ヒドロキシルまたはC₁－C₂アルコキシ基を任意に有する、同一または異なっても良い一つまたは二つのC₁－C₄アルキル基であって、前記アルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、5または7の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された複素環を任意に形成することができる；
 - ・一つまたは二つのフェニル、アミノフェニル、またはメトキシフェニル基
- ー(C₁－C₄)アルキルカルボニルアミノ基、式中、アミノ官能基は(C₁－C₄)アルキル基で置換されるか非置換である；

20

- ーヒドロキシカルボニル基；
- ーアミノカルボニル基；
- ーアミノスルホニル、または(C₁－C₄)(ジ)アルキルアミノスルホニル基；
- ー(C₁－C₂)アルキルスルホニルアミノ基；
- ー(C₁－C₂)アルキルスルホニル基；
- ー(C₁－C₄)アルキルチオ基；
- ーフェニル基；
- ートリフルオロメチル基；
- ーチオ基。

30

【0029】

好ましくは、R₂及びR₃基は互いに独立に、塩素原子；メチル、エチル、2ーヒドロキシエチル、または2ーメトキシエチル基；ヒドロキシル基；メトキシまたはエトキシ基；メチルスルホニル基；メチルカルボニルアミノ基(CH₃CONH-)；ヒドロキシカルボニル基；アミノ、(ジ)メチルアミノ、(ジ)エチルアミノ、または(ジ)ー2ーヒドロキシエチルアミノ基；ピロリドン基；メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニル基；フェニル基；メチルスルホニルアミノ基(CH₃SO₂NH-)；4ーメトキシフェニルアミノまたは4ーアミノフェニルアミノ基を表す。

【0030】

40

本発明の特定の変形例によれば、二つの隣接するR₂基は、互いと、及びそれらが結合する炭素原子と共に、5または6の環のメンバーを含む任意に芳香族の置換または非置換環基を形成する。とりわけ、この変形例の文脈で形成された芳香族基は、非置換フェニル環である。

【0031】

本発明の有利な変形例によれば、二つの隣接するR₃基は、互いと、及びそれらが結合する炭素原子と共に、6の環のメンバーを有する置換または非置換芳香族環を形成する。とりわけ、この変形例の文脈で形成された芳香族基は、非置換フェニル環である。

【0032】

R₄基に関しては、とりわけ以下のものを表す：

50

ーヒドロキシル、 C_1-C_4 アルコキシ、一つまたは二つの C_1-C_2 アルキル基で任意に置換されたアミノから選択される基で任意に置換された C_1-C_8 、好ましくは C_1-C_8 アルキル基；

ー C_1-C_4 トリメチルシリルアルキル基；

ー塩素、ヒドロキシル基、アミノ基から選択される一つまたは二つの基で任意に置換されたフェニル基；

ー塩素、ヒドロキシル基、アミノ基から選択される一つまたは二つの基で任意に置換されたベンジル基。

【0033】

好ましくは R_4 基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-ヒドロキシエチル、3-メトキシプロピル、4-クロロフェニル、フェニル、ベンジル、または3,4-ジヒドロキシベンジル基を表す。

10

【0034】

R_5 基に関しては、とりわけ以下のものを表す：

ー水素；

ー少なくとも一つのヒドロキシル基、少なくとも一つの C_1-C_2 アルコキシ基、または少なくとも一つのヒドロシカルボニル基で任意に置換された C_1-C_6 アルキル基；

ー塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素のような少なくとも一つのハロゲン原子；または少なくとも一つのヒドロキシル及び／またはアミノ基で任意に置換されたフェニル基；

ー一つ以上のヒドロキシル及び／またはアミノ基で任意に置換されたベンジル基；

20

ー (C_1-C_4) アルキルカルボニル基；

ー (C_1-C_4) アルキルスルホニル基。

【0035】

特定の好ましい実施態様によれば、 R_5 基は、水素原子、メチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、アセチル基 (CH_3CO-)、メチルスルホニル基 (CH_3SO_2-)、フェニル基、一つ以上のヒドロキシルまたはアミノまたはそれらの組み合わせで任意に置換されたベンジル基を表す。

【0036】

本発明のより好適な変形例によれば、 R_5 基は、水素原子、メチル基、2-ヒドロキシエチル基； CH_3CO- 基、 CH_3SO_2- 基、または非置換ベンジル基を表す。

30

【0037】

R_5 はまた、 R_5 基についてオルト位に位置する R_2 基、及び R_5 で置換された窒素原子と共に、5または6の環のメンバーを含む飽和または不飽和複素環を形成することができ、それは非置換または置換されており、好ましくは非置換またはメチルで置換されている。

【0038】

式 (I) では、 R_6 基は好ましくは以下のものを表す：

ー水素原子；

ーヒドロキシル、 C_1-C_2 アルコキシ、 C_2-C_4 (ポリ) ヒドロシアルコキシ、アミノ、チオ、 C_1-C_2 (ジ) アルキルアミノ、チオ ($-SH$)、(C_1-C_4) アルキルスルフィニル、(C_1-C_4) アルキルスルホニル、及び (C_1-C_4) チオアルキル基から選択される、一つ以上の基で任意に置換された C_1-C_4 アルキル基；好ましくは、ヒドロキシル基で任意に置換された C_1-C_4 アルキル基；

40

ー少なくとも一つのヒドロキシルを任意に有する、同一または異なっても良い一つ以上の C_1-C_4 アルキル基で任意に置換されたアミノ基；

ーアルキルカルボニルアミノ基 ($RCO-NR-$)、式中、 R 基は互いに独立に C_1-C_4 アルキル基を表す；

ーアルキルスルホニルアミノ基 ($RSO_2-NR'-$)、式中、 R 及び R' 基は互いに独立に、水素原子または C_1-C_4 アルキル基を表す；

ーヒドロシカルボニル基 ($-COOH$) ；

50

$-C_1-C_2$ アルコシカルボニル基；
 $-$ ヒドロキシル、 C_1-C_2 アルコキシ、 C_2-C_4 (ポリ) ヒドロキシアлкоキシ、アミノ、及び C_1-C_2 (ジ) アルキルアミノ基から選択される、一つ以上の基で任意に置換されたフェニル基；好ましくは、ヒドロキシル及びアミノ基、またはそれらの組み合わせから選択される基で任意に置換されたフェニル基；
 $-$ ヒドロキシル、 C_1-C_2 アルコキシ、 C_2-C_4 (ポリ) ヒドロキシアлкоキシ、アミノ、及び C_1-C_2 (ジ) アルキルアミノ基から選択される、一つ以上の基で任意に置換されたベンジル基；好ましくは、ヒドロキシル及びアミノ基、またはそれらの組み合わせから選択される基で任意に置換されたベンジル基。

【0039】

10

より好ましくは、 R_6 基は以下のものを表す：

$-$ 水素；
 $-$ メチル、エチル、または 2-ヒドロキシエチル基；
 $-$ アミノ基；
 $-$ ヒドロシカルボニル基；
 $-$ メトシカルボニル基；
 $-$ メチルカルボニルアミノ基 ($CH_3CO-NH-$)；
 $-$ メチルスルホニルアミノ基 (CH_3SO_2-NH-)；
 $-$ ヒドロキシル及び／またはアミノ基、またはそれらの組み合わせで任意に置換されたフェニル基；
 $-$ ヒドロキシル及び／またはアミノ基、またはそれらの組み合わせで任意に置換されたベンジル基。

20

【0040】

とりわけ、 R_6 基は水素原子を表す。

【0041】

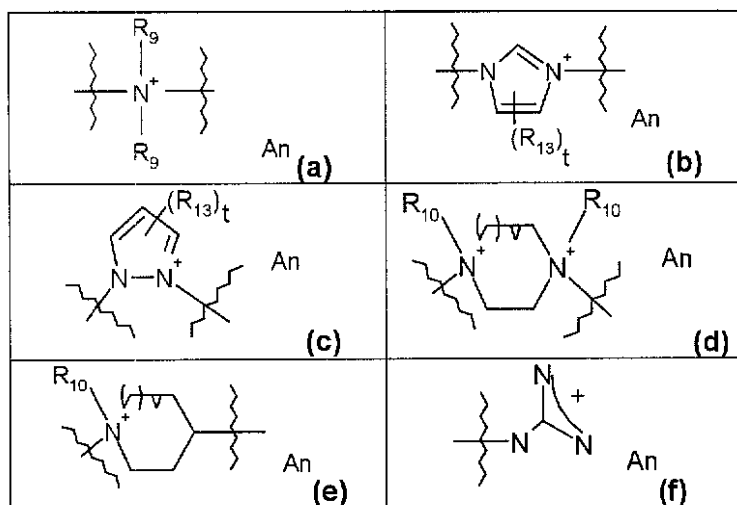
本発明に係るポリカチオン性化合物は、 Z が C_2-C_{20} アルキレン基である化合物からとりわけ選択される：

【0042】

1-下式に対応する、同一であってもなくても良い一つ以上の基で中断されたもの：

【化6】

30



40

[式中、

$-R_9$ 及び R_{10} は互いに独立に、 C_1-C_8 アルキル基； C_1-C_6 モノヒドロキシア
 ルキル基； C_2-C_6 ポリヒドロキシア
 ルキル基；(C_1-C_6) アルコキシ (C_1-C_6) アルキル基；任意に置換されたフェニルのようなアリール基；任意に置換されたベン
 ジルのようなアリールアルキル基；同一であっても異なっても良い一つまたは二つの C_1

50

— C_4 アルキル基でアミンが置換されている $C_1 - C_6$ アミノアルキル基； ($C_1 - C_6$) アルキルスルホニル基を表し；

—二つの R_9 基は、それらが結合する窒素原子と共に、5、6、または7の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された環を形成できる；

— R_{13} は、同一または異なっても良く、水素原子、臭素、塩素、またはフッ素から選択されるハロゲン原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、 $C_1 - C_4$ (ジ) アルキルアミノ基、ヒドロキシカルボニル基、 $C_1 - C_6$ アルキルカルボニル基、 $C_1 - C_6$ チオアルキル基、($C_1 - C_6$) アルキルチオ基、($C_1 - C_6$) アルキルスルホニル基、任意に置換されたベンジル基、メチル、ヒドロキシ、アミノ、及びメトキシ基から選択される一つ以上の基で任意に置換されたフェニル基を表し；

— An は有機または無機アニオン、あるいは有機または無機アニオンの混合物であり；

— t は0から3の間の整数であり、 $t < 3$ であれば、非置換炭素原子は水素原子を有する；

— v は1または2に等しい整数であり、好ましくは1に等しい]；

2—例えば酸素、窒素、硫黄、 $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基のような少なくとも一つのヘテロ原子、またはそれらの組み合わせを含む一つ以上のヘテロ原子または基で任意に中断されたもの；但しアゾ、ニトロ、ニトロソ、またはペルオキシ基が Z 基中に存在しない、または Z 基に結合しないことを条件とする；並びに

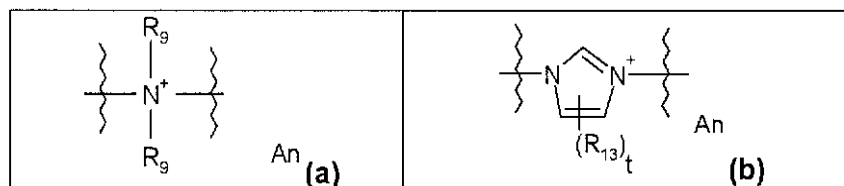
3—ヒドロシル、 $C_1 - C_2$ アルコキシ、 $C_2 - C_4$ (ポリ) ヒドロシアルコキシ、少なくとも一つのヒドロキシを任意に有する一つまたは二つの $C_1 - C_2$ 直鎖状アルキル基で置換されたアミノ、($C_1 - C_4$) トリアルキルシリル、またはイミダゾール基から選択される一つ以上の基で任意に置換されたもの。

【0043】

好ましくは、 Z は $C_2 - C_{20}$ アルキレン基を表す：

1—下式に対応する、同一であってもなくても良い一つまたは二つの基で中断されたもの：

【化7】



[式中、

— R_9 は互いに独立に、 $C_1 - C_8$ アルキル基； $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基；($C_1 - C_6$) アルコキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；フェニル基；ベンジル基を表し；

—二つの R_9 基は、それらが結合する窒素原子と共に、5または6の環のメンバーを含む飽和または不飽和の任意に置換された環を形成できる；

— R_{13} は、同一または異なっても良く、水素原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、または $C_1 - C_4$ (ジ) アルキルアミノ基を表し；

— An は化粧品的に許容可能な有機または無機アニオン、あるいは化粧品的に許容可能な有機または無機アニオンの混合物であり；

— t は0から3の間の整数であり、 $t < 3$ であれば、非置換炭素原子は水素原子を有する；

— v は1または2に等しい整数であり、好ましくは1に等しい]

；

2—ヒドロシル、 $C_1 - C_2$ アルコキシ、 $C_2 - C_4$ ヒドロシアルコキシ、ヒドロキシを任意に有する一つまたは二つの $C_1 - C_2$ 直鎖状アルキル基で置換されたアミノ、(

C₁ - C₃) トリアルキルシリル、またはイミダゾール基から選択される基で任意に置換されたもの。

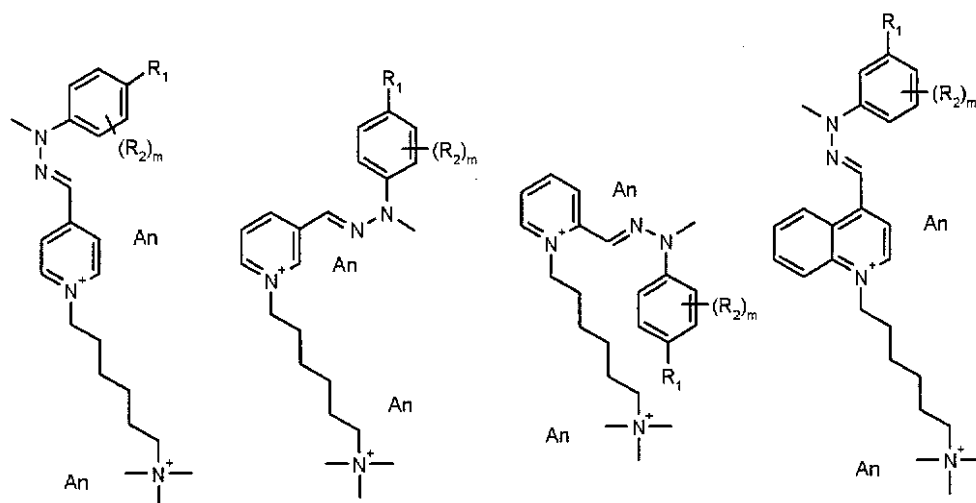
【0044】

本発明の有利な変形例によれば、本発明に係るポリカチオン性化合物は、XがC R₂を表し、R₂が同一であってもなくとも良く、上述の定義のものであるようなものである。

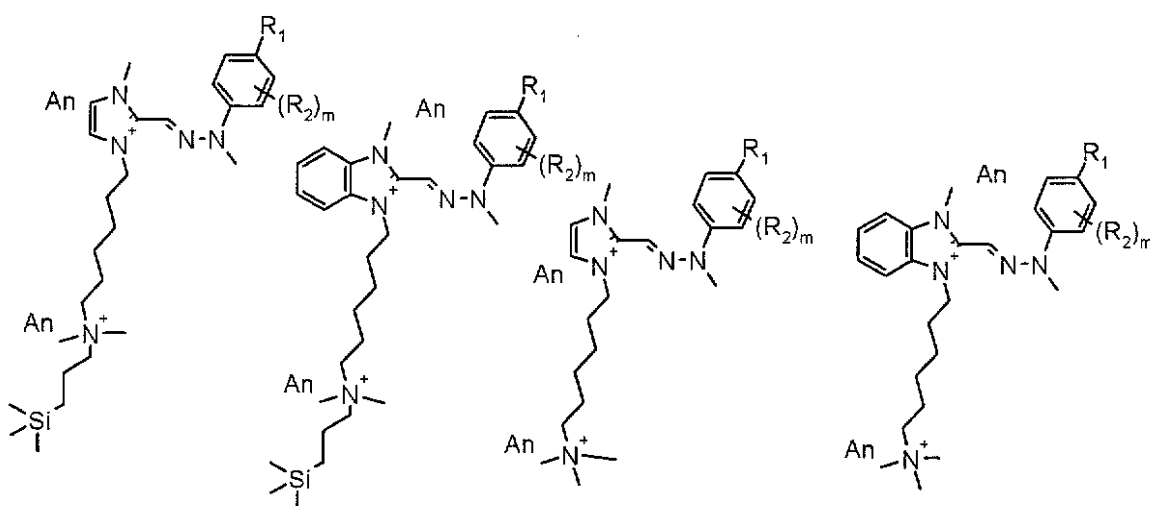
【0045】

とりわけ、本発明に係るポリカチオン性化合物は、下式に対応するもの、その互変異性体、並びにその酸との付加塩及びその溶媒和物である：

【化 8 - 1】

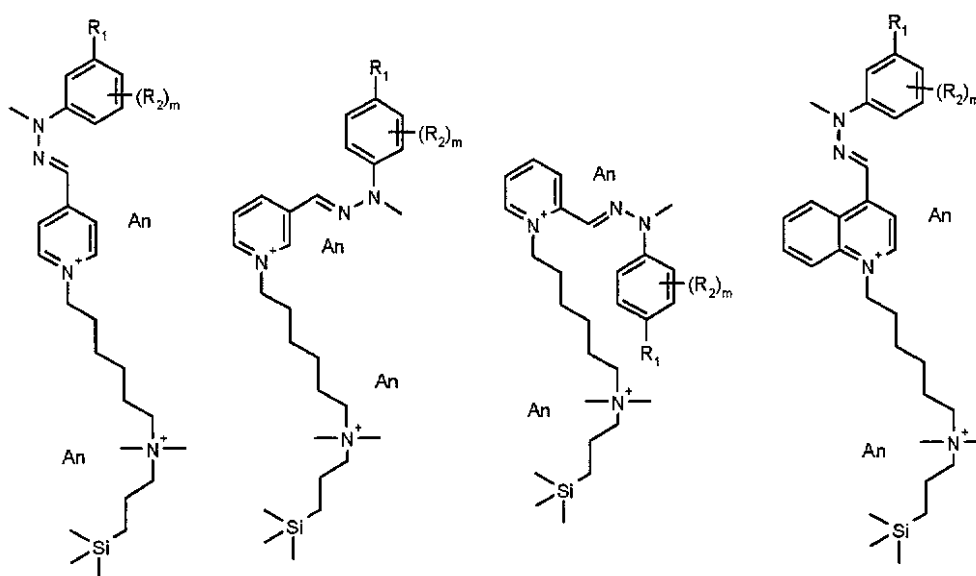


10



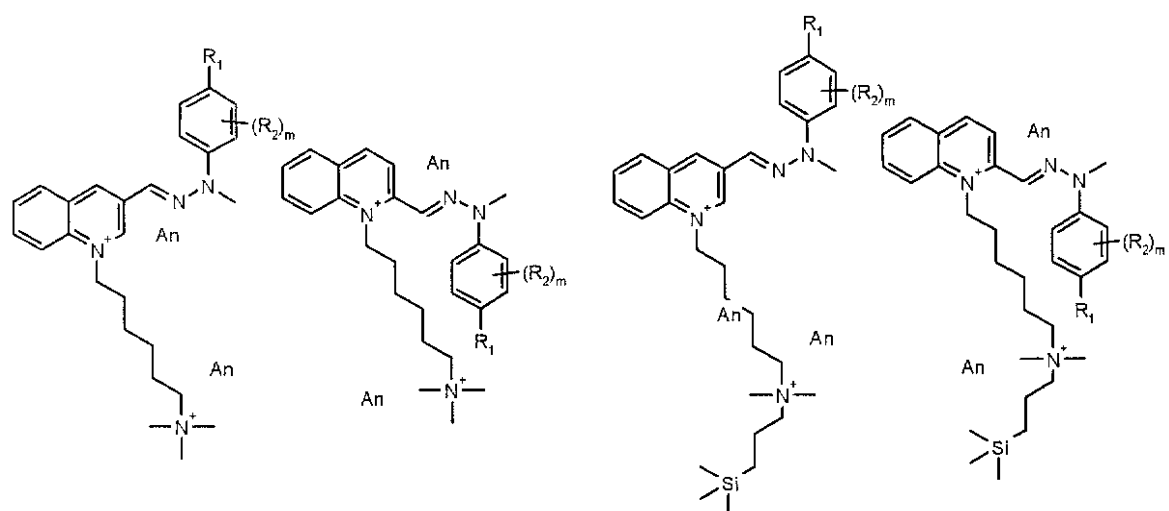
20

30

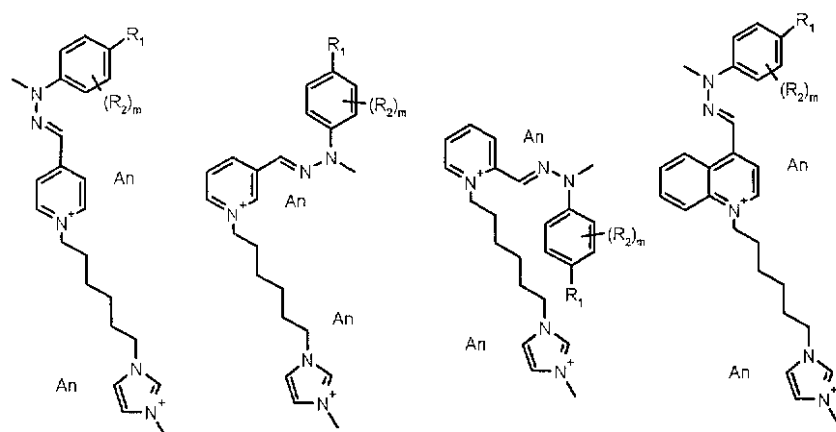


40

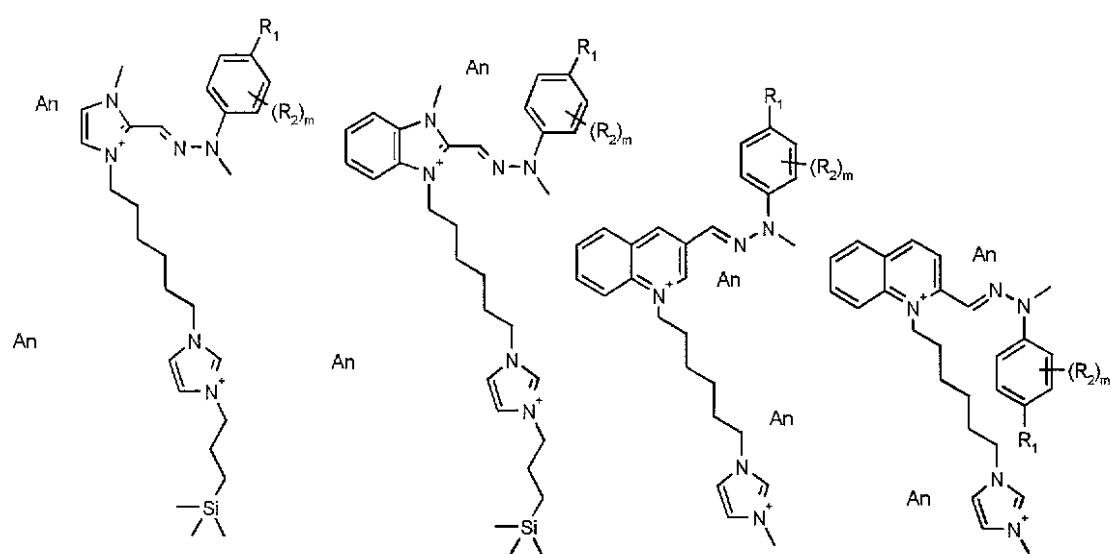
【化 8 - 2】



10



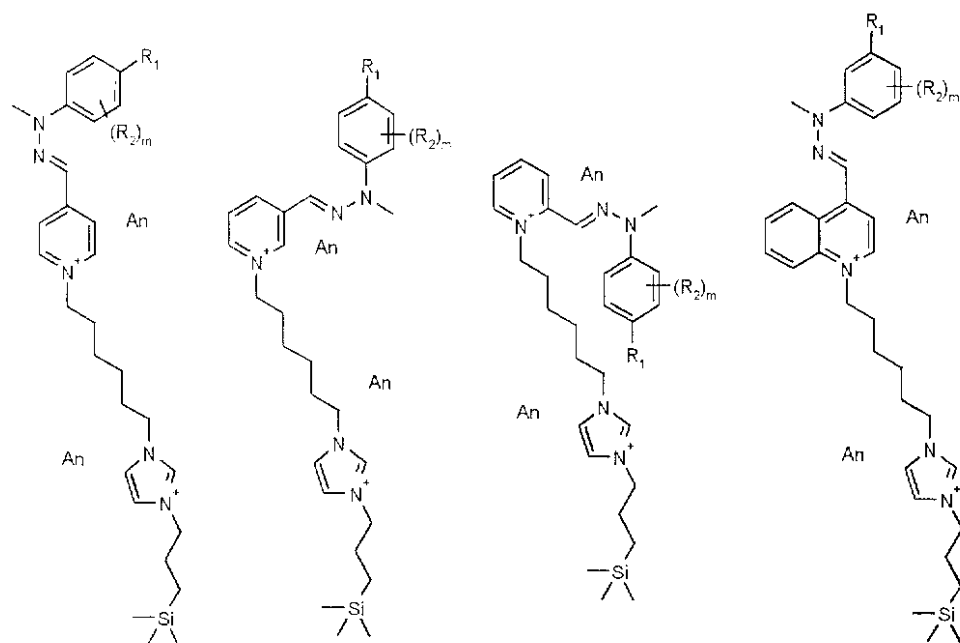
20



30

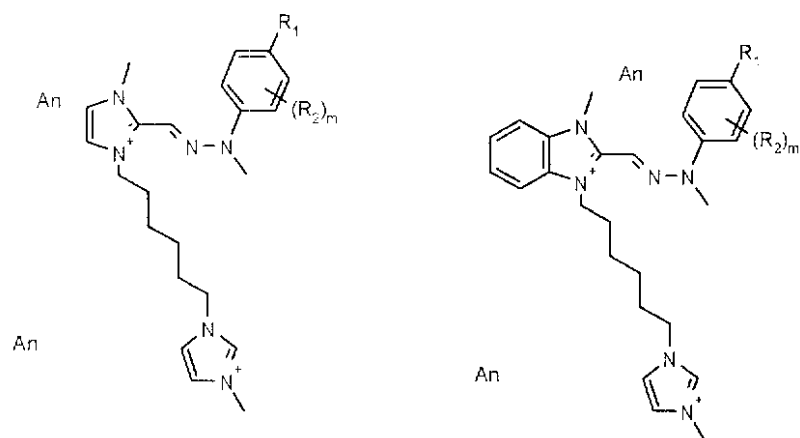
40

【化 8 - 3】



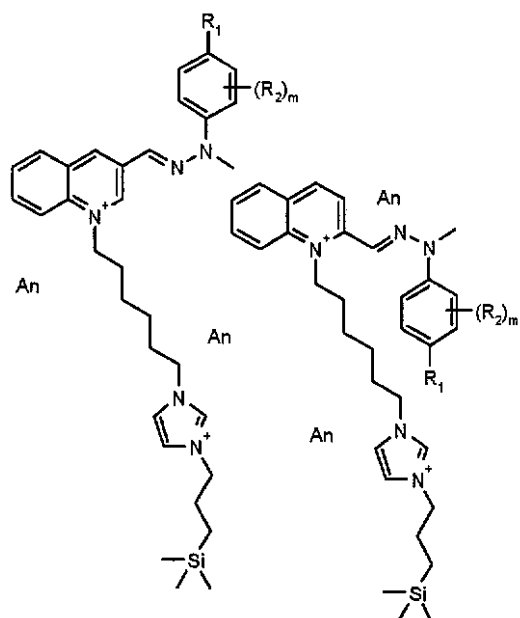
10

20

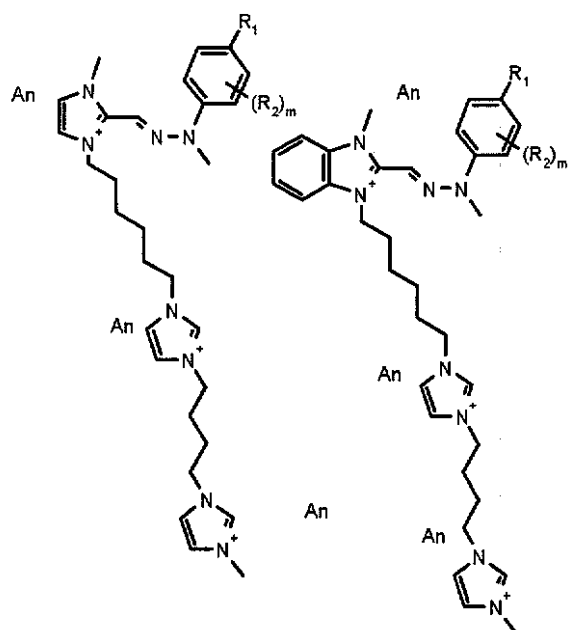


30

【化 8 - 4】



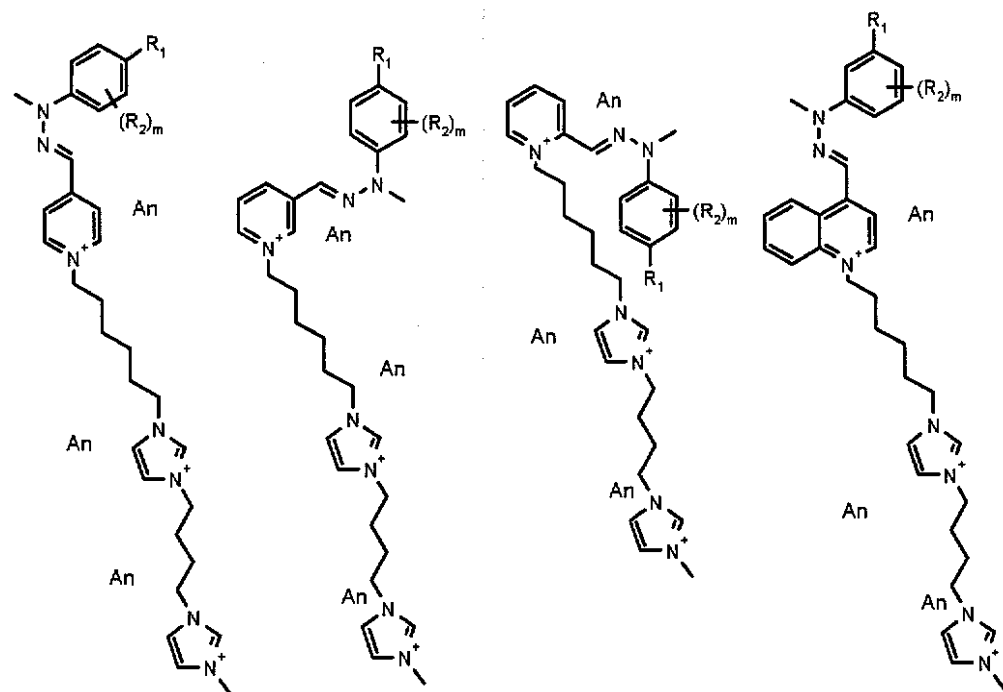
10



20

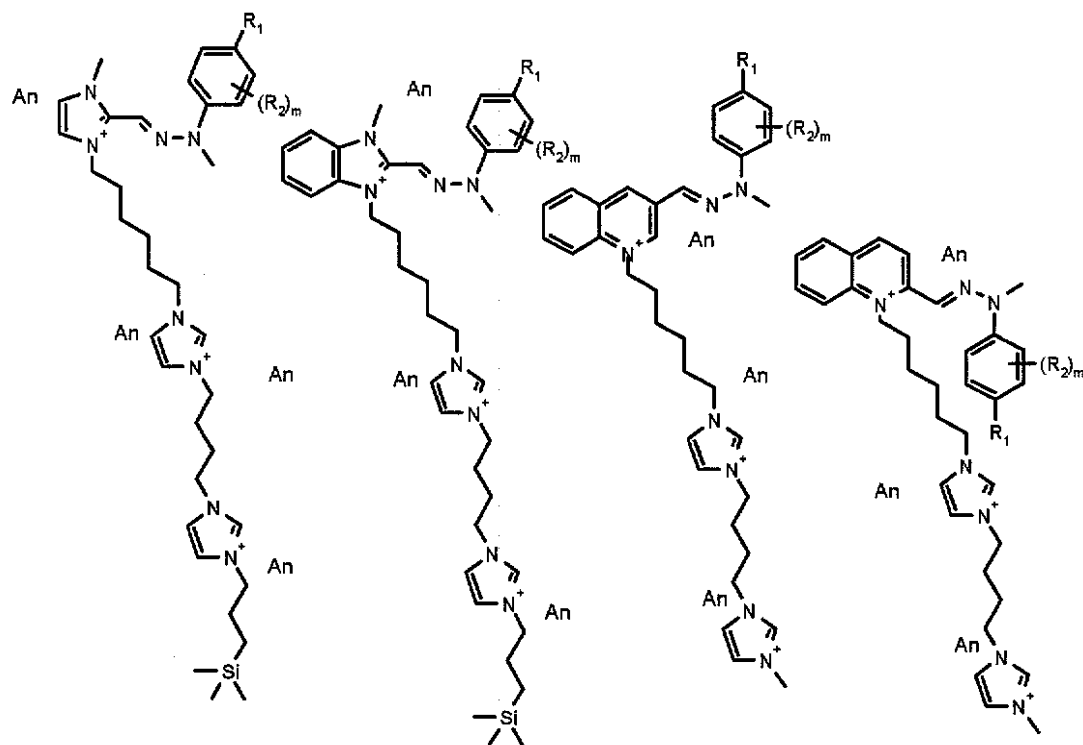
30

【化 8 - 5】



10

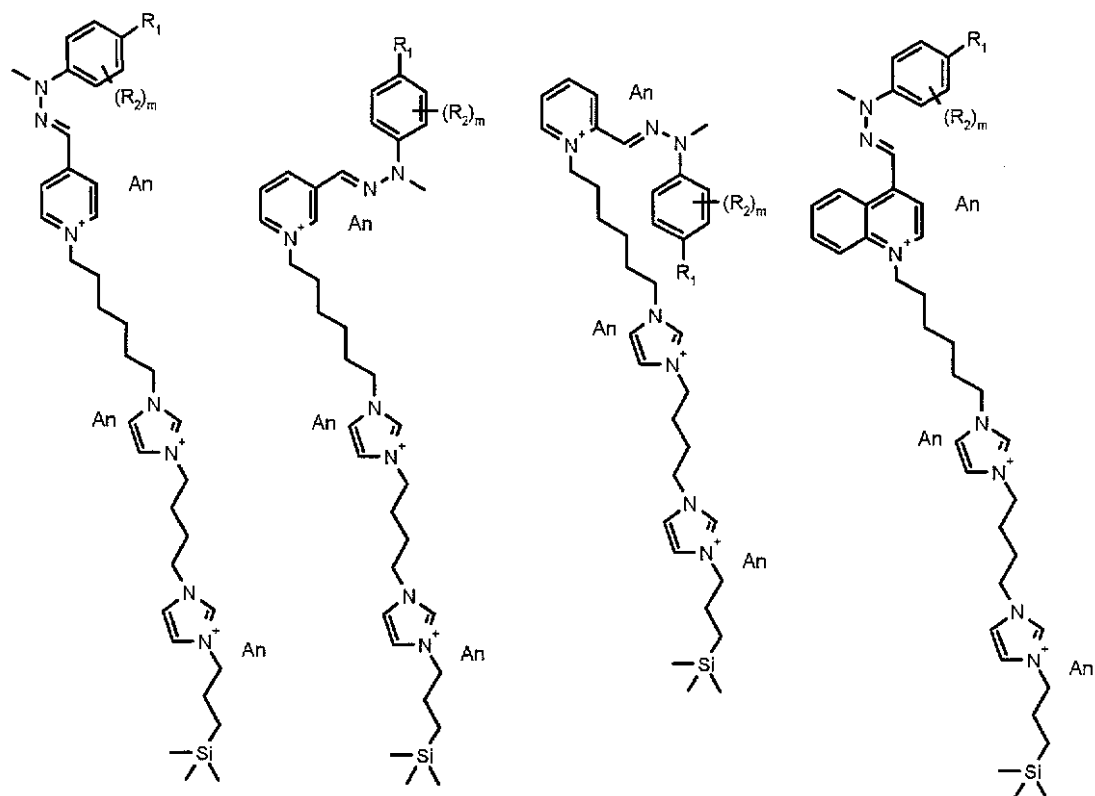
20



30

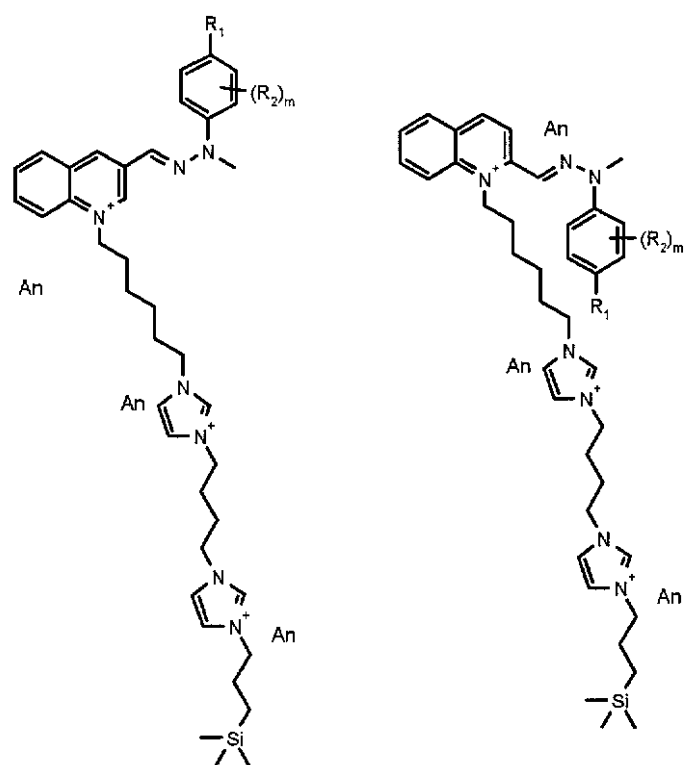
40

【化 8 - 6】



10

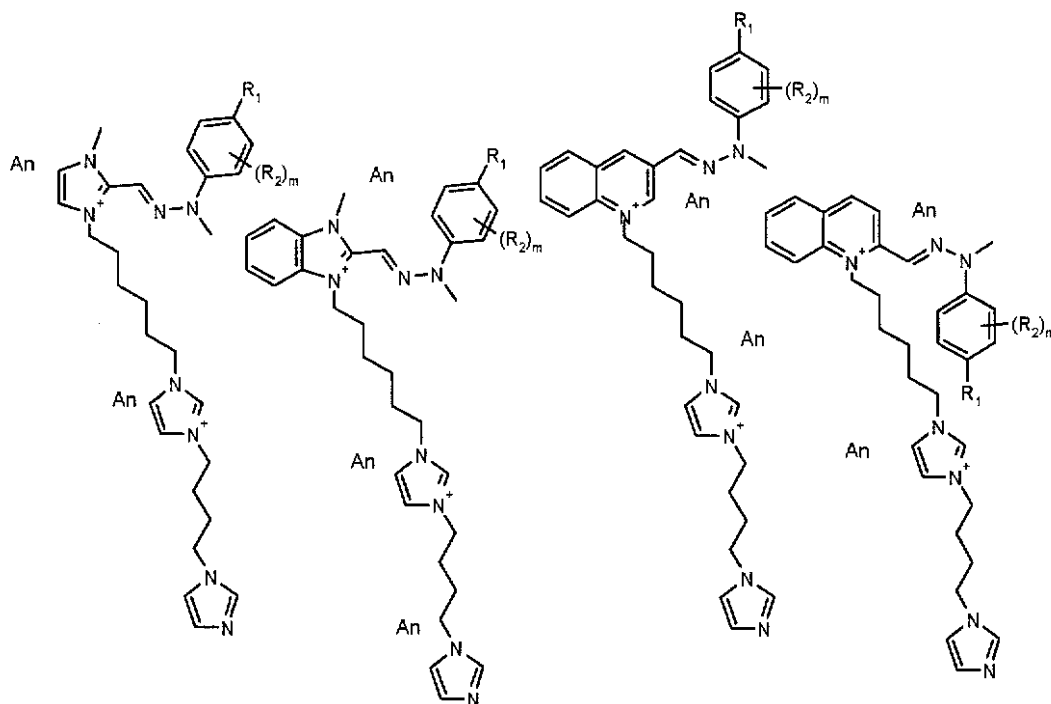
20



30

40

【化 8 - 7】



10

20

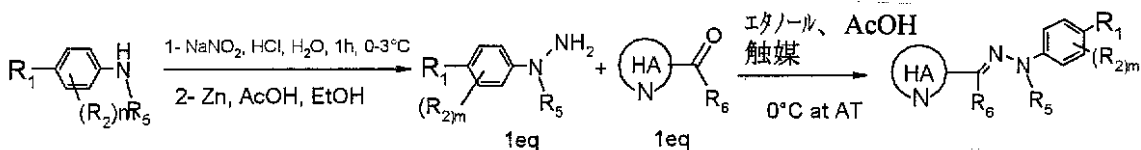
【 0 0 4 6 】

上式中、 R_1 、 R_2 、 m 、及び An は、上述と同じ意味を有し、 R は水素原子またはメチル基を表す。

【 0 0 4 7 】

これらの化合物は、以下の反応スキームの一つによって合成できる：

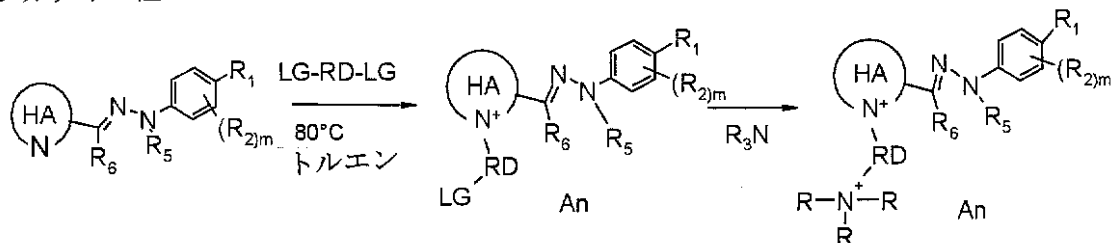
【化 9 - 1】



30

$HA = W1$ に対応する複素環

ジカチオン性ヒドラゾンの合成：

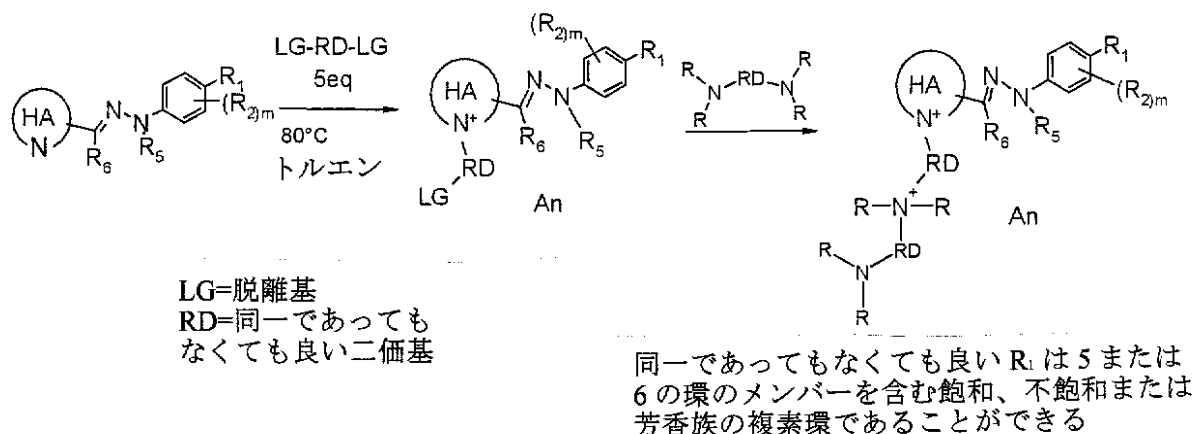


40

LG=脱離基
RD=二価基

同一であってもなくても良い R_1 は 5 または 6 の環のメンバーを含む飽和、不飽和または芳香族の複素環であることができる

【化 9 - 2】

Synthesis of dicationic hydrazone:

10

【0048】

二価基 RD は、Z 基の性質によって選択されることに注意すべきである；LG は一般的に、臭素または塩素のようなハロゲン原子、あるいはメシルまたはトシル基である；An はこれらの脱離基 LG から由来する。

20

【0049】

トリカチオン性化合物を得るために、脱離基を含む化合物、例えばハロゲン化化合物は、当業者に既知の態様で反応でき、第二のジカチオン性化合物合成の最終化合物と反応できる。結果として、末端アミン官能基の第四級化が実施されるであろう。

【0050】

ヒドラジン合成の第一の工程は、この化合物は市販品でなければ、第一の工程で、対応するアミンを亜硝酸ナトリウムと酸性水性媒体中で反応させることにより、既知の態様で実施できる。第二の工程では、亜鉛に基づく触媒を、酢酸及びエタノールの存在下で添加する。

【0051】

従来では、この反応を 0 °C から 13 °C の間、好ましくは 0 から 9 °C の間の温度で実施する。

30

【0052】

反応媒体から得られた生成物を単離することは必要ではない。

【0053】

ヘテロ芳香族ケトンまたはアルデヒドでのヒドラジン誘導体の縮合の第一の工程は、当業者に既知の態様でその後実施される。

【0054】

前記反応は有利には、触媒量の酸、例えば酢酸、パラトルエンスルホン酸、クエン酸等の存在下で実施される。

40

【0055】

この反応は通常、0 °C から 100 °C の間、好ましくは 0 °C から 80 °C の間の温度で実施される。

【0056】

従来では、前記反応は適切な溶媒の存在下で実施され、溶媒としては水、アルコール、例えばメタノールまたはエタノールまたはイソプロパノール、ジクロロメタン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジメチル-2-オキソヘキサヒドロピリジン、N-メチルピロリドン、またはスルホランが挙げられる。式 (1) から (8) の単位の前駆体である化合物がかくして得られる。

【0057】

50

複素環核の第四級反応がその後実施される。

【0058】

とりわけこの工程は、二つの脱離基（前記反応スキーム中でLG-RD-LGと称される）を有する大量（一般的に5から10当量）の誘導体を、事前の工程から得られる生成物と反応させることを含む。

【0059】

例としてこの誘導体は、任意に置換された α, ω -ジハロアルキル、例えば1,6-ジブROMOヘキサン、1,5-ジクロロペンタン、または1,5-ジヨードヘキサン、あるいはジアルキルスルホネートまたはジアリールスルホネート、例えば4-[(メチルスルホニル)オキシ]ブチルメタンスルホネート、または7-{[(4-メチルペンチル)スルホニル]オキシ}ヘプチル4-メチルベンゼンスルホネートであって良い。

10

【0060】

この反応は通常、50℃から130℃の間、好ましくは60℃から110℃の間の温度で実施される。

【0061】

従来では前記反応は、適切な溶媒、例えば1,2-ジクロロエタン、トルエン、3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン(DMPU)、ジメチルホルムアミド(DMF)、またはN-メチルピロリドン(NMP)の不存在下または存在下で実施される。

【0062】

20

最終工程では、生成した生成物を求核試薬（第三級アミン）の存在下で反応させる。

【0063】

前記反応スキーム中でNR₃と称される第三級アミンは、式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、または(f)のカチオン基の前駆体であり、本質的にイミダゾール、メチルイミダゾール、1-[4-(1H-イミダゾール-1-イル)ブチル]-1H-イミダゾール、またはトリメチルアミン、トリエチルアミン、またはN-メチルピロリドンのような第三級アミンに対応できる。

【0064】

この反応は通常、50℃から130℃の間、好ましくは60℃から110℃の間の温度で実施される。

30

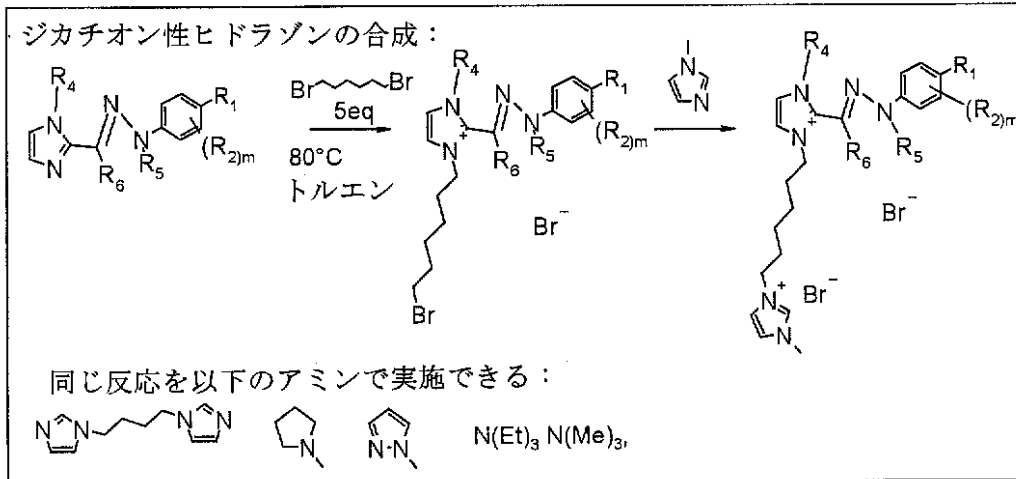
【0065】

従来では前記反応は、適切な溶媒、例えばジメチルホルムアミド、ブタノール、3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン(DMPU)、N-メチルピロリドン(NMP)、またはスルホランの存在下で実施される。

【0066】

とりわけ非制限的である例として、同一であってもなくても良いカチオンを含むジ、トリ、またはテトラカチオン性化合物を得ることが所望されることに依存して、以下の工程が実施できる：

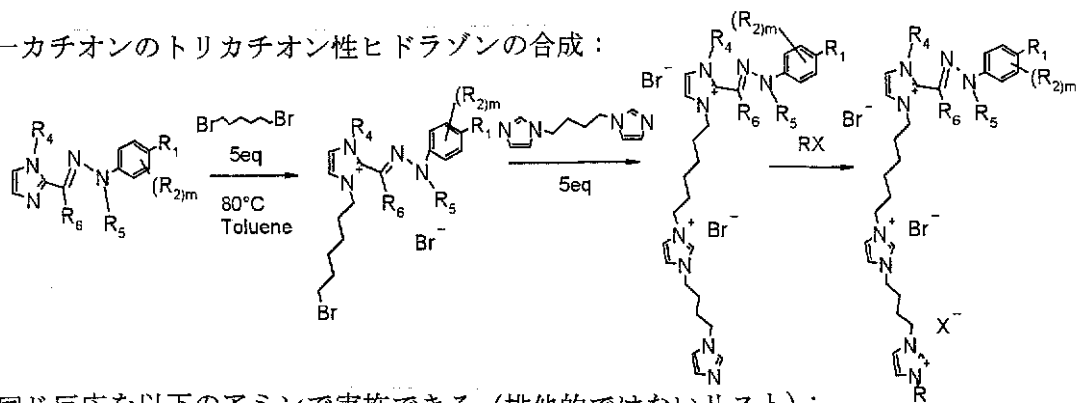
【化10】



10

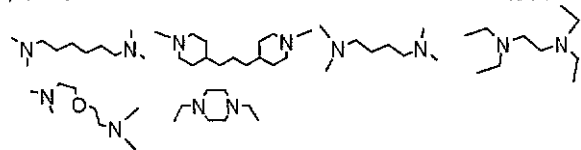
【化11】

同一カチオンのトリカチオン性ヒドラゾンの合成：



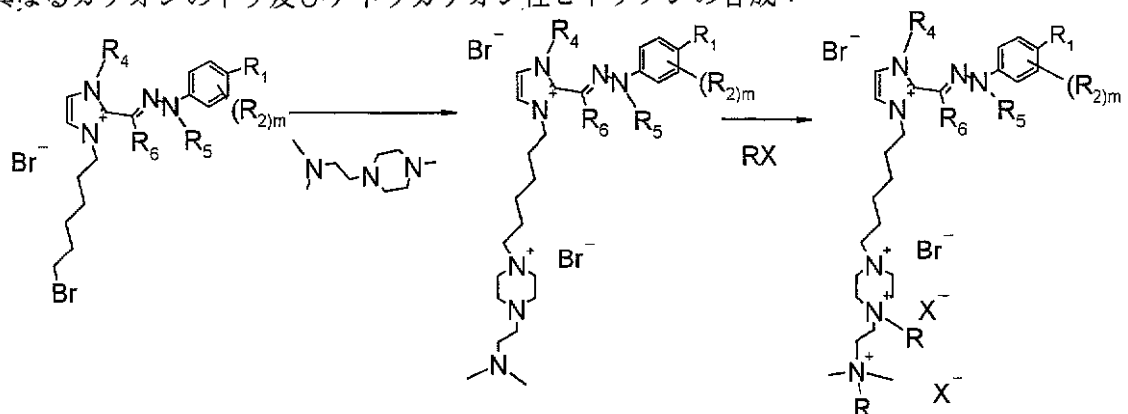
20

同じ反応を以下のアミンで実施できる（排他的ではないリスト）：



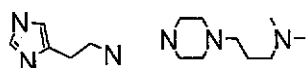
30

異なるカチオンのトリ及びテトラカチオン性ヒドラゾンの合成：



40

同じ反応を以下のアミンで実施できる：



50

【0067】

本発明の別の主題は、化粧品的に許容可能な媒体中に、直接染料として、上述の式（I）の一つ以上のポリカチオン性化合物を含む、ヒトのケラチン繊維、特に毛髪の染色用組成物からなる。

【0068】

とりわけ本発明に係る組成物は、組成物の全重量に対して0.001から10重量%、好ましくは0.01から10重量%の式（I）の化合物を含む。

【0069】

本発明に係る染色組成物は、式（I）のポリカチオン性化合物以外の一つ以上の更なる直接染料を含むことができ、これらの更なる染料は特に、中性、酸性、またはカチオン性ニトロベンゼン染料、中性、酸性、またはカチオン性アゾ染料、中性、酸性、またはカチオン性キノン直接染料、特にアントラキノン直接染料、アジン直接染料、とりアリアルメタン直接染料、インドアミン直接染料、テトラアザペンタメチン型の染料、及び天然直接染料から選択可能である。

【0070】

本発明によって使用できるベンゼンベースの直接染料としては、非制限的な態様で、以下の化合物が挙げられる：

- －1,4－ジアミノ－2－ニトロベンゼン；
- －1－アミノ－2－ニトロ－4－（ β －ヒドロキシエチルアミノ）ベンゼン；
- －1－アミノ－2－ニトロ－4－ビス（ β －ヒドロキシエチル）アミノベンゼン；
- －1,4－ビス（ β －ヒドロキシエチルアミノ）－2－ニトロベンゼン；
- －1－ β －ヒドロキシエチルアミノ－2－ニトロ－4－ビス（ β －ヒドロキシエチルアミノ）ベンゼン；
- －1－ β －ヒドロキシエチルアミノ－2－ニトロ－4－アミノベンゼン；
- －1－ β －ヒドロキシエチルアミノ－2－ニトロ－4－（エチル）（ β －ヒドロキシエチル）アミノベンゼン；
- －1－アミノ－3－メチル－4－ β －ヒドロキシエチルアミノ－6－ニトロベンゼン；
- －1－アミノ－2－ニトロ－4－ β －ヒドロキシエチルアミノ－5－クロロベンゼン；
- －1,2－ジアミノ－4－ニトロベンゼン；
- －1－アミノ－2－ β －ヒドロキシエチルアミノ－5－ニトロベンゼン；
- －1,2－ビス（ β －ヒドロキシエチルアミノ）－4－ニトロベンゼン；
- －1－アミノ－2－トリス（ヒドロキシメチル）メチルアミノ－5－ニトロベンゼン；
- －1－ヒドロキシ－2－アミノ－5－ニトロベンゼン；
- －1－ヒドロキシ－2－アミノ－4－ニトロベンゼン；
- －1－ヒドロキシ－3－ニトロ－4－アミノベンゼン；
- －1－ヒドロキシ－2－アミノ4,6－ジニトロベンゼン；
- －1－ β －ヒドロキシエチルオキシ－2－ β －ヒドロキシエチルアミノ－5－ニトロベンゼン；
- －1－メトキシ－2－ β －ヒドロキシエチルアミノ－5－ニトロベンゼン；
- －1－ β －ヒドロキシエチルオキシ－3－メチルアミノ－4－ニトロベンゼン；
- －1－ β , γ －ジヒドロキシプロピルオキシ－3－メチルアミノ－4－ニトロベンゼン；
- －1－ β －ヒドロキシエチルアミノ－4－ β , γ －ジヒドロキシプロピルオキシ－2－ニトロベンゼン；
- －1－ β , γ －ジヒドロキシプロピルアミノ－4－トリフルオロメチル－2－ニトロベンゼン；
- －1－ β －ヒドロキシエチルアミノ－4－トリフルオロメチル－2－ニトロベンゼン；
- －1－ β －ヒドロキシエチルアミノ－3－メチル－2－ニトロベンゼン；
- －1－ β －アミノエチルアミノ－5－メトキシ－2－ニトロベンゼン；
- －1－ヒドロキシ－2－クロロ－6－エチルアミノ－4－ニトロベンゼン；
- －1－ヒドロキシ－2－クロロ－6－アミノ－4－ニトロベンゼン；

- － 1－ヒドロキシ－ 6－ビス（ β －ヒドロキシエチル）アミノ－ 3－ニトロベンゼン；
- － 1－ β －ヒドロキシエチルアミノ－ 2－ニトロベンゼン；
- － 1－ヒドロキシ－ 4－ β －ヒドロキシエチルアミノ－ 3－ニトロベンゼン。

【 0 0 7 1 】

本発明によって使用できるアゾ直接染料としては、特許出願WO 95/15144、WO-95/01772、及びEP-714954に記載されたカチオン性アゾ染料が挙げられ、これらの内容は本発明の挿入部分である。

【 0 0 7 2 】

これらの化合物粗低は、とりわけ以下の染料が挙げられる：

- － 1, 3－ジメチル－ 2－ [[4－（ジメチルアミノ）フェニル] アゾ]－ 1 H－イミダゾリウム塩、特にクロリド； 10
- － 1, 3－ジメチル－ 2－ [[4－アミノフェニル] アゾ]－ 1 H－イミダゾリウム塩、特にクロリド；
- － 1－メチル－ 4－ { [（メチルフェニルヒドラゾノ）メチル] ピリジニウム塩、特にメチルスルフェート。

【 0 0 7 3 】

アゾ直接染料としては、Colour Index International, 3rd Editionに記載されている以下の染料が挙げられる：

- －Disperse Red 17；
- －Acid Yellow 9； 20
- －Acid Black 1；
- －Basic Red 22；
- －Basic Red 76；
- －Basic Yellow 57；
- －Basic Brown 16；
- －Acid Yellow 36；
- －Acid Orange 7；
- －Acid Red 33；
- －Acid Red 35；
- －Basic Brown 17； 30
- －Acid Yellow 23；
- －Acid Orange 24；
- －Disperse Black 9。

【 0 0 7 4 】

1－（ 4’－アミノジフェニルアゾ）－ 2－メチル－ 4－ビス（ β －ヒドロキシエチル）アミノベンゼン、及び 4－ヒドロキシ－ 3－（ 2－メトキシフェニルアゾ）－ 1－ナフトレンスルホン酸も挙げられる。

【 0 0 7 5 】

キノン直接染料としては、以下の染料が挙げられる：

- －Disperse Red 15； 40
- －Solvent Violet 13；
- －Acid Violet 43；
- －Disperse Violet 1；
- －Disperse Violet 4；
- －Disperse Blue 1；
- －Disperse Violet 8；
- －Disperse Blue 3；
- －Disperse Red 11；
- －Acid Blue 62；
- －Disperse Blue 7； 50

- Basic Blue 22 ;
- Disperse Violet 15 ;
- Basic Blue 99 ;

並びに以下の化合物が挙げられる :

- 1—N—メチルモルホリニウムプロピルアミノ—4—ヒドロキシアントラキノン ;
- 1—アミノプロピルアミノ—4—メチルアミノアントラキノン ;
- 1—アミノプロピルアミノアントラキノン ;
- 5— β —ヒドロキシエチル—1,4—ジアミノアントラキノン ;
- 2—アミノエチルアミノアントラキノン ;
- 1,4—ビス (β , γ —ジヒドロキシプロピルアミノ) アントラキノン。

10

【0076】

アジン染料として、以下の化合物が挙げられる :

- Basic Blue 17 ;
- Basic Red 2。

【0077】

本発明によって使用できるトリアリールアミン染料として、以下の化合物が挙げられる :

- Basic Green 1 ;
- Acid Blue 9 ;
- Basic Violet 3 ;
- Basic Violet 14 ;
- Basic Blue 7 ;
- Acid Violet 49 ;
- Basic Blue 26 ;
- Acid Blue 7。

20

【0078】

本発明によって使用できるインドアミン染料として、以下の化合物が挙げられる :

- 2— β —ヒドロキシエチルアミノ—5—[ビス—(β —4'—ヒドロキシエチル) アミノ] アニリノ—1,4—ベンゾキノン ;
- 2— β —ヒドロキシエチルアミノ—5—(2'—メトキシ—4'—アミノ) アニリノ—1,4—ベンゾキノン ;
- 3—N—(2'—) クロロ—4'—ヒドロキシ) フェニルアセチルアミノ—6—メトキシ—1,4—ベンゾキノンイミン ;
- 3—N—(3'—クロロ—4'—メチルアミノ) フェニルウレイド—6—メチル—1,4—ベンゾキノンイミン ;
- 3—[4'—N—(エチル、カルバミルメチル) アミノ] フェニルウレイド—6—メチル—1,4—ベンゾキノンイミン。

30

【0079】

本発明によって使用できるテトラアザペンタメチン型の染料としては、以下の化合物が挙げられる :

40

- 2—((E)—{(E)—[(1,3—ジメチル—1,3—ジヒドロ—2H—イミダゾール—2—イリデン) ヒドラゾノ] メチル} ジアゼニル)—1,3—ジメチル—1H—イミダゾール—3—イウムクロリド ;
- 2—{(E)—[(1Z)—N—(1,3—ジメチル—1,3—ジヒドロ—2H—イミダゾール—2—イリデン) エタンヒドラゾノイル] ジアゼニル}—1,3—ジメチル—1H—イミダゾール—3—イウムクロリド ;
- 4—メトキシ—2—((E)—{(1E)—1—[(2E)—(4—メトキシ—1—メチルピリジン—2(1H)—イリデン) ヒドラゾノ] エチル} ジアゼニル)—1—メチルピリジニウムクロリド ;
- 1—メチル—2—((E)—{(1E)—1—[(2E)—(1—メチルピリジン—2(1H)—イリデン) ヒドラゾノ] エチル} ジアゼニル)—1—メチルピリジニウムクロリド ;

50

1 H) -イリデン) ヒドラゾノ] エチル} ジアゼニル) ピリジニウムクロリド ;
 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - [(E) - ((1 E) - 1 - { (2 E) - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] ヒドラゾノ} エチル) ジアゼニル] ピリジニウムクロリド ;

1 - メチル - 2 - ((E) - { (E) - [(2 E) - (1 - メチルピリジン - 2 (1 H) - イリデン) ヒドラゾノ] メチル} ジアゼニル) ピリジニウムクロリド ;

1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - [(E) - ((E) - { (2 E) - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピリジン - 2 (1 H) - イリデン] ヒドラゾノ} メチル) ジアゼニル] ピリジニウムアセテート。

【0080】

10

本発明によって使用できる中性の更なる直接染料としては、ローソン、ジュグロン、アリザリン、パープリン、カルミン酸、ケルメス酸、パープロガリン、プロトカテクアルデヒド、インジゴ、イサチン、クルクミン、スピヌロシン、及びアピゲニジンが挙げられる。これらの中性性染料を含む抽出物または煎出物、特にヘンナベースの湿布及び抽出物の使用が挙げられる。

【0081】

更なる直接染料は好ましくは、直ぐに使用できる組成物の全重量の 0.001 から 20 重量%、より好ましくは約 0.005 から 10 重量% を占める。

【0082】

本発明の組成物はまた、参加染料前駆体である、少なくとも一つのカップラーとの混合物としての少なくとも一つの酸化ベースを含むことができる。

20

【0083】

例として、それが存在するのであれば、各酸化ベースは、パラフェニレンジアミン類、ビスフェニルアルキレンジアミン類、パラアミノフェノール類、オルトアミノフェノール類、複素環ベース、及び酸とのそれらの付加塩から選択できる。

【0084】

パラフェニレンジアミン類としては、例として、パラフェニレンジアミン、パラトルイレンジアミン、2-クロロパラフェニレンジアミン、2,3-ジメチルパラフェニレンジアミン、2,6-ジメチルパラフェニレンジアミン、2,6-ジエチルパラフェニレンジアミン、2,5-ジメチルパラフェニレンジアミン、N,N-ジメチルパラフェニレンジアミン、N,N-ジプロピルパラフェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)パラフェニレンジアミン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2-β-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、2-フルオロパラフェニレンジアミン、2-イソプロピルパラフェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)パラフェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチルパラフェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチルパラフェニレンジアミン、N,N-(エチル、β-ヒドロキシエチル)パラフェニレンジアミン、N-(β,γ-ジヒドロキシプロピル)パラフェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)パラフェニレンジアミン、N-フェニルパラフェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシパラフェニレンジアミン、2-β-アセチルアミノエチルオキシパラフェニレンジアミン、N-(β-メトキシエチル)パラフェニレンジアミン、4-アミノフェニルピロリジン、2-チエニルパラフェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルアミノ-5-アミノトルエン、及び3-ヒドロキシ-1-(4'-アミノフェニル)ピロリジン、並びにそれらの酸との付加塩が挙げられる。

30

40

【0085】

上述のパラフェニレンジアミン類としては、パラフェニレンジアミン、パラトルイレンジアミン、2-イソプロピルパラフェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシパラフェニレン

50

ジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、及び2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、並びにそれらの酸との付加塩が特に好ましい。

【0086】

ビスフェニルアルキレンジアミン類としては、例として、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(エチル)-N,N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン、及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,6-ジオキサオクタン、及びそれらの酸との付加塩が挙げられる。

10

【0087】

パラ-アミノフェノール類としては、例として、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-クロロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-(β-ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、及び4-アミノ-2-フルオロフェノール、並びにそれらの酸との付加塩が挙げられる。

20

【0088】

オルト-アミノフェノール類としては、例として、2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール、及び5-アセトアミド-2-アミノフェノール、及びこれらの酸との付加塩が挙げられる。

【0089】

複素環ベースとしては、例として、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、及びピラゾール誘導体が挙げられる。

【0090】

ピリジン誘導体として、例えば特許GB 1 026 978及びGB 1 153 196に記載された化合物、例えば2,5-ジアミノピリジン、2-(4-メトキシフェニル)アミノ-3-アミノピリジン、及び3,4-ジアミノピリジン、及びこれらの酸との付加塩が挙げられる。

30

【0091】

本発明で利用できる他のピリジン酸化ベースは、例えば特許出願FR 2801308に記載されている3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン酸化ベースまたはそれらの付加塩である。例として、ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；2-アセチルアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；2-モルホリン-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-2-カルボン酸；2-メトキシピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-イル)メタノール；2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-イル)エタノール；2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-イル)エタノール；(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-2-イル)メタノール；3,6-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン；3,4-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン；ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,7-ジアミン；7-モルホリノ-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,5-ジアミン；5-モルホリノ-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]

40

50

エタノール；3-アミノピラゾロ〔1,5-a〕ピリジン-5-オール；3-アミノピラゾロ〔1,5-a〕ピリジン-4-オール；3-アミノピラゾロ〔1,5-a〕ピリジン-6-オール；3-アミノピラゾロ〔1,5-a〕ピリジン-7-オール；並びにそれらの酸との付加塩が挙げられる。

【0092】

ピリミジン誘導体としては、例えば特許DE 2359399；JP 88-169571；JP 05-63124；EP 0770375、または特許出願WO 96/15765に記載された化合物、例えば2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2,5,6-トリアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4,5,6-トリアミノピリミジン、2,4-ジヒドロキシ-5,6-ジアミノピリミジン、または2,5,6-トリアミノピリミジン、及びそれらの酸との付加塩、及び互変異性体が存在する場合にはその互変異性体が挙げられる。

10

【0093】

ピラゾール誘導体としては、特許DE 3843892及びDE 4133957、並びに特許出願WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2 733 749、及びDE 195 43 988に記載された化合物、例えば4,5-アジミノ-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)ピラゾール、3,4-ジアミノピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1,3-ジメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-メチル-3-フェニルピラゾール、4-アミノ-1,3-ジメチル-5-ヒドラジノピラゾール、1-ベンジル-4,5-ジアミノ-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-tert-ブチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-tert-ブチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-(4'-メトキシフェニル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-ヒドロキシメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-イソプロピルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-イソプロピルピラゾール、4-アミノ-5-(2'-アミノエチル)アミノ-1,3-ジメチルピラゾール、3,4,5-トリアミノピラゾール、1-メチル-3,4,5-トリアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-1-メチル-4-メチルアミノピラゾール、または3,5-ジアミノ-4-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-1-メチルピラゾール、及びそれらの酸との付加塩が挙げられる。

20

30

【0094】

本発明の組成物に任意に存在する更なる酸化ベースは一般的に、染色組成物の全重量の0.001から20重量%のおよその範囲、好ましくは0.005から6重量%の範囲の量で存在する。

【0095】

本発明に係る組成物が少なくとも一つの更なる酸化ベースを含むのであれば、ケラチン繊維を染色するために従来使用される一つ以上のカップラーを含む。これらのカップラーとして、特にメタ-フェニレンジアミン(類)、メタ-ジフェノール(類)、ナフタレンカップラー、複素環カップラー、及びそれらの付加塩が挙げられる。

40

【0096】

例として、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β -ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、3-ウレイドアニリン、3-ウレイド-1-ジメチルアミノベンゼン、セサモール、1- β -ヒドロキシエチルアミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン、 α -ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、3,5-ジアミノ-2,6-ジメトキシピリジン、1

50

N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン、及び2,6-ビス(β -ヒドロキシエチルアミノ)トルエン、及びそれらの付加塩が挙げられる。

【0097】

本発明の組成物では、存在する場合には、カップラーは一般的に、染色組成物の全重量の0.001から20重量%のおよその範囲、好ましくは0.005から6重量%の範囲の量で存在する。

【0098】

一般的に、本発明の文脈で使用できる酸化ベースとカップラーの付加塩は、特に酸、例えば塩化水素酸、臭化水素酸、硫酸、アルキルスルホン酸（直鎖状または分枝状アルキル部分はC₁-C₆である）、例えばメチルスルホン酸、クエン酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、トシル酸、任意に置換されたアリールスルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、またはパラトルエンスルホン酸、リン酸、及び酢酸との付加塩から選択される。

10

【0099】

化粧品的に許容可能な媒体は、水、あるいは水と、十分に水溶性ではない化合物を可溶化するための少なくとも一つの有機溶媒との混合物から一般的になる化粧品溶媒である。有機溶媒として、例えばC₁-C₄低級アルカノール、例えばエタノール及びイソプロパノール；ポリオール及びポリオールエーテル、例えば2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、及びジエチレングリコールモノメチルエーテル、並びに芳香族アルコール、例えばベンジルアルコール、またはフェノキシエタノール、並びにそれらの混合物が挙げられる。

20

【0100】

前記溶媒は好ましくは、染色組成物の全重量に対しておよそ1から40重量%の間、より好ましくはおよそ5から30重量%の間の割合で存在する。

【0101】

本発明に係る染色組成物は、毛髪染色組成物で一般的に使用される各種のアジュバント、例えばアニオン性、カチオン性、非イオン性、両性、または両イオン性界面活性剤、あるいはそれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性、または両イオン性ポリマー、あるいはそれらの混合物、無機または有機増粘剤、特にアニオン性、カチオン性、非イオン性、及び両性ポリマー会合性増粘剤、抗酸化剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、分散剤、コンディショニング剤、例えば揮発性または不揮発性の変性または未変性シリコン、皮膜形成剤、セラミド、防腐剤、及び不透明化剤を含んでも良い。

30

【0102】

上記アジュバントは、組成物の全重量に対して0.01から20重量%の間のそれぞれについての量で存在する。

【0103】

もちろん当業者は、このまたはこれらの任意の更なる化合物を選択するのに注意を払い、本発明に係る染色組成物と固有に関連する有利な特性が、考慮される添加によって負に損なわれない、または実質的に負に損なわれないようにするであろう。

40

【0104】

本発明に係る染色組成物のpHは一般的に、およそ3から12の間、好ましくはおよそ5から11の間である。ケラチン繊維を染色するために通常使用される酸性化剤または塩基性化剤によって、あるいは別法として標準的な緩衝系を使用して、pHを所望の値に調節することができる。

【0105】

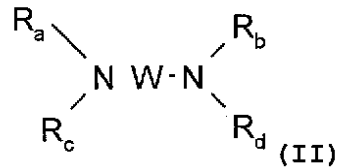
酸性化剤として、例として、無機酸または有機酸、例えば塩化水素酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸、または乳酸、及びスルホン酸が挙げられる。

【0106】

50

塩基性化剤として、例として、アンモニア水、アルカリカーボネート、アルカノールアミン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、及びトリエタノールアミン、及びそれらの誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び下式（II）の化合物が挙げられる：

【化 1 2】



10

〔式中、Wはヒドロキシル基またはC₁－C₄アルキル基で任意に置換されたプロピレン基であり；R_a、R_b、R_c、及びR_dは、同一または異なっても良く、水素原子またはC₁－C₄アルキルまたはC₁－C₄ヒドロシアルキル基を表す〕。

【0107】

本発明に係る染色組成物は、各種の形態、例えば液体、クリーム、ゲル、ペーストの形態、またはケラチン繊維、特にヒトの毛髪の色に適したいずれかの他の形態で存在して良い。

【0108】

本発明の方法は、上述のような本発明に係る組成物を前記繊維に適用する方法である。

20

【0109】

特定の実施態様によれば、本発明の組成物は、所望の明色化を得るのに十分な期間に亘り、酸化剤の存在下でケラチン繊維に適用される。

【0110】

酸化剤は使用時に本発明の組成物に添加することができ、あるいはそれを含む酸化組成物から開始して使用されても良く、それが本発明の組成物と同時にまたは連続して適用されても良い。

【0111】

特定の実施態様によれば、本発明に係る組成物は、少なくとも一つの酸化染料前駆体を含む。

30

【0112】

得られた混合物は、ケラチン繊維にその後適用される。

【0113】

3分から1時間の間、好ましくは5から50分の間のリーブイン時間の後、ケラチン繊維を好ましくは水ですすぎ、任意にシャンプーで洗浄し、再び水ですすぎ、次いで乾かす。

【0114】

ケラチン繊維を染色するために従来使用される酸化剤は、例えば過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属ブロメート、過塩、例えばパーボレート及びパースルフェート、過酸、及びオキシダーゼ酵素、例えばペルオキシダーゼ、2－電子オキシドレダクターゼ、例えばウリカーゼ、及び4－電子オキシゲナーゼ、例えばラッカーゼである。特定の実施態様によれば、前記組成物は、パーオキシドタイプの酸化剤、及び／または過塩タイプの酸化剤、例えば過酸化水素とパースルフェートの混合物、過酸化水素単独、またはパースルフェート単独を含む。特定の有利な実施態様によれば、酸化剤は過酸化水素単独である。

40

【0115】

酸化組成物は、毛髪を染色するための上述のような組成物で通常使用される各種のアジューバントを含んでも良い。

【0116】

本発明の別の主題は、上述のような染色組成物を含む第一の区画、及び少なくとも一つの酸化剤を含む組成物を含む第二の区画を含む多区画装置によって表される。

50

【0117】

変形例によれば、前記装置は、式（I）の一つ以上のポリカチオン性染料を含むが酸化染料前駆体（ベース、カップラー）を含まない組成物を含む第一の区画、一つ以上の酸化ベースから選択され、任意の一つ以上のカップラーと会合する少なくとも一つの酸化染料前駆体を含む組成物を含む第二の区画、及び少なくとも一つの酸化剤を含む組成物を含む第三の区画を含む。

【0118】

この分野で利用できる染料及び成分の性質に関して記載されている情報は妥当性を維持しており、記載の対応する部分に対して参照がなされる。かくして、第一、第二、及び第三の区画の組成物は、ヒトのケラチン繊維を染色するために使用できる染料組成物の従来の添加剤を含むことができる。

10

【0119】

以下の実施例は、本発明を説明するように機能するが、本発明の性質を制限することはない。

【実施例】

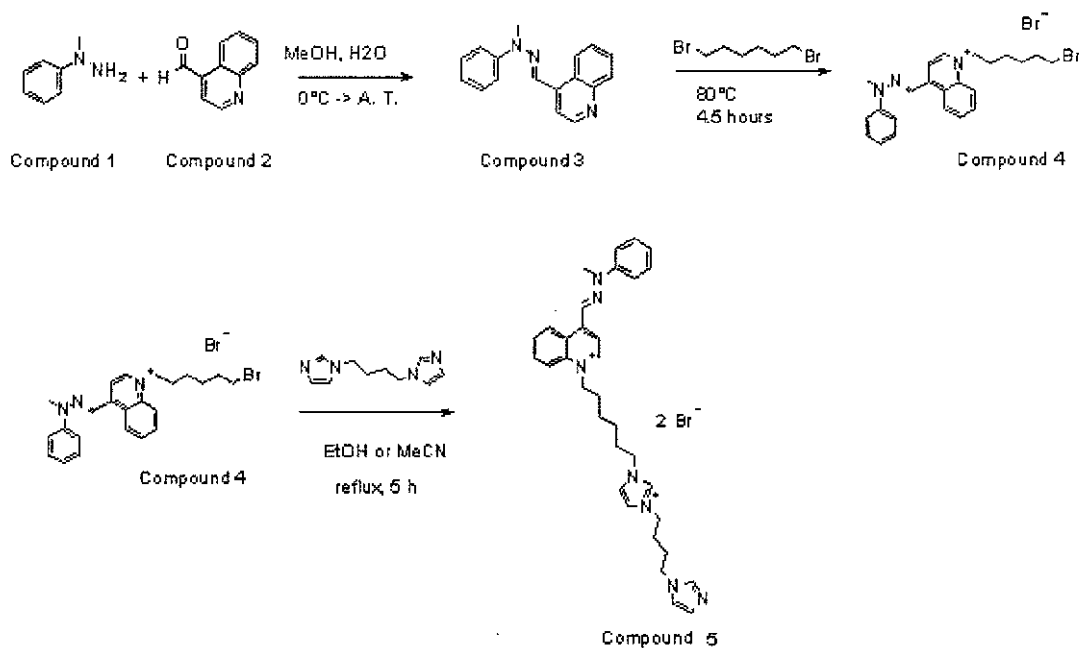
【0120】

実施例 1

化合物[5]の合成：1-(6-{3-[4-(1H-イミダゾール-1-イル]ブチル]-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル}ヘキシル)-1-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}キノリニウムジブロミドの合成

20

【化13】



30

NB：化合物1及び2は市販品である。

【0121】

40

工程 1

8mlの水中の4.7ml(40mmol)の1-メチル-1-フェニルヒドラジン[1]を、温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコに0℃（反応媒体の温度）で攪拌する。40mlのメタノール中の6.8g(40mmol)の4-キノリンカルボキサルデヒド[2]を、反応媒体を0℃に維持しながらその後ゆっくりと添加する。その後、後者をゆっくりと環境温度に供する。その後反応を環境温度で3時間維持し、その間黄色の沈降物が出現する。

【0122】

その後形成された沈降物を真空下で濾過し、水で3回洗浄し、次いで強力な真空下で乾かす。化合物[3]に対応する10.3gの黄色のパウダーが得られる。

【0123】

50

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[3]に従う。

【0124】

工程 2

温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で、0.5gの化合物[3]の存在下で、10mlの1,6-ジブロモヘキサンを80℃で攪拌する。4.5時間の反応の後、暗橙色の反応媒体を環境温度に供する。沈降物が冷却の間に次第に形成される。

【0125】

前記沈降物をその後真空下で濾過し、トルエンで洗浄し、次いで強力な真空下で乾かす。化合物[4]に対応する0.775gの橙色のパウダーが得られる。

【0126】

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[4]に従う。

【0127】

工程 3

90mlのアセトニトリルに溶解した中間体[4](4.5g, 9mmol)と17gの1,4-ビス(1-イミダゾリル)ブタン(90mmol)を、温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で還流で攪拌する。7時間の還流の後、反応混合物を冷却し、次いで濃縮する；得られた残余物をその後アルミナカラムクロマトグラフィーによって精製し、2.5gの化合物[5]を得る。

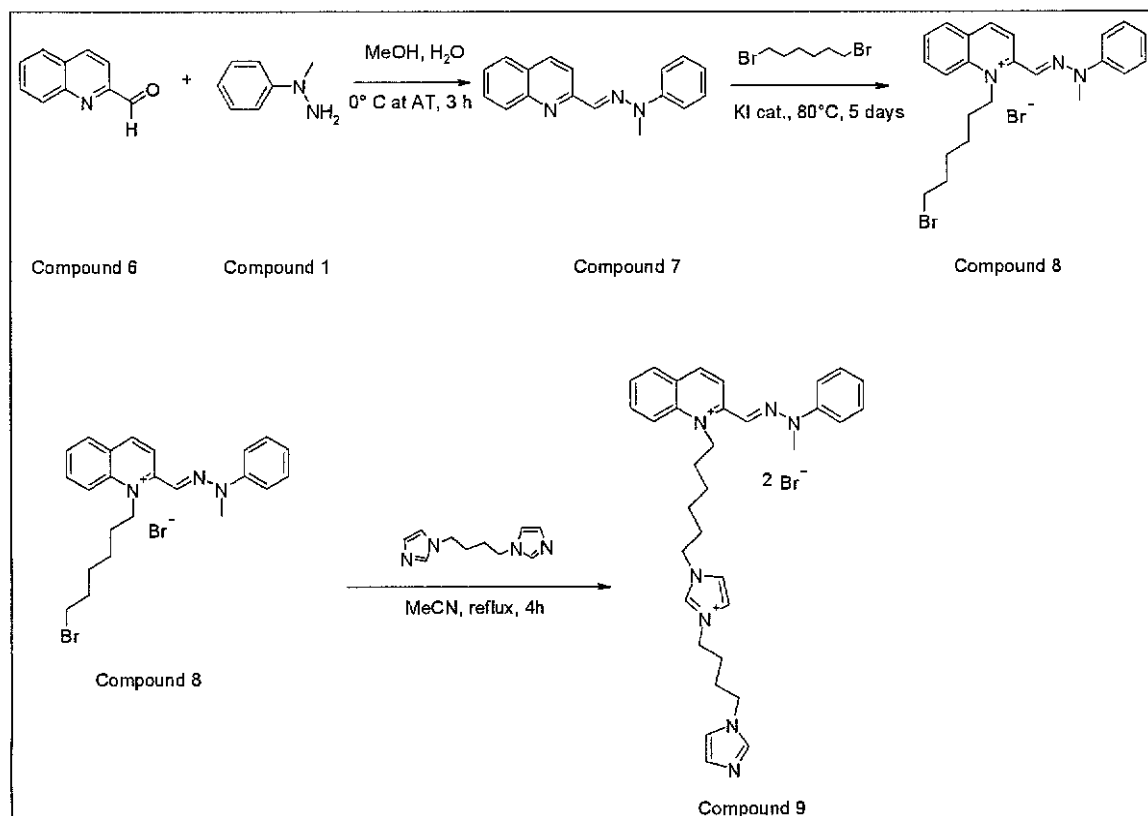
【0128】

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[5]に従う。

【0129】

実施例 2：化合物[9]の合成：1-(6-{3-[4-(1H-イミダゾール-1-イル)ブチル]-1H-イミダゾール-3-イル}-ヘキシル)-2-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}キノリニウムジブロミドの合成

【化14】



N B：化合物6は市販品である。

【0130】

工程 1

8mlの水中の4.7ml(40mmol)の1-メチル-1-フェニルヒドラジン[1]を、温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコに0℃で攪拌する。その後、40mlのメタノール中に溶解した6.8g(40mmol)の2-キノリンカルボキシアルデヒド[6]をゆっくりと添加する。その後、反応媒体を環境温度で3時間攪拌する。沈降物が反応の間にゆっくりと形成される。この沈降物をその後真空中で濾過し、水で3回洗浄し、次いで強力な真空中で乾かす。13.3gの化合物[7]が得られる。

【0131】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[7]に従う。

【0132】

工程 2

10

温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で、触媒量のKI(60mg)の存在下で、20mlの1,6-ジブロモヘキサンに溶解した5.22g(20mmol)の中間体[7]を80℃で5日間攪拌する。反応後、反応媒体を環境温度に冷却する。沈降物が冷却の間に次第に形成される。この沈降物をその後真空中で濾過し、酢酸エチルで洗浄し、次いで乾かす。フラッシュシリカカラム精製の後、0.8gの化合物[8]が得られる。

【0133】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[8]に従う。

【0134】

工程 3

20

20mlのアセトニトリルに溶解した中間体[8](1.6g,3.2mmol)と6gの1,4-ビス(1-イミダゾリル)ブタン(32mmol)を、温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で還流で攪拌する。4時間の還流の後、反応媒体を冷却し、次いで濃縮し、得られた残余物をその後アルミナカラムクロマトグラフィーによって精製し(MeOH/CH₂Cl₂=1/100から1/10)、1.2gの化合物[9]を得る。

【0135】

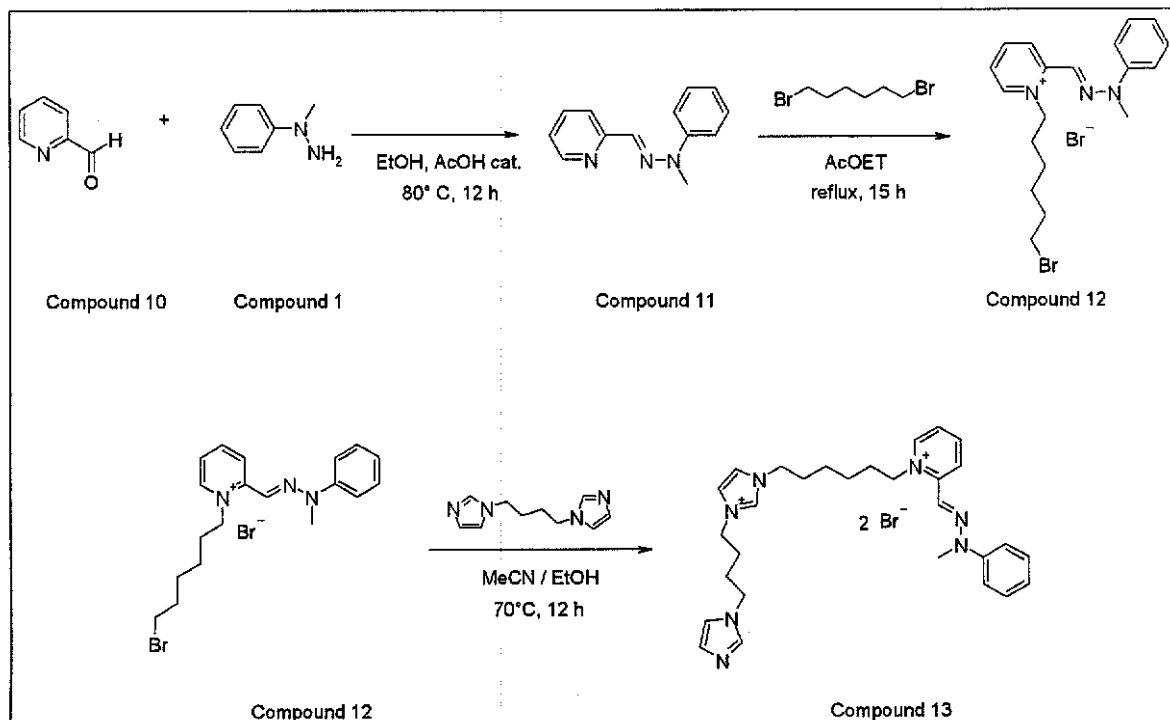
NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[9]に従う。

【0136】

実施例 3：化合物[13]の合成：1-(6-{3-[4-(1H-イミダゾール-1-イル)ブチル]-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル}ヘキシル)-2-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}ピリジニウムジブロミドの合成

30

【化 1 5】



10

20

N B : 化合物10は市販品である。

【 0 1 3 7 】

工程 1

20mlのエタノール中の1.07g(10mmol)の2-ピリジンカルボキシアルデヒド[10]と1.22g(10mmol)の1-メチル-1-フェニルヒドラジン[1]を、温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で、3滴の酢酸の存在下で80℃で12時間攪拌する。

【 0 1 3 8 】

反応媒体の濃縮後、残余物を得る；前記残余物をNaHCO₃の飽和溶液でpH8に中和し、次いで酢酸エタノールで3回抽出する。有機相を組み合わせ、次いで硫酸マグネシウムで乾かし、濾過して蒸発させ、2gの生成物[11]を得る。

30

【 0 1 3 9 】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[11]に従う。

【 0 1 4 0 】

工程 2

温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で、15mlの酢酸エチル中の2.1g(10mmol)の中間体[11]と24.4g(100mmol)の1,6-ジブロモヘキサンを80℃で15時間攪拌する。その後、暗黄色の反応媒体を環境温度に供する。冷却の間で沈降物が次第に形成される。その後この沈降物を真空下で濾過し、酢酸エチルで洗浄し、次いで乾かす。フラッシュシリカカラム精製の後（メタノール/ジクロロメタン：1/30から1/10）、化合物[12]に対応する暗黄色のパウダーが得られる。

40

【 0 1 4 1 】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[12]に従う。

【 0 1 4 2 】

工程 3

20mlのアセトニトリルと5mlのエタノールからなる混合物中に溶解した中間体[12](1.5g, 2.7mmol)と5.1g(27mmol)の1,4-ビス(1-イミダゾリル)ブタン(27mmol)を、温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で70℃で攪拌する。12時間の還流の後、反応混合物を冷却し、次いで濃縮する；得られた残余物をその後アルミナカラムクロマトグラフィーによって精製し(MeOH/CH₂Cl₂=1/100から1/10)、1.1gの化合物[13]を得る。

50

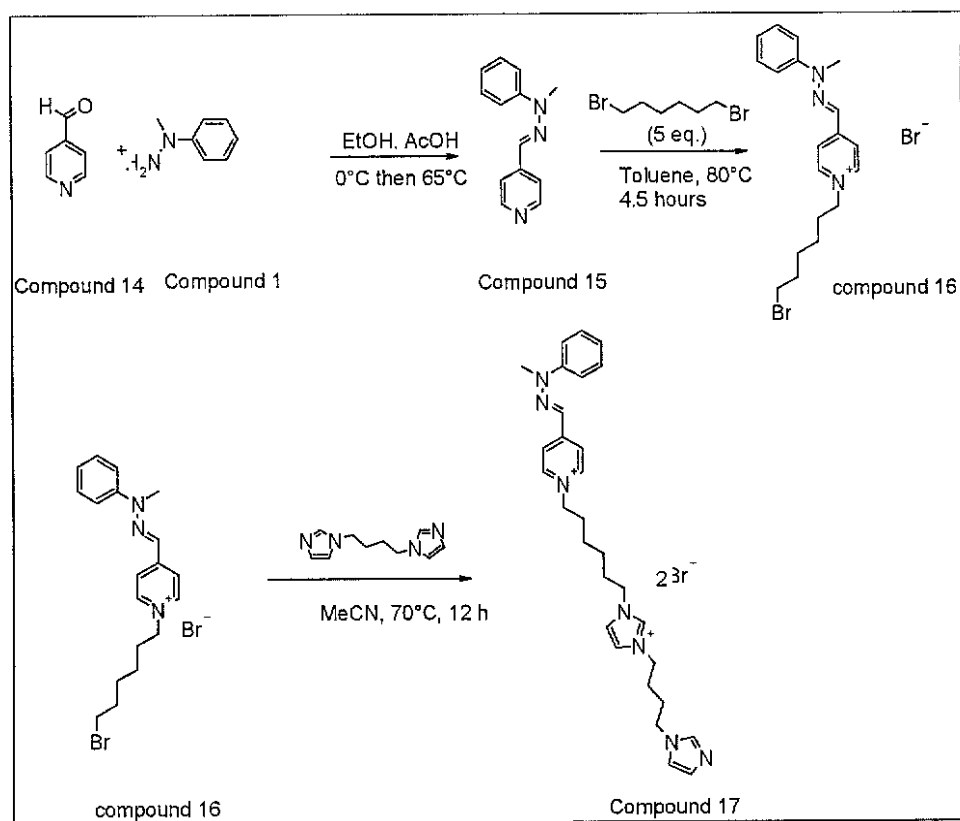
【0143】

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[13]に従う。

【0144】

実施例4：化合物[17]の合成：1-(6-{3-[4-(1H-イミダゾール-1-イル)ブチル]-1H-イミダゾール-3-イル}ヘキシル)-4-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}ピリジニウムジブロミドの合成

【化16】



10

20

30

NB：化合物14は市販品である。

【0145】

工程1

1当量のN-メチルフェニルヒドラジン(58.76g;0.4809mol、化合物[1])を、コンデンサーによって取り囲まれた三口フラスコ中で、50mlのエタノールに希釈し、1.5mlの酢酸を添加する。次いで反応媒体を0℃で攪拌する。滴定漏斗を使用して、1当量の4-ピリジンカルボキシアルデヒド(51.5g;0.4808mol、化合物[14])を添加する。アルデヒドの添加の後、反応媒体を13時間65℃で加熱する(オイルバスの温度)。

【0146】

その後反応媒体を、水-氷(1/3)混合物中に注ぐ。次いで混合物を攪拌する。攪拌後、油性残余物は黄色のパウダーを生じ、それを得る。次いでこのパウダーを濾過し、水で数回洗浄する。乾燥後、83.9gの化合物[15]を得る。

40

【0147】

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[15]に従う。

【0148】

工程2

化合物[15](80.1g,0.379mol)を、コンデンサーによって取り囲まれた3lの三口フラスコ中で、250mlのトルエン中に希釈する。混合物を80℃に供し、750mlのトルエン中の1,6-ジブromoヘキサン(1.94mol)の溶液を10分で添加する。反応の間で沈降物が形成される。4.5時間の反応後、反応媒体を冷却し、次いで濾過する。

50

【0149】

精製：得られた沈降物を200mlのトルエンで洗浄し、次いで100mlの石油エーテルで洗浄する。次いでこの沈降物を1lのジクロロメタンに溶解し、水で抽出する。有機相を水で4回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾かし、濾過し、次いで濃縮する。褐色のオイルが得られ、それを50mlのトルエンで採取する。黄色の沈降物が得られ、それを濾過によって分離し、次いで乾かし、黄色のパウダーの形態の95.1gの化合物[16]が得られる。

【0150】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[16]に従う。

【0151】

工程 3

50mlのアセトニトリル中に溶解した中間体[16](1.6g, 3mmol)と5.7gの1,4-ビス(1-イミダゾリル)ブタン(30mmol)を、温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で還流で攪拌する。12時間の還流の後、反応混合物を冷却し、次いで濃縮する；得られた残余物をその後アルミナカラムクロマトグラフィーによって精製し(MeOH/CH₂Cl₂=1/100から1/10)、1.05gの化合物[17]を得る。

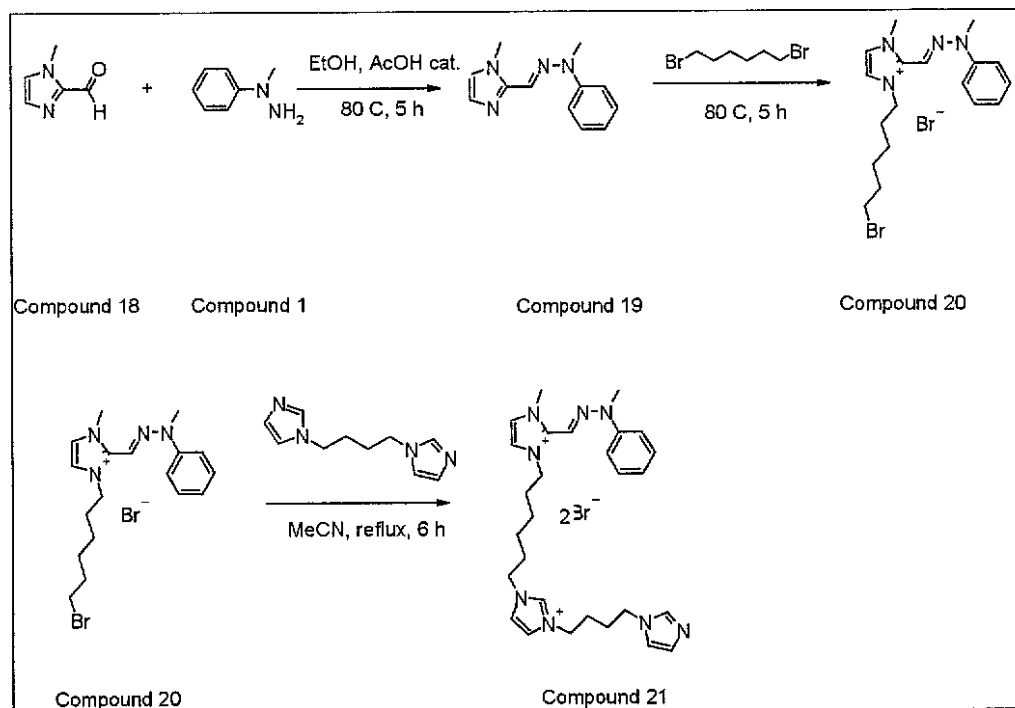
【0152】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[17]に従う。

【0153】

実施例 5：化合物[21]の合成：3-(6-{3-[4-(1H-イミダゾール-1-イル)ブチル]-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル}ヘキシル)-1-メチル-2-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}-1H-イミダゾール-3-イウムジブロミドの合成

【化17】



NB：化合物18は市販品である。

【0154】

工程 1

50mlのエタノール中の2.2g(20mmol)の1-メチル-2-イミダゾールカルボキシアルデヒド[18]と2.44g(20mmol)の1-メチル-1-フェニルヒドラジン[1]を、温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で、3滴の酢酸の存在下で80℃で攪拌する。5時間の反応後、媒体を環境温度に戻し、溶媒を濃縮する；得られたパウダーをジエチルエーテルで洗浄する。乾燥後、4gの化合物[19]を得る。

【0155】

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[19]に従う。

【0156】

工程 2

温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で、1.1g(5mmol)の中間体[19]と12ml(80mmol)の1,6-ジブロモヘキサンを80℃で攪拌する。5時間の加熱の後、反応混合物を環境温度に冷却する。冷却の間で黄色の沈降物が次第に形成される。この沈降物をその後濾過し、次いで酢酸エチルで洗浄し、最後に強力な真空下で乾かし、2.1gの化合物[20]を得る。

【0157】

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[20]に従う。

【0158】

工程 3

70mlのアセトニトリルに溶解した中間体[20](1.2g, 2.6mmol)と5gの1,4-ビス(1-イミダゾリル)ブタン(26mmol)を、温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で還流で攪拌する。6時間の還流の後、反応混合物を冷却し、次いで濃縮する；得られた残余物をその後水中に溶解し、次いでジクロロメタンで抽出する。水性相を濃縮する。得られたパウダーをアルミナカラムクロマトグラフィーによって精製し(MeOH/CH₂Cl₂=1/100から1/20)、1.02gの化合物[21]を得る。

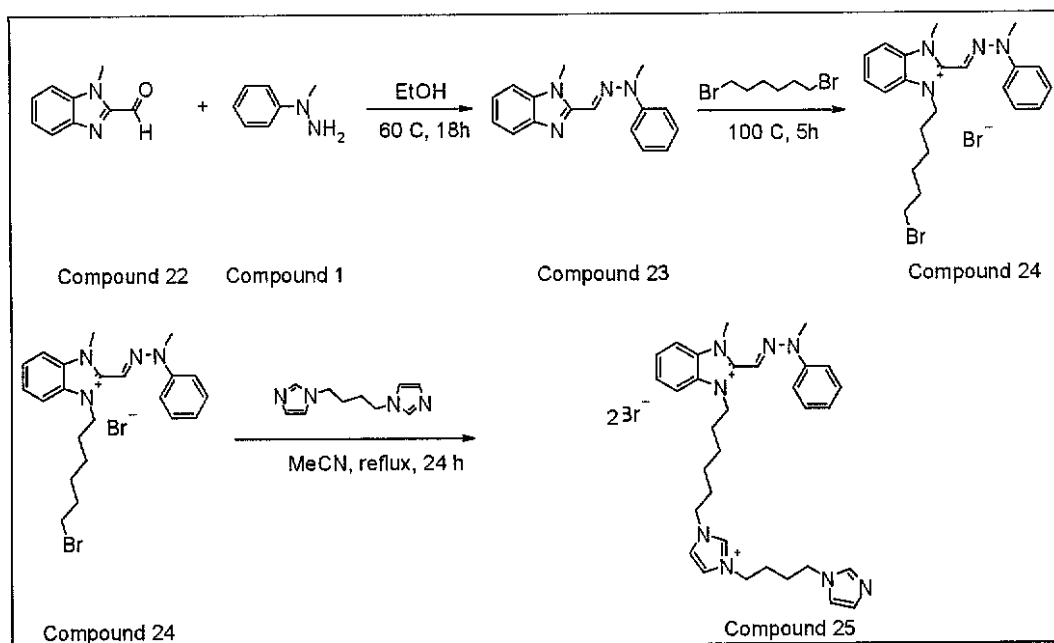
【0159】

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[21]に従う。

【0160】

実施例 6：化合物[25]の合成：3-(6-{3-[4-(1H-イミダゾール-1-イル)ブチル]-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル}ヘキシル)-1-メチル-2-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}-1H-3,1-ベンズイミダゾール-3-イウムジブロミドの合成

【化18】



N B：化合物22は市販品である。

【0161】

工程 1

50mlのエタノール中の2.4g(15mmol)の1-メチル-2-ホルミルベンズイミダゾール[22]と1.8g(15mmol)の1-メチル-1-フェニルヒドラジン[1]を、温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で60℃で攪拌する。18時間の反応後、反応媒体

を環境温度に戻し、次いでアイスバスに注ぐ；沈降物が出現する。その後この沈降物を濾過し、次いで水で洗浄し、最後に乾かす。3.9gの化合物[23]を得る。

【0162】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[23]に従う。

【0163】

工程 2

温度計を備え、コンデンサーによって取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で、3.9g(14.7mmol)の中間体[23]と23ml(147mmol)の1,6-ジブロモヘキサンを100℃で攪拌する。5時間の加熱の後、反応媒体を環境温度に冷却する。冷却の間で黄色の沈降物が次第に形成される。この沈降物をその後濾過し、次いで酢酸エチルで洗浄して乾かす。7gの化合物[24]を得る。

10

【0164】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[24]に従う。

【0165】

工程 3

90mlのアセトニトリルに溶解した中間体[24](1.5g, 3mmol)と5.7gの1,4-ビス(1-イミダゾリル)ブタン(30mmol)を、温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で還流で攪拌する。24時間の還流の後、反応混合物を冷却し、次いで濃縮する；得られた残余物をアルミナカラムクロマトグラフィーによって精製し、1.1gの化合物[25]を得る。

20

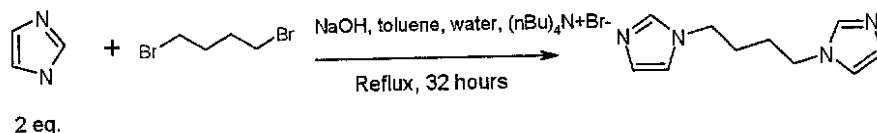
【0166】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[25]に従う。

【0167】

NB:1,4-ビス(1-イミダゾリル)ブタンの合成

【化19】



30

240mlのトルエンと100mlの水中の、35.2gのイミダゾール(0.52mol)、54gの1,4-ジブロモブタン(0.26mol)、100gの水酸化ナトリウム(2.5mol)、5.15gのテトラブチルアンモニウムブロミド(0.016mol)を、コンデンサーによって取り囲まれた丸底フラスコ中で32時間還流で攪拌する。冷却後、生成物が結晶化する。この生成物を濾過し、200mlの水から再結晶化する。活性真空下での乾燥の後、前記化合物に対応する48gのベージュ色のパウダーが得られる。

【0168】

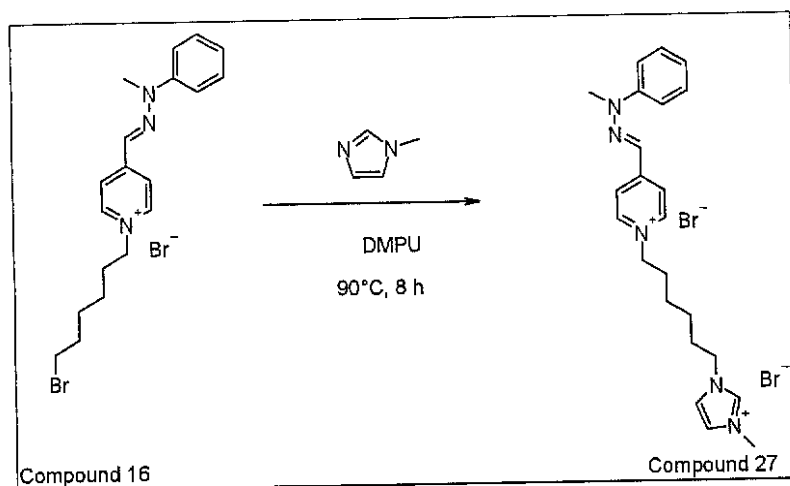
NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される化合物の構造に従う。

【0169】

実施例 7：化合物[27]の合成

40

【化 20】



10

【0170】

10mlのDMPU中に溶解した中間体[16](2g, 3.7mmol)と1-メチルイミダゾール(0.7g, 3.7mmol)を、温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で90℃で攪拌する。90℃で8時間後、反応混合物を冷却し、次いで酢酸エチルの溶液に注ぐ；沈降物が出現する。次いでこの沈降物を濾過し、少量のメタノールで溶解し、再び酢酸エチルによって沈降する。次いで沈降物を濾過し、真空下で乾かし、2.5gの化合物[27]を得る。

20

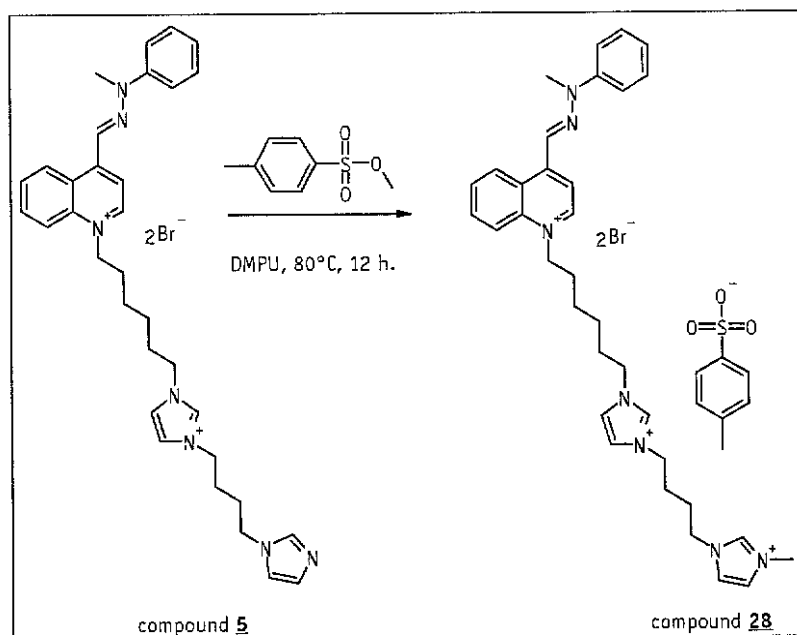
【0171】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[27]に従う。

【0172】

実施例8：化合物[28]の合成：1-(6-{3-[4-(3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル)ブチル]-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル}ヘキシル)-4-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}キノリニウムジブロミドおよび4-メチルベンゼンスルホネート

【化 21】



30

40

【0173】

温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた50mlの三口フラスコ中で、中間体[5](0.12g, 0.2mmol)、メチルp-トルエンスルホネート(0.149g, 0.8mmol)を1.5mlのDMPU中に溶解し、80℃で攪拌する。80℃で12時間後、混合物を冷却し、酢酸エチルに注ぐ；粘性の橙色の

50

オイルが出現する。前記オイルを酢酸エチルで2回洗浄し、真空下で乾かし、0.097gの化合物[28]を得る。

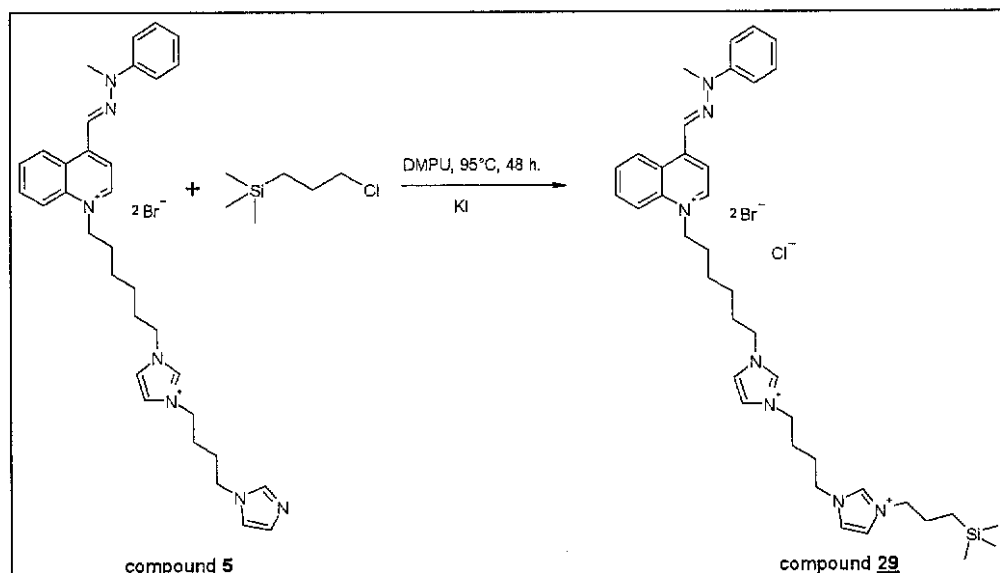
【0174】

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[28]に従う。

【0175】

実施例9：化合物[29]の合成：4-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}-1-{6-[3-(4-{3-[3-(トリメチルシリル)プロピル]-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル}ブチル)-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル]ヘキシル}キノリニウムジブロミドおよびクロリド

【化22】



【0176】

温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた50mlの三口フラスコ中で、中間体[5](0.123g, 0.2mmol)、(3-クロプロピル)(トリメチル)シラン(0.121g, 0.8mmol)、および触媒量のヨウ化カリウムを1.5mlのDMPU中に溶解し、95°Cで攪拌する。95°Cで48時間後、混合物を冷却し、酢酸エチルに注ぐ。粘性の橙色のオイルが出現し、それをアルミナカラムクロマトグラフィーによって精製し、0.081gの化合物[29]を得る。

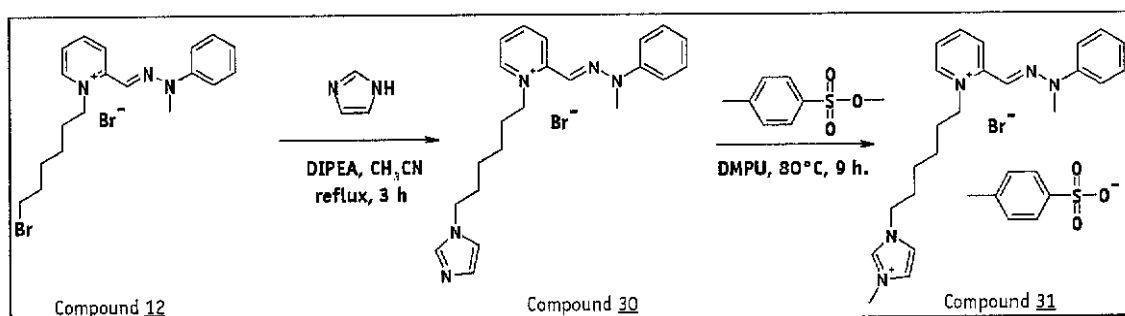
【0177】

NMRスペクトルとマスペクトルは、予測される生成物[29]に従う。

【0178】

実施例10：化合物[31]の合成：1-[6-(3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル)フェキシル]-2-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}ピリジニウムブロミドおよび4-メチルベンゼンスルホネート

【化23】



【0179】

工程 1

温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた25mlの三口フラスコ中で、中間体[12](2.27g,5mmol)、イミダゾール(3.40g,50mmol)を、30mlのアセトニトリル及び11.4gのジイソプロピルエチルアミン中で攪拌する。3時間の還流の後、反応媒体を冷却する；溶媒を蒸発し、得られた残余物をクロマトグラフィーに供し(THF/MeOH：4:1)、2.0gの化合物[30]といくつかの不純物を得る。次いで生成物を80mlの酢酸エチルと2mlのメタノールに懸濁する。環境温度で12時間の攪拌後、黄色のパウダーを濾過し、真空下で乾かし、化合物[30]に対応する1.6gの黄色のパウダーを得る。

【0180】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[30]に従う。

【0181】

10

工程 2

温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた50mlの三口フラスコ中で、中間体[30](0.089g,0.2mmol)、メチルp-トルエンスルホネート(0.149g,0.8mmol)を1.5mlのDMPU中に溶解し、80℃で攪拌する。80℃で9時間後、反応媒体を冷却し、酢酸エチルに注ぐ；粘性の黄色のオイルが出現し、それを酢酸エチルで2回洗浄する。得られた黄色のオイルを真空下で乾かし、0.061gの化合物[31]を得る。

【0182】

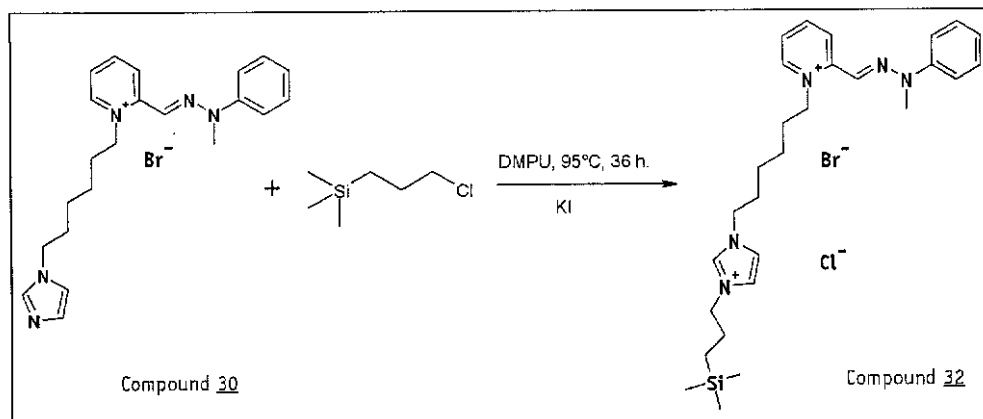
NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[31]に従う。

【0183】

実施例 1 1：化合物[32]の合成：2-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}-1-(6-{3-[3-(トリメチルシリル)プロピル]-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル}ヘキシル)ピリジニウムブロミドおよびクロリド

20

【化 2 4】



30

【0184】

温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた50mlの三口フラスコ中で、化合物[30](0.088g,0.2mmol)、(3-クロロプロピル)(トリメチル)シラン(0.121g,0.8mmol)、及び触媒量のヨウ化カリウムを1.5mlのDMPU中に溶解し、95℃で攪拌する。95℃で36時間後、反応媒体を冷却し、酢酸エチルに注ぐ。固体の残余物が出現し、それを真空下で濾過し、次いで酢酸エチルで2回洗浄し、真空下で濾過し、化合物[32]に対応する0.074gの黄色のパウダーを得る。

40

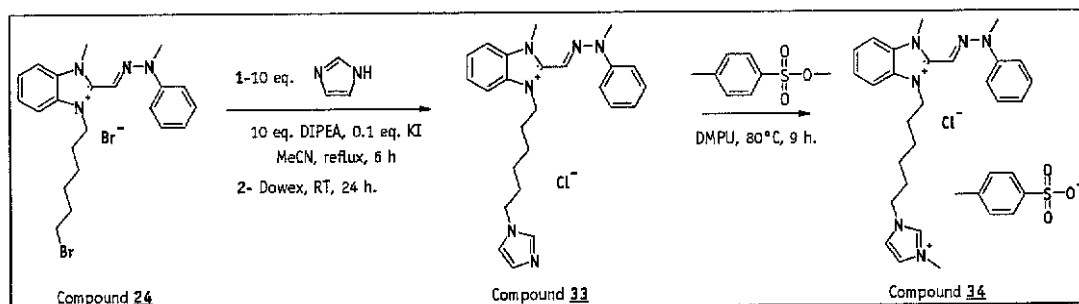
【0185】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[32]に従う。

【0186】

実施例 1 2：化合物[34]の合成：1-メチル-3-[6-(3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル)ヘキシル-2-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}-1H-3,1-ベンゾイミダゾール-3-イウムクロリドおよび4-メチルベンゼンスルホネート

【化 2 5】



10

【0187】

工程 1

温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた250mlの三口フラスコ中で、化合物[24](2.03g,4mmol)、イミダゾール(2.72g,40mmol)を、30mlのアセトニトリル、7mlのジイソプロピルエチルアミン、及び触媒量のヨウ化カリウム(67mg,0.4mmol)と混合する。3時間の還流の後、反応媒体を冷却し、300mlの酢酸エチルに注ぐ。精製した沈降物を濾過し、酢酸エチルで洗浄し、最後に真空下で乾かし、1.8gの黄色パウダーを得る。次いでこのパウダーを、34gのDOWEXアニオン交換樹脂で30mlのメタノール中に溶解する。精製した混合物を24時間環境温度で攪拌する。次いで混合物を濾過し、反応媒体を真空下で濃縮する。精製した固体をシリカゲルクロマトグラフィーによって精製し、0.86gの化合物[33]を得る(黄色の固体)。

20

【0188】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[33]に従う。

【0189】

工程 2

温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた50mlの三口フラスコ中で、化合物[33](0.099g,0.2mmol)、メチルp-トルエンスルホネート(0.149g,0.8mmol)を1.5mlのDMPU中に溶解し、80°Cで攪拌する。80°Cで9時間後、反応媒体を冷却し、酢酸エチルに注ぐ。粘性の黄色のオイルが出現し、それを酢酸エチルで2回洗浄する。黄色のオイルを真空下で乾かし、0.065gの化合物[34]を得る。

30

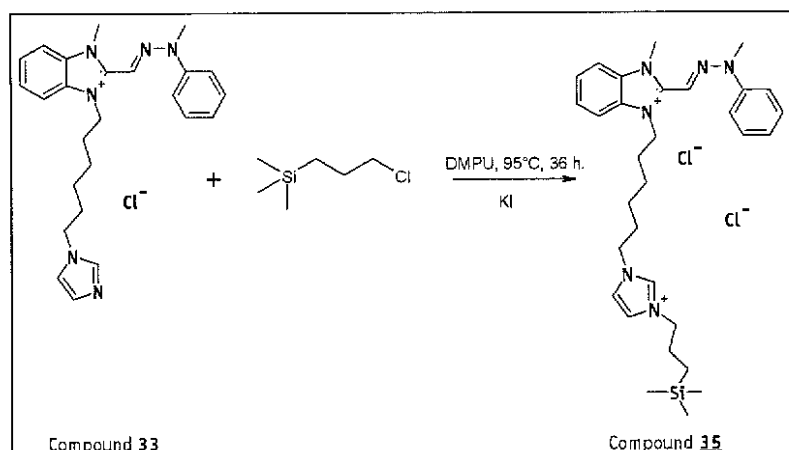
【0190】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[34]に従う。

【0191】

実施例 13：化合物[35]の合成：1-メチル-2-{(E)-[メチル(フェニル)ヒドラゾノ]メチル}-3-(6-{3-[3-(トリメチルシリル)プロピル]-1H-イミダゾール-3-イウム-1-イル}ヘキシル)-1H-3,1-ベンズイミダゾール-3-イウムジクロリド

【化 2 6】



40

50

【0192】

温度計を備え、コンデンサーで取り囲まれた50mlの三口フラスコ中で、化合物[33](0.099g, 0.2mmol)、(3-クロロプロピル)(トリメチル)シラン(0.121g, 0.8mmol)、及び触媒量のヨウ化カリウムを1.5mlのDMPU中に溶解して攪拌する。95℃で36時間後、反応媒体を冷却し、酢酸エチルに注ぐ。黄色の沈降物が出現し、それを真空下で濾過し、酢酸エチルで2回洗浄し、真空下で濾過し、化合物[35]に対応する0.087gの黄色のパウダーを得る。

【0193】

NMRスペクトルとマスマスペクトルは、予測される生成物[35]に従う。

【0194】

実施例14

染色の実施例

染色組成物を、以下の割合に従って調製する：

【0195】

溶液1

【表1】

アルキル(C8/C10:50/50)ポリグルコシド(2) 60%水溶液	120g
エタノール	200g
ポリエチレングリコール(8EO)400	60g
ベンジルアルコール	40g
脱鈹物水	1000gとする残部

溶液2：バッファーpH9.5

【表2】

塩化アンモニウム(NH ₄ Cl)	54g
アンモニア(20%水溶液)	pH=9.5とする適量 (約40ml)
脱鈹物水	1000mlとする残部

溶液3：バッファーpH7

【表3】

KH ₂ PO ₄	0.026mol/l
Na ₂ PO ₄	0.041mol/l
脱鈹物水	500mlとする残部

【0196】

溶液1に上述の直接染料を溶解し(5×10^{-3} mol/l)、当量の溶液2または3(pH7またはpH9.5)を添加することによって、染料組成物を得る。各組成物を90%の白髪を有する天然の毛髪の塊に適用する(6gの溶液に対して1gの毛髪)。環境温度で30分後、毛髪の塊をすすぎ、標準的なシャンプーで洗浄し、再びすすぎ、乾かす。

【0197】

以下の表に得られた結果が示される

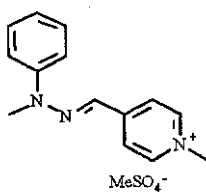
10

20

30

40

【表 4】

	p H 7	p H 9 . 5
 化合物 I : Basic Yellow 87 (本発明の範囲外)	黄色 発色性	黄色 発色性
化合物 5	橙色 発色性 濃色	橙色 発色性 濃色
化合物 9	赤黄色 発色性 濃色	赤黄色 発色性 濃色
化合物 1 3	黄色	黄色
化合物 1 7	黄色 発色性 濃色	黄色 発色性 濃色
化合物 2 1	明黄色	明黄色
化合物 2 5	黄色	黄色
化合物 2 7	黄色 発色性 濃色	黄色 発色性 濃色
化合物 2 8	橙色 発色性 濃色	橙色 発色性 濃色
化合物 2 9	橙色 発色性 濃色	橙色 発色性 濃色
化合物 3 1	黄色	黄色
化合物 3 2	明黄色	明黄色
化合物 3 4	明黄色	明黄色
化合物 3 5	明黄色	明黄色

【0198】

比較実験

化合物 I (本発明の範囲外のBasic Yellow 87) と化合物 2 7 によって得られた毛髪のかの色の、分光測定器CM 2002 MINOLTA(登録商標)(Illuminant D65)を使用することによって測定する。

【0199】

色度は以下の式によって計算される：

$$C^* = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$$

C* の値が高いと、生成した色はより発色が良い。

【0200】

染料取り込みは以下の式によって計算される：

$$DE^* = \left[(L^*_0 - L^*_1)^2 + (a^*_0 - a^*_1)^2 + (b^*_0 - b^*_1)^2 \right]^{1/2}$$

式中、 L^*_0 、 a^*_0 、及び b^*_0 は非染色毛髪の吸光に対応し、 L^*_1 、 a^*_1 、及び b^*_1 は染色毛髪の吸光に対応する。 DE^* の値が高いと、染料の取り込みはより大きい。

【0201】

以下の結果が得られる：

【表5】

10

	pH	C*	DE*
化合物I	7	40.25	30.5
化合物27	7	59	45.5
化合物I	9.5	35.6	26.05
化合物27	9.5	48.4	35.35

【0202】

20

両者のpHの値について、化合物Iから得られる色の場合よりも、化合物27で得られた色は有意に発色が大きく、染料の取り込みは大きい。

【0203】

次いで、10回のシャンプーを実施する（洗いとすすぎ）を含むシャンプーの耐性の試験に、毛髪の塊を供する。次いで生成した色を上述のLab系で測定する。

【0204】

以下の結果が得られる：

【表6】

30

	10回のシャンプー後（色の損失の%）
化合物I	20-30
化合物27	0-10

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 233/64	(2006.01)	C 0 7 D 233/64	1 0 5
C 0 7 D 235/14	(2006.01)	C 0 7 D 235/14	
C 0 7 D 401/06	(2006.01)	C 0 7 D 401/06	
A 6 1 K 8/49	(2006.01)	A 6 1 K 8/49	
A 6 1 Q 5/10	(2006.01)	A 6 1 Q 5/10	
A 6 1 K 8/22	(2006.01)	A 6 1 K 8/22	

(72)発明者 ナデージュ・ミュルゲ
 フランス・9 1 1 2 0・パレソー・リュ・ドゥ・パリ・3 2 6 5・ボワト・オ・レトレ・バティマ
 ン・1・レジダンス・レ・マレシエール

Fターム(参考) 4C063 AA03 BB03 CC25 DD12 DD14 EE10
 4C083 AB082 AB292 AB332 AB411 AC102 AC152 AC851 AC852 AC911 AC912
 AD042 AD21 CC36 DD06 EE26
 4H057 AA02 BA01 BA09 CA07 CB45 CB46 CC02 DA01 DA21

【外国語明細書】

POLYCATIONIC MONOCHROMOPHORIC HYDRAZONE COMPOUNDS, DYE
COMPOSITIONS CONTAINING THEM AND DYEING PROCESS

The present application relates to polycationic
5 monochromophoric hydrazone compounds, and to compositions
for dyeing human keratin fibres containing such compounds.
It also relates to a dyeing process involving such a
composition and also to multicompartment devices.

10 It is known practice to dye keratin fibres, and in
particular human keratin fibres such as the hair, with dye
compositions containing direct dyes. These compounds are
coloured and colouring molecules that have a certain
affinity for the fibres. It is, for example, known practice
15 to use direct dyes of nitrobenzene, anthraquinone,
nitropyridine, azo, xanthene, acridine, azine or
triarylmethane type or else aromatic direct dyes comprising
a hydrazone function.

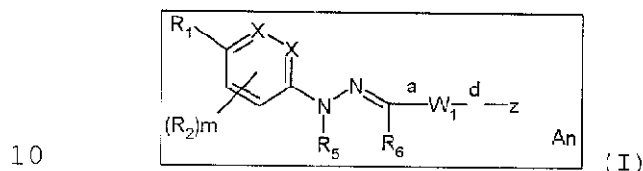
20 Unlike the colourings obtained using oxidation dye
precursors which develop the colour actually within the
fibre, by means of a condensation process in an alkaline
oxidizing medium, direct dyes do not penetrate deeply into
the keratin fibre, but remain located rather at the surface
25 or in the fibre close to the surface.

Thus, the colourings that result from the use of direct dyes
are temporary or semi-permanent colourings since the nature
of the interactions which bond the direct dyes to the
30 keratin fibre, and their desorption from the surface and/or
from the core of the fibre, are responsible for their poor
relative fastness with respect to repeated shampooing, for
example. Moreover, these dye-fibre interactions may cause
difficulties during use, in particular with regard to the
35 uptake of the dye in the fibre, which can result in
insufficiently homogeneous colourings and/or in changes in
colouring.

It has been discovered that it is possible, surprisingly, to
40 increase the affinity of cationic, monochromophoric
hydrazone dyes and also their fastness with respect to light

or shampooing, even on sensitized hair, by substituting them with one or more cationic groups.

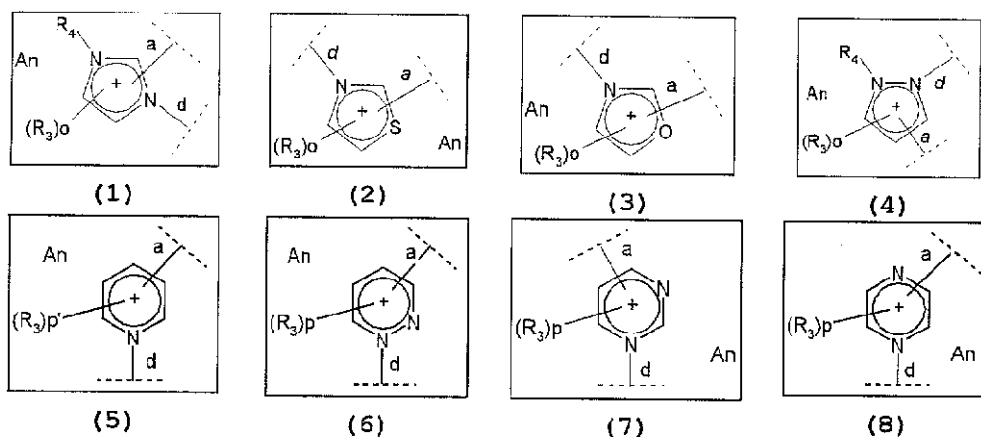
These objectives and others are achieved by means of the present invention, the subject of which is therefore polycationic, monochromophoric hydrazone compounds of following formula (I), tautomeric forms thereof and also addition salts thereof with an acid and solvates thereof:



in which:

W₁ represents a heteroaromatic radical of following formulae (1) to (8):

15



where:

* the radical R₁ represents:

- a hydrogen;
- an optionally substituted C₁-C₂₀ alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms and/or with one or more groups comprising at least one heteroatom, preferably chosen from oxygen, nitrogen, sulphur, CO, SO and SO₂, or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro, nitroso, peroxo or diazo function;
- an alkylcarbonyl radical (R-CO-) in which R represents a C₁-C₄ alkyl radical;

- an alkylsulphonyl radical ($\text{RSO}_2\cdot$) in which R represents a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
- an arylsulphonyl radical ($\text{R}'\text{SO}_2\cdot$) in which R' represents an optionally substituted phenyl or benzyl radical;
- a (di)(alkyl)aminosulphonyl radical ($(\text{R})_2\text{N-SO}_2\cdot$) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
- a (di)(alkyl)aminocarbonyl radical ($(\text{R})_2\text{N-CO}\cdot$) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
- a halogen atom preferably chosen from bromine, chlorine or fluorine;
- a hydroxyl group;
- a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy group;
- a $\text{C}_2\text{-C}_4$ (poly)hydroxyalkoxy group;
- a hydroxycarbonyl group;
- an alkoxy carbonyl group ($\text{RO-CO}\cdot$) in which R represents a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
- an alkylcarbonyloxy radical ($\text{RCO-O}\cdot$) in which R represents a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
- an optionally substituted aryloxy group;
- an NR_7R_8 group in which R_7 and R_8 represent, independently of one another:
 - a hydrogen atom;
 - a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical, optionally carrying at least one hydroxyl or $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted, optionally aromatic heterocycle containing from 5 to 7 ring members, optionally comprising another heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;
 - a phenyl radical; an aminophenyl radical; a 4-N,N-diethylaminophenyl radical; a methoxyphenyl radical;
- an alkylcarbonylamino group ($\text{RCO-NR}'\cdot$) in which the R radical represents a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen atom or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;

- a ureido group ($N(R)_2-CO-NR'-$) in which the R and R' radicals, independently of one another, represent a hydrogen atom or a C_1-C_4 alkyl radical;
- an alkylthio group ($R-S-$) in which the R group represents a C_1-C_4 alkyl radical;
- an alkylsulphonylamino group ($RSO_2-NR'-$) in which the R' radical represents a hydrogen atom or a C_1-C_4 alkyl radical, and the R radical represents a C_1-C_4 alkyl radical;
- a cyano group;
- a trifluoromethyl group (CF_3);

* The radicals R_2 and R_3 , which may be identical or different, represent, independently of one another:

- a halogen atom;
- an optionally substituted C_1-C_{18} alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms and/or with one or more groups comprising at least one heteroatom preferably chosen from oxygen, nitrogen, sulphur, CO, SO and SO_2 , or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro, nitroso, peroxy or diazo functions;
- a hydroxyl radical;
- a C_1-C_4 alkoxy radical;
- a C_2-C_4 (poly)hydroxyalkoxy group;
- a hydroxycarbonyl radical;
- an alkoxycarbonyl radical ($RO-CO-$) in which R represents a C_1-C_4 alkyl radical;
- an alkylcarbonyloxy radical ($RCO-O$) in which R represents a C_1-C_4 alkyl radical;
- an optionally substituted aryloxy radical;
- an optionally substituted arylamino radical;
- an amino radical optionally substituted with one or two C_1-C_4 alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl or C_1-C_2 alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted, optionally aromatic heterocycle containing from 5 to 7 ring members, optionally comprising another

- heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;
- an alkylcarbonylamino radical ($\text{RCO-NR}'$ -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - a (di)(alkyl)aminocarbonyl group ($(\text{R})_2\text{N-CO-}$) in which the R radicals, independently of one another, represent a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - a ureido radical ($\text{N(R)}_2\text{-CO-NR}'$ -) in which the R radicals, independently of one another, represent a C_1 - C_4 alkyl radical, and R' represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - a (di)(alkyl)aminosulphonyl radical ($(\text{R})_2\text{N-SO}_2$ -) in which the R radical represents a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - an alkylthio radical (R-S-) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - an alkylsulphonylamino radical ($\text{RSO}_2\text{-NR}'$ -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical, and the R' radical represents a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - an alkylsulphonyl radical (RSO_2 -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - a cyano radical ($-\text{CN}$);
 - a trifluoromethyl radical (CF_3);

* Two adjacent radicals R_2 can form, with one another and with the carbon atoms to which they are attached, a substituted or unsubstituted, aromatic or nonaromatic (hetero)cyclic radical comprising 5 or 6 ring members;

* One of the radicals R_7 or R_8 can form, with the nitrogen atom to which it is attached and with a radical R_2 located in the ortho-position with respect to the NR_7R_8 group, a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated heterocycle comprising 5 or 6 ring members;

* The radicals R_7 and R_8 can form, with the nitrogen atom to which they are attached and each with a radical R_2 located in the ortho-position with respect to the NR_7R_8 group, a

substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated heterocycle comprising 5 or 6 ring members;

* m is an integer between 0 and 4; when m is less than 4,
5 the unsubstituted carbon atom(s) carries (carry) a hydrogen atom;

* X, independently of one another, represent(s) N or CR₂;

10 * o is an integer between 0 and 2; when o is less than 2, the unsubstituted carbon atom(s) carries (carry) a hydrogen atom;

* Two adjacent radicals R₃ can form, with one another and
15 with the carbon atoms to which they are attached, a substituted or unsubstituted aromatic ring comprising 6 ring members;

* The radicals R₄, which may be identical or different,
20 represent:

- an optionally substituted C₁-C₂₀ alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms and/or with one or more groups comprising at least one heteroatom, preferably chosen from oxygen,
25 sulphur, CO, SO and SO₂, or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro, nitroso, peroxo or diazo function;
- a C₁-C₄ trimethylsilylalkyl radical;
- an optionally substituted phenyl radical;
- 30 - an optionally substituted benzyl radical;

* The radical R₅ represents:

- a hydrogen;
- an optionally substituted C₁-C₂₀ alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms
35 and/or with one or more groups comprising at least one heteroatom, preferably chosen from oxygen, nitrogen, sulphur, CO, SO and SO₂, or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro,
40 nitroso, peroxo or diazo function;
- an optionally substituted phenyl radical;

- an optionally substituted benzyl radical;
- an alkylcarbonyl radical (R-CC-) in which R represents a C₁-C₄ alkyl radical;
- an alkylsulphonyl radical (RSO₂-) in which R represents a C₁-C₄ alkyl radical;
- an arylsulphonyl radical (R'SO₂-) in which R' represents an optionally substituted phenyl or benzyl radical;
- a (di)(alkyl)aminosulphonyl radical ((R)₂N-SO₂-) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a C₁-C₄ alkyl radical;
- a (di)(alkyl)aminocarbonyl radical ((R)₂N-CO-) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a C₁-C₄ alkyl radical;

* R₃ can form, with a radical R₂ located in the ortho-position with respect to the NR₅ group and with the nitrogen atom substituted with R₅, a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated heterocycle comprising 5 or 6 ring members;

- * The radical R₆ represents:
- a hydrogen atom;
 - an optionally substituted C-C₁₆ alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms and/or with one or more groups comprising at least one heteroatom, preferably chosen from oxygen, nitrogen, sulphur, CO, SO and SO₂, or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro, nitroso, peroxo or diazo function;
 - an amino radical optionally substituted with one or two C₁-C₄ alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl or C₁-C₂ alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, an optionally substituted, saturated or unsaturated or aromatic heterocycle comprising 5 or 6 ring members, optionally comprising at least one other heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;

- an alkylcarbonylamino radical ($\text{RCO-NR}'$ -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
- 5 - a ureido radical ($\text{N(R)}_2\text{CO-NR}'$ -) in which the R radicals, independently of one another, represent a C_1 - C_4 alkyl radical, and R' represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
- 10 - an alkylsulphonylamino radical ($\text{RSO}_2\text{-NR}'$ -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
- a hydroxycarbonyl radical (HOOC-);
- a C_1 - C_4 alkoxy carbonyl radical (RO-CO-);
- 15 - an optionally substituted phenyl radical;
- an optionally substituted benzyl radical;

* p is an integer between 0 and 3; p' is an integer between 0 and 4; when p is less than 3, or p' is less than 4, the unsubstituted carbon atom(s) carries (carry) a hydrogen atom;

* The bond a links the heteroaromatic radical W_1 to the carbon atom of the CR_3 group;

25 * Z represents a C_2 - C_{20} alkylene radical comprising at least one quaternized nitrogen atom;

30 * the bond d links the cationic group(s) Z to a nitrogen atom of the heteroaromatic radical W_1 ;

35 * the electroneutrality of the compounds of formula (I) being ensured by one or more cosmetically acceptable anions An or a mixture of cosmetically acceptable anions An , which may or may not be identical.

40 Similarly, a subject of the invention is compositions for dyeing human keratin fibres, in particular the hair, comprising one or more monochromophoric hydrazone compounds of formula (I) described above.

Another subject of the present invention lies in a process for dyeing human keratin fibres, consisting in carrying out the following steps:

- 5 - said dye composition is applied to the keratin fibres,
 - it is left to act for a period of time sufficient to obtain the desired effect.

10 It also relates to a multicompartment device with a first compartment containing a composition according to the invention and a second compartment containing a composition comprising at least one oxidizing agent.

15 According to a variant of the invention, the device comprises a first compartment containing a composition comprising one or more polycationic monochromophoric dyes of formula (I), a second compartment comprising at least one oxidation dye precursor chosen from one or more oxidation
20 bases optionally associated with one or more couplers, and a third compartment containing a composition comprising at least one oxidizing agent.

It has been noted that the compounds comprising a hydrazone
25 function defined above, in addition to the advantages relating to their affinity with the fibre, also make it possible, with colours that may range up to purple, to broaden the colour range conventionally achieved with such dyes.

30 They are also stable under lightening alkaline conditions.

Moreover, these compounds can constitute synthesis intermediates for dyes comprising several chromophores
35 linked to one another by one or more linker arm(s).

However, other features and advantages of the present invention will emerge more clearly on reading the description and the examples which will be presented.

40

In the subsequent text, and unless otherwise indicated, the limits delimiting a range of values are included in this range.

5 For the purpose of the present invention, and unless otherwise indicated:

- An alkyl radical is linear or branched.

10 - An alkyl radical or the alkyl part of a radical is said to be "substituted" when it comprises at least one substituent chosen from the groups:

- hydroxyl,
- C₁-C₄ alkoxy, C₂-C₄ (poly)hydroxyalkoxy,
- 15 • amino optionally substituted with one or more C₁-C₄ alkyl groups, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl group, it being possible for said alkyl radicals to form, with the nitrogen atom to which they are attached, a
- 20 heterocycle comprising 5 or 6 ring members, and optionally comprising at least one other heteroatom which may or may not be different from nitrogen.

- An aryl or heteroaryl radical or the aryl or heteroaryl part of a radical is said to be "substituted" when it comprises at least one substituent carried by a carbon atom, chosen from

- a C₁-C₁₆, preferably C₁-C₈, alkyl radical optionally substituted with one or more radicals chosen from the
- 30 radicals: hydroxyl, C₁-C₂ alkoxy, C₂-C₄ (poly)hydroxyalkoxy, acylamino, amino substituted with two C₁-C₄ alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl group, or it being possible for the two radicals to
- 35 form, with the nitrogen atom to which they are attached, a heterocycle comprising 5 or 7 ring members, preferably 5 or 6 ring members, and optionally comprising another heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;
- 40 • a halogen atom such as chlorine, fluorine or bromine;

- a hydroxyl group;
- a C₁-C₂ alkoxy radical; a C₂-C₄ (poly)hydroxyalkoxy radical;
- an amino radical optionally substituted with one or two C₁-C₄ alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl or amino group substituted with two optionally substituted C₁-C₂ alkyl radicals;
- an alkylcarbonylamino radical (-NR-COR') in which the R radical is a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group, and the R' radical is a C₁-C₂ alkyl radical;
- a (di)(alkyl)aminocarbonyl radical ((R)₂N-CO) in which the R radicals, which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group;
- a hydroxycarbonyl radical (HOOC-);
- an alkoxy carbonyl radical (RO-CO-) in which the R radical represents a C₁-C₄ alkyl radical;
- an alkylsulphonylamino radical (R'SO₂-NR-) in which the R radical represents a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group, and the R' radical represents a C₁-C₄ alkyl radical or a phenyl radical;
- an aminosulphonyl radical ((R)₂N-SO₂-) in which the R radicals, which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group.

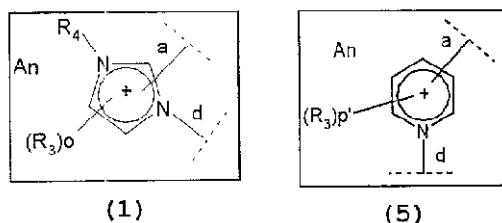
- The cyclic or heterocyclic part of a nonaromatic radical or a (hetero)cyclic radical is said to be substituted when it comprises at least one substituent carried by a carbon atom, chosen from the groups:

- hydroxyl,
- C₁-C₄ alkoxy, C₂-C₄ (poly)hydroxylalkoxy,
- alkylcarbonylamino (RCO-NR'-) in which the R' radical is a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group, and the R radical is a C₁-C₂ alkyl radical or an amino radical substituted with two C₁-C₄ alkyl

groups, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl group, it being possible for said alkyl radicals to form, with the nitrogen atom to which they are attached, a heterocycle comprising 5 or 6 ring members, and optionally comprising at least one other heteroatom which may or may not be different from nitrogen.

As indicated previously, a first subject of the invention consists of compounds corresponding to abovementioned formula (I).

According to a variant of the invention, the polycationic compounds are such that W_1 represents a heteroaromatic radical of formulae below:



The radicals R_3 and R_4 , o, p', a and d having the same meanings as indicated above.

20

In accordance with an advantageous embodiment of the invention, the polycationic compounds of formula (I) are more particularly such that the radical R_1 is chosen from:

25

- a hydrogen;
- a C_1 - C_4 alkyl radical, optionally substituted with one or more radicals, which may or may not be identical, chosen from the radicals hydroxyl; C_1 - C_2 alkoxy; C_2 - C_4 (poly)hydroxyalkoxy; amino substituted with one or two C_1 - C_2 alkyl(s) which may or may not be identical; thio (-SH); C_1 - C_4 thioalkyl (-RS); (C_1 - C_4)alkylsulphinyl; (C_1 - C_4)alkylsulphonyl;
- an alkylcarbonyl radical (R -CO-) in which R represents a C_1 - C_4 alkyl radical;
- an alkylsulphonyl radical (RSO_2 -) in which R represents a C_1 - C_4 alkyl radical; an arylsulphonyl

35

- radical ($R'SO_2-$) in which R' represents an optionally substituted phenyl or benzyl radical;
- a (di)(alkyl)aminosulphonyl radical ($(R)_2N-SO_2-$) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a C_1-C_4 alkyl radical;
 - a (di)(alkyl)aminocarbonyl radical ($(R)_2N-CO-$) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a C_1-C_4 alkyl radical;
 - a chlorine atom;
 - a hydroxyl group;
 - a C_1-C_4 alkoxy group;
 - a C_2-C_4 hydroxyalkoxy group;
 - a hydroxycarbonyl group;
 - an alkoxy carbonyl group ($RO-CO-$) in which R represents a C_1-C_4 alkyl radical;
 - an alkylcarbonyloxy radical ($RCO-O-$) in which R represents a C_1-C_4 alkyl radical;
 - an optionally substituted aryloxy group;
 - an NR_7R_8 group in which R_7 and R_8 represent, independently of one another:
 - a hydrogen atom;
 - a C_1-C_4 alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl or C_1-C_2 alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted, optionally aromatic heterocycle comprising from 5 to 7 ring members, and optionally comprising another heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;
 - a phenyl radical; an aminophenyl radical; a 4-N,N-diethylaminophenyl radical; a methoxyphenyl radical;
 - an alkylcarbonylamino group ($RCO-NR'-$) in which the R radical represents a C_1-C_4 alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen atom or a C_1-C_4 alkyl radical;
 - an alkylsulphonylamino group ($RSO_2-NR'-$) in which the R' radical represents a hydrogen atom or a C_1-C_4 alkyl radical, and the R radical represents a C_1-C_4 alkyl radical.

Preferably, the radical R_1 is chosen from:

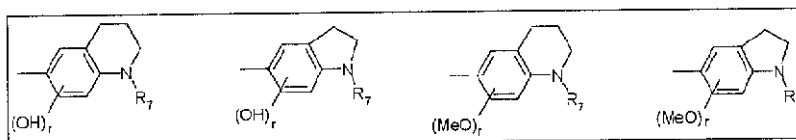
- a hydrogen;
- a C_1-C_4 alkyl radical optionally substituted with a hydroxyl or C_1-C_2 alkoxy group;
- a chlorine atom;
- a hydroxyl group;
- a C_1-C_4 alkoxy group;
- a C_2-C_4 hydroxyalkoxy group;
- a hydroxycarbonyl group;
- an alkoxycarbonyl group ($RO-CO-$) in which R represents a C_1-C_2 alkyl radical;
- an unsubstituted aryloxy group;
- an NR_7R_8 group in which R_7 and R_8 represent, independently of one another:
 - a hydrogen atom;
 - a C_1-C_4 alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl or C_1-C_2 alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted, optionally aromatic heterocycle comprising from 5 to 7 ring members, and optionally comprising another heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;
 - a phenyl radical; a 4-N,N-diethylaminophenyl radical; a methoxyphenyl radical;
- an alkylcarbonylamino group ($RCO-NR'-$) in which the R radical represents a C_1-C_4 alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen atom or a C_1-C_4 alkyl radical;
- an alkylsulphonylamino group ($RSO_2-NR'-$) in which the R' radical represents a hydrogen atom or a C_1-C_2 alkyl radical, and the R radical represents a C_1-C_2 alkyl radical.

In accordance with a particularly preferred embodiment of the invention, R_1 represents a hydrogen, a chlorine, a hydroxyl, a methyl, an ethyl, a 2-hydroxyethyl radical, a 2-methoxyethyl radical, a methoxy, a hydroxycarbonyl group, a methoxycarbonyl group, an amino, (di)methylamino,

(tri)ethylamino or (di)-2-hydroxyethylamino group, a pyrrolidone group, a phenylamino, 4-methoxyphenylamino, 4-aminophenylamino or 4-N,N-diethylaminophenylamino group, a methylsulphonylamino group ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-NH-}$) or a methylcarbonylamino group ($\text{CH}_3\text{CONH-}$).

According to an advantageous variant of the invention, when R_1 represents a radical $\text{-NR}_7\text{R}_8$, then one of the radicals R_7 or R_8 forms, with the nitrogen atom to which it is attached and with a radical R_2 located in the ortho-position with respect to the NR_7R_8 group, a saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted heterocycle comprising 5 or 6 ring members.

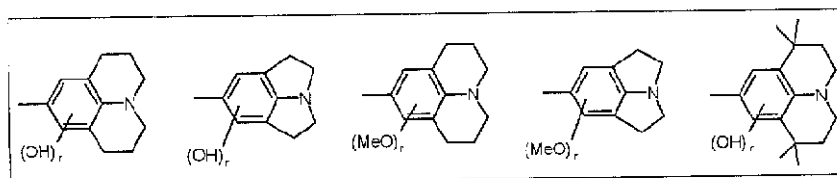
Thus, according to this variant, the $\text{-NR}_7\text{R}_8$ group, with the aromatic ring optionally substituted with a hydroxyl or methoxy, can form one of the following groups:



where r is 0 or 1.

According to another advantageous variant of the invention, when R_1 represents a radical $\text{-NR}_7\text{R}_8$, then the two radicals R_7 and R_8 form, with the nitrogen atom to which they are attached and each with a radical R_2 located in the ortho-position with respect to the $\text{-NR}_7\text{R}_8$ group, a saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted heterocycle comprising 5 or 6 ring members.

For example, the $\text{-NR}_7\text{R}_8$ group, with the aromatic ring optionally substituted with a hydroxyl or a methoxy, can form one of the following groups:



where r is 0 or 1.

As regards the radicals R_2 and R_3 , the latter, independently of one another, are chosen more particularly from:

- a chlorine atom;
- 5 - a C_1 - C_{16} alkyl radical optionally substituted with one or more groups, which may or may not be identical, chosen from hydroxyl, C_1 - C_2 alkoxy, amino, thio, C_1 - C_2 ((di)alkyl)amino, C_1 - C_2 alkylsulphonylamino and C_1 - C_2 alkylsulphonyl radicals;
- 10 - a hydroxyl radical;
- a C_1 - C_4 alkoxy radical; a C_2 - C_4 hydroxyalkoxy group;
- a hydroxycarbonyl radical;
- a (C_1 - C_4)alkoxycarbonyl radical;
- 15 - a (C_1 - C_4)alkylcarbonyloxy radical;
- an optionally substituted aryloxy radical;
- an amino radical optionally substituted with one or two C_1 - C_4 alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl or C_1 - C_2 alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted, optionally aromatic heterocycle comprising 5 or 7 ring members, and optionally comprising another heteroatom which may be identical to or different from nitrogen; or with one or two phenyl, aminophenyl, N,N-diethylaminophenyl or methoxyphenyl radicals;
- 20 - a (C_2 - C_4)alkylcarbonylamino radical;
- an aminocarbonyl radical, a (C_1 - C_4)(di)alkylaminocarbonyl group;
- an aminosulphonyl or (C_1 - C_4)(di)alkylaminosulphonyl radical;
- 25 - a (C_1 - C_4)alkylthio radical;
- a (C_1 - C_4)alkylsulphonylamino radical;
- a cyano radical;
- a phenyl radical;
- a trifluoromethyl radical;
- 35 - a thio radical;
- 40 - a (C_1 - C_4)alkylsulphonyl radical.

Preferably, the radicals R_2 and R_3 , independently of one another, are chosen from:

- a chlorine atom;
- 5 - a C_1 - C_8 alkyl radical optionally substituted with one or more groups, which may or may not be identical, chosen from hydroxyl, C_1 - C_2 alkoxy, amino, thio, C_1 - C_2 ((di)alkyl)amino, C_1 - C_2 alkylsulphonylamino and C_1 - C_2 alkylsulphonyl radicals;
- 10 - a hydroxyl radical;
- a C_1 - C_4 alkoxy radical;
- a $(C_2$ - $C_4)$ alkoxycarbonyl radical;
- an optionally substituted aryloxy radical;
- 15 - an amino radical optionally substituted:
 - with one or two C_1 - C_4 alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying a hydroxyl or C_1 - C_2 alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted heterocycle comprising 5 or 7 ring members;
 - with one or two phenyl, aminophenyl or methoxyphenyl radicals;
- 20 - a $(C_1$ - $C_4)$ alkylcarbonylamino radical in which the amino function is unsubstituted or substituted with a C_1 - C_4 alkyl radical;
- a hydroxycarbonyl radical;
- an aminocarbonyl radical;
- 30 - an aminosulphonyl or $(C_1$ - $C_4)$ (di)alkylaminosulphonyl radical;
- a $(C_1$ - $C_2)$ alkylsulphonylamino radical;
- a $(C_1$ - $C_2)$ alkylsulphonyl radical;
- a $(C_1$ - $C_4)$ alkylthio radical;
- 35 - a phenyl radical;
- a trifluoromethyl radical;
- a thio radical.

Preferably, the radicals R_2 and R_3 , independently of one another, represent a chlorine atom; a methyl, ethyl, 2-hydroxyethyl or 2-methoxyethyl radical; a hydroxyl

radical; a methoxy or ethoxy radical; a methylsulphonyl radical; a methylcarbonylamino radical ($\text{CH}_3\text{CONH-}$); a hydroxycarbonyl radical; an amino, (di)methylamino, (di)ethylamino or (di)-2-hydroxyethylamino radical; a
5 pyrrolidino radical; a methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl radical; a phenyl radical; a methylsulphonylamino radical ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH-}$); a 4-methoxyphenylamino or 4-aminophenylamino radical.

- 10 In accordance with a particular variant of the invention, two adjacent radicals R_2 form, with one another and with the carbon atoms to which they are attached, an optionally aromatic, substituted or unsubstituted cyclic radical comprising 5 or 6 ring members. More particularly, the
15 aromatic group formed in the context of this variant is an unsubstituted phenyl ring.

According to an advantageous variant of the invention, two adjacent radicals R_3 form, with one another and with the
20 carbon atoms to which they are attached, a substituted or unsubstituted aromatic ring with 6 ring members. More particularly, the aromatic group formed in the context of this variant is an unsubstituted phenyl ring.

- 25 As regards the radical R_4 , it more particularly represents:
- a $\text{C}_1\text{-C}_3$, preferably $\text{C}_1\text{-C}_2$, alkyl radical optionally substituted with a radical chosen from hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy, amino optionally substituted with one or two $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkyl radicals;
 - 30 - a $\text{C}_1\text{-C}_4$ trimethylsilylalkyl radical;
 - a phenyl radical optionally substituted with one or two groups chosen from chlorine, a hydroxyl radical, an amino radical;
 - a benzyl radical optionally substituted with one or
35 two groups chosen from chlorine, a hydroxyl radical, an amino radical.

Preferably, the radical R_4 represents a methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-hydroxyethyl,
40 3-methoxypropyl, 4-chlorophenyl, phenyl, benzyl or 3,4-dihydroxybenzyl radical.

As regards the radical R_5 , it more particularly represents:

- a hydrogen;
- a C_1 - C_6 alkyl radical optionally substituted with at least one hydroxyl group, with at least one C_1 - C_2 alkoxy group or with at least one hydroxycarbonyl group;
- a phenyl radical optionally substituted with at least one halogen atom, such as chlorine, bromine, iodine or fluorine; or with at least one hydroxyl and/or amino group;
- a benzyl radical optionally substituted with one or more hydroxyl(s) and/or amino(s);
- a $(C_1$ - $C_4)$ alkylcarbonyl radical;
- a $(C_1$ - $C_4)$ alkylsulphonyl radical.

According to a particularly preferred embodiment, the radical R_5 represents a hydrogen atom, a methyl radical, an ethyl radical, a 2-hydroxyethyl radical, a 2-methoxyethyl radical, an acetyl radical (CH_3CO-), a methylsulphonyl radical (CH_3SO_2-), a phenyl radical, a benzyl radical optionally substituted with one or more hydroxyl(s) or amino(s) or a combination thereof.

In accordance with an even more particular variant of the invention, R_5 represents a hydrogen atom; a methyl radical; a 2-hydroxyethyl radical; a CH_3CO- radical; a CH_3SO_2- radical; or an unsubstituted benzyl radical.

R_5 can also form, with a radical R_2 located in the ortho-position with respect to the R_5 group and with the nitrogen atom substituted with R_5 , a saturated or unsaturated heterocycle comprising 5 or 6 ring members, which is unsubstituted or substituted, preferably unsubstituted or substituted with a methyl radical.

In formula (I), the radical R_6 preferably represents:

- a hydrogen atom;
- a C_1 - C_4 alkyl radical optionally substituted with one or more radicals chosen from hydroxyl, C_1 - C_2 alkoxy, C_2 - C_4 (poly)hydroxyalkoxy, amino C_1 - C_2

- (di)alkylamino, thio (-SH), (C₁-C₄)alkylsulphanyl, (C₁-C₄)alkylsulphonyl and (C₁-C₄)thioalkyl radicals; preferably, a C₁-C₄ alkyl radical optionally substituted with a hydroxyl radical;
- 5 - an amino group optionally substituted with one or more C₁-C₄ alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl group;
- 10 - an alkylcarbonylamino group (RCO-NR-) in which the R radicals represent, independently of one another, a C₁-C₄ alkyl radical;
- 15 - an alkylsulphonylamino group (RSO₂-NR'-) in which the R and R' radicals represent, independently of one another, a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical;
- 20 - a hydroxycarbonyl radical (-COOH);
- a C₁-C₂ alkoxy carbonyl radical;
- a phenyl radical optionally substituted with one or more radicals chosen from hydroxyl, C₁-C₂ alkoxy, C₂-C₄ (poly)hydroxyalkoxy, amino and C₁-C₂ (di)alkylamino radicals; preferably, a phenyl radical optionally substituted with a radical chosen from hydroxyl and amino radicals, or a combination thereof;
- 25 - a benzyl radical optionally substituted with one or more radicals chosen from hydroxyl, C₁-C₂ alkoxy, C₂-C₄ (poly)hydroxyalkoxy, amino and C₁-C₂ (di)alkylamino radicals; preferably, a benzyl radical optionally substituted with a radical chosen from hydroxyl and amino radicals, or a combination thereof.
- 30 - a methylsulphonylamino group (CH₃SO₂-NH-);

Even more preferably, the radical R₆ represents:

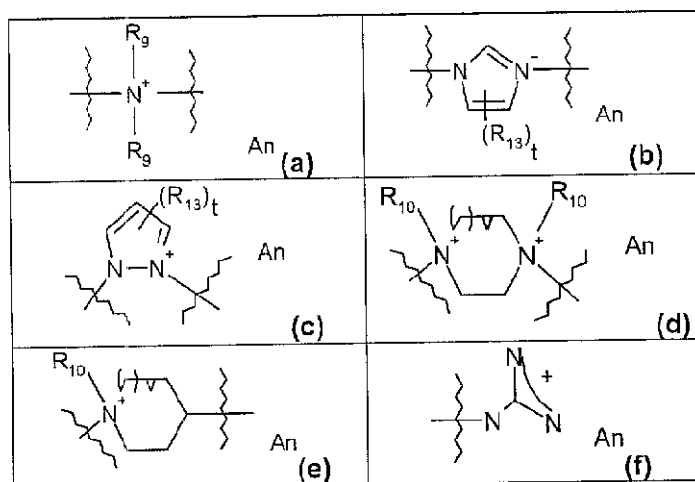
- 35 - a hydrogen;
- a methyl, ethyl or 2-hydroxyethyl radical;
- an amino radical;
- a hydroxycarbonyl radical;
- a methoxycarbonyl radical;
- a methylcarbonylamino group (CH₃CO-NH-);
- 40 - a methylsulphonylamino group (CH₃SO₂-NH-);

- a phenyl radical optionally substituted with a hydroxyl and/or amino group or a combination thereof;
- a benzyl radical optionally substituted with a hydroxyl and/or amino group or a combination thereof.

Even more particularly, R_6 represents a hydrogen atom.

The polycationic compounds according to the invention are more particularly chosen from the compounds for which Z represents a C_2 - C_{20} alkylene radical:

1- Interrupted with one or more groups, which may or may not be identical, corresponding to the following formulae:



In which:

- R_9 and R_{10} , independently of one another, represent a C_1 - C_8 alkyl radical; a C_1 - C_6 monohydroxyalkyl radical; a C_2 - C_6 polyhydroxyalkyl radical; a $(C_1$ - $C_6)$ alkoxy(C_1 - C_6)alkyl radical; an aryl radical such as phenyl which is optionally substituted; an arylalkyl radical such as benzyl which is optionally substituted; a C_1 - C_6 aminoalkyl radical in which the amine is substituted with one or two C_1 - C_4 alkyl radicals which may be identical or different; a $(C_1$ - $C_6)$ alkylsulphonyl radical;
- two radicals R_9 can form, together with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or

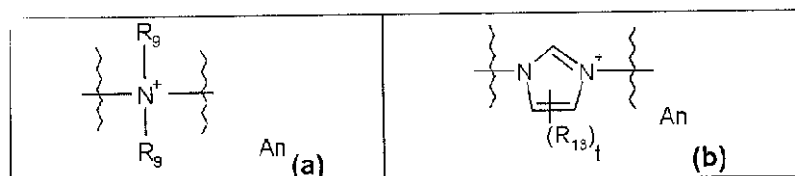
unsaturated, optionally substituted ring comprising 5, 6 or 7 ring members;

- R_{13} , which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a halogen atom chosen from bromine, chlorine or fluorine, a C_1-C_6 alkyl radical, a $C-C_6$ monohydroxyalkyl radical, a C_2-C_6 polyhydroxyalkyl radical, a C_1-C_6 alkoxy radical, a C_1-C_4 (di)alkylamino radical, a hydroxycarbonyl radical, a C_1-C_6 alkylcarbonyl radical, a C_1-C_6 thioalkyl radical, a (C_1-C_6) alkylthio radical, a (C_1-C_6) alkylsulphonyl radical, a benzyl radical which is optionally substituted, a phenyl radical which is optionally substituted with one or more radicals chosen from methyl, hydroxyl, amino and methoxy radicals;
- An is an organic or inorganic anion or a mixture of organic or inorganic anions;
- τ is an integer between 0 and 3; if $t < 3$, then the unsubstituted carbon atoms carry a hydrogen atom;
- v is an integer equal to 1 or 2, preferably equal to 1;

2- and optionally interrupted with one or more heteroatoms or groups comprising at least one heteroatom or combinations thereof, such as, for example, oxygen, nitrogen, sulphur, a -CO- group, an -SO₂- group; on the condition that there is no azo, nitro, nitroso or peroxy group or bond in the group Z;

3- and optionally substituted with one or more radicals chosen from the radicals: hydroxyl, C_1-C_2 alkoxy, C_2-C_4 (poly)hydroxyalkoxy, amino substituted with one or two C_1-C_2 linear alkyl groups optionally carrying at least one hydroxyl, (C_1-C_4) trialkylsilyl or imidazole group.

Preferably, Z represents a C_2-C_{20} alkylene radical:
 1- interrupted with one or two groups, which may or may not be identical, corresponding to the following formulae:



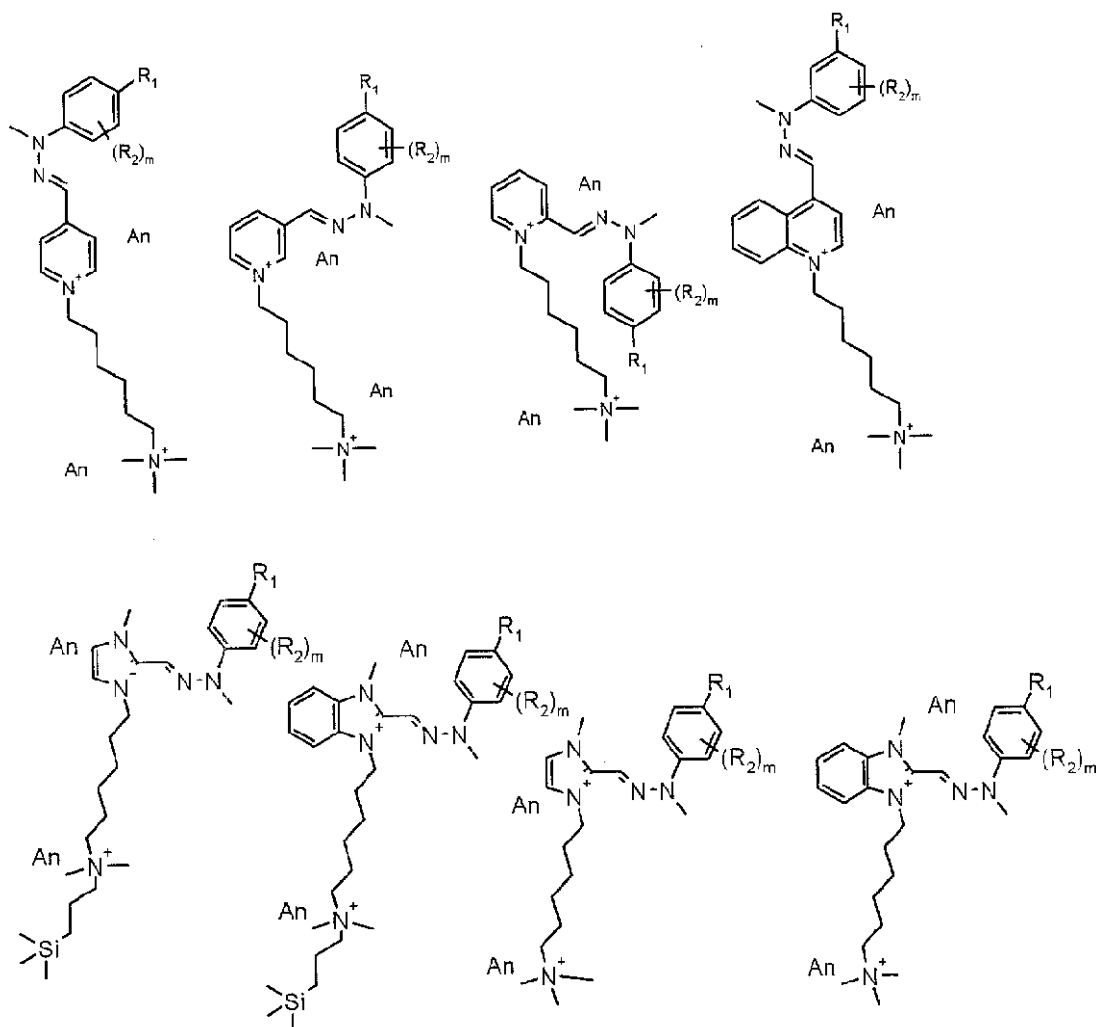
In which:

- R₉, independently of one another, represent a C₁-C₆ alkyl radical; a C₁-C₆ monohydroxyalkyl radical; a (C₁-C₆)alkoxy(C₁-C₆)alkyl radical; a phenyl radical, a benzyl radical;
- two radicals R₉ can form, together with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted ring comprising 5 or 6 ring members;
- R₁₃, which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a C₁-C₆ alkyl radical, a C₁-C₆ monohydroxyalkyl radical, a C₁-C₆ alkoxy radical or a C₁-C₄ (di)alkylamino radical;
- An is a cosmetically acceptable organic or inorganic anion or a mixture of cosmetically acceptable organic or inorganic anions;
- t is an integer between 0 and 3; if t < 3, then the unsubstituted carbon atoms carry a hydrogen atom;
- v is an integer equal to 1 or 2, preferably equal to 1;

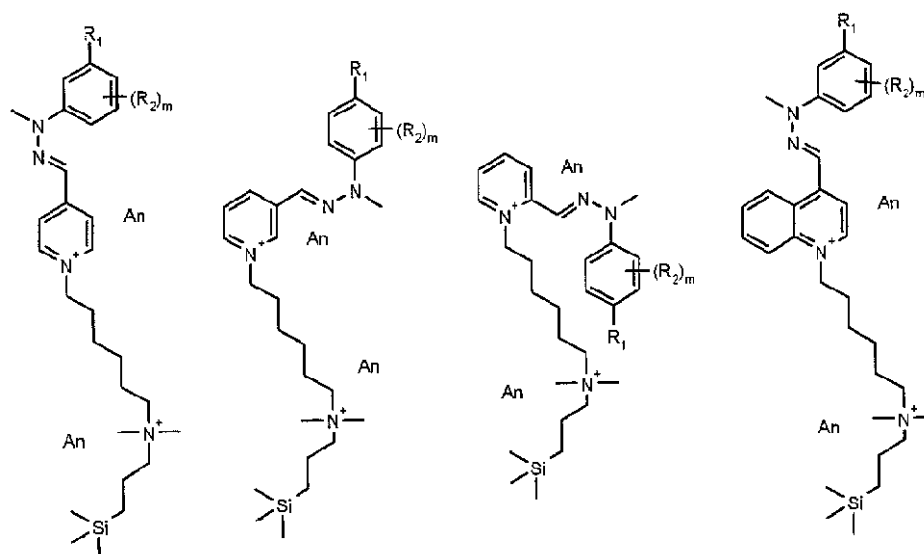
2- and optionally substituted with a radical chosen from the radicals: hydroxyl, C₁-C₂ alkoxy, C₂-C₄ hydroxyalkoxy, amino substituted with one or two C₁-C₂ linear alkyl groups optionally carrying a hydroxyl, (C₁-C₃)trialkylsilyl or imidazole group.

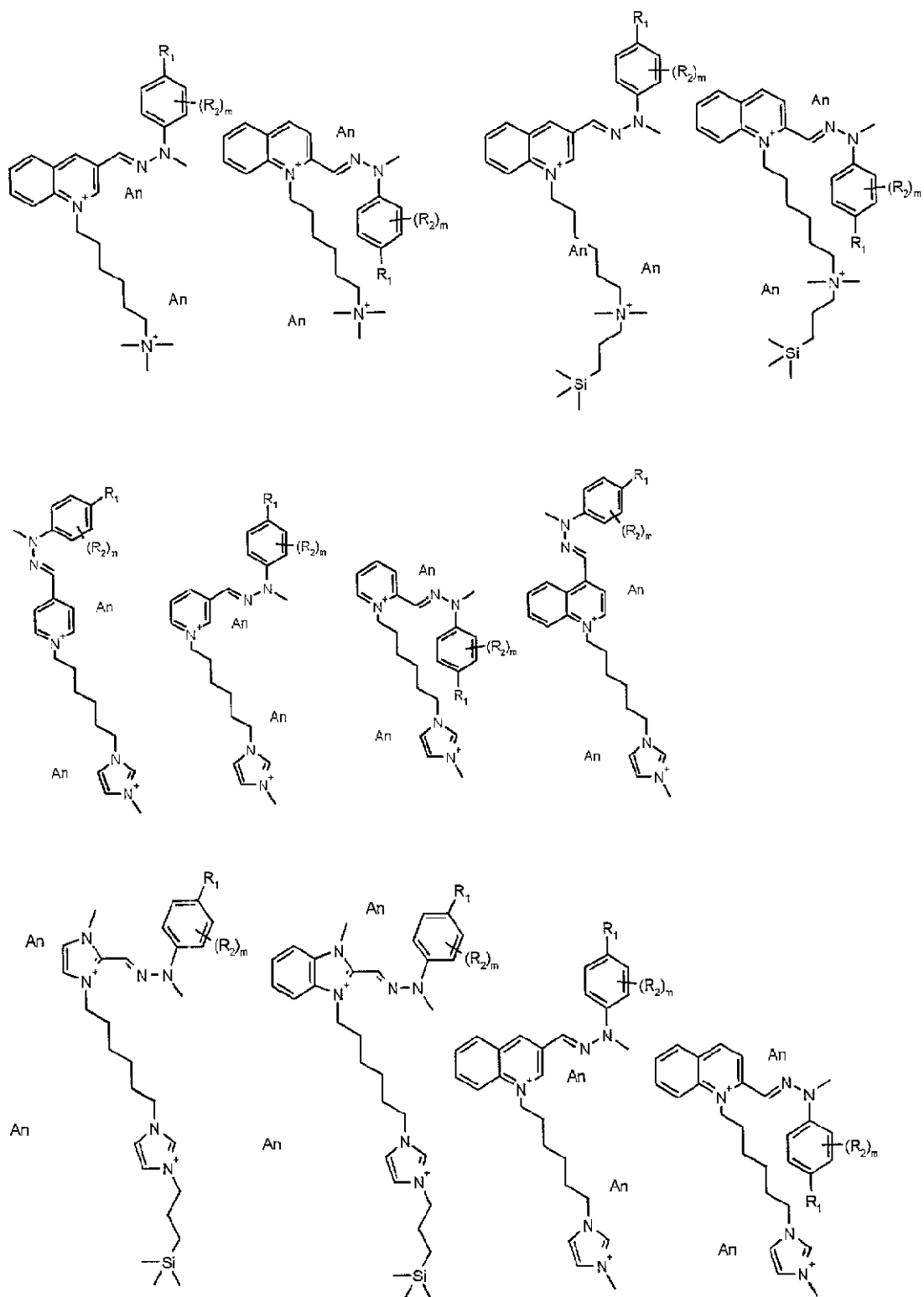
According to an advantageous variant of the invention, the polycationic compounds according to the invention are such that X represents CR₂, the radicals R₂, which may or may not be identical, being defined as above.

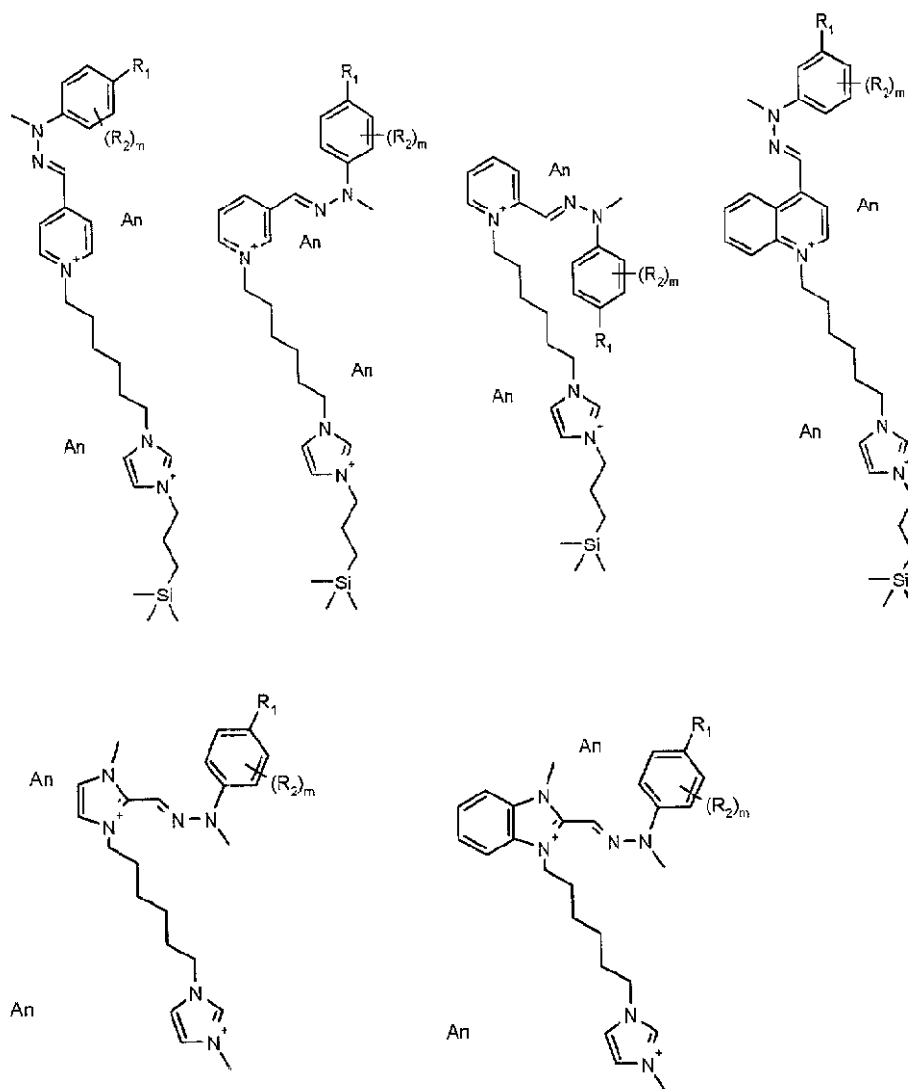
More particularly, the polycationic compounds according to the invention correspond to the following formulae: the tautomeric forms thereof and also the addition salts thereof with an acid and the solvates thereof:

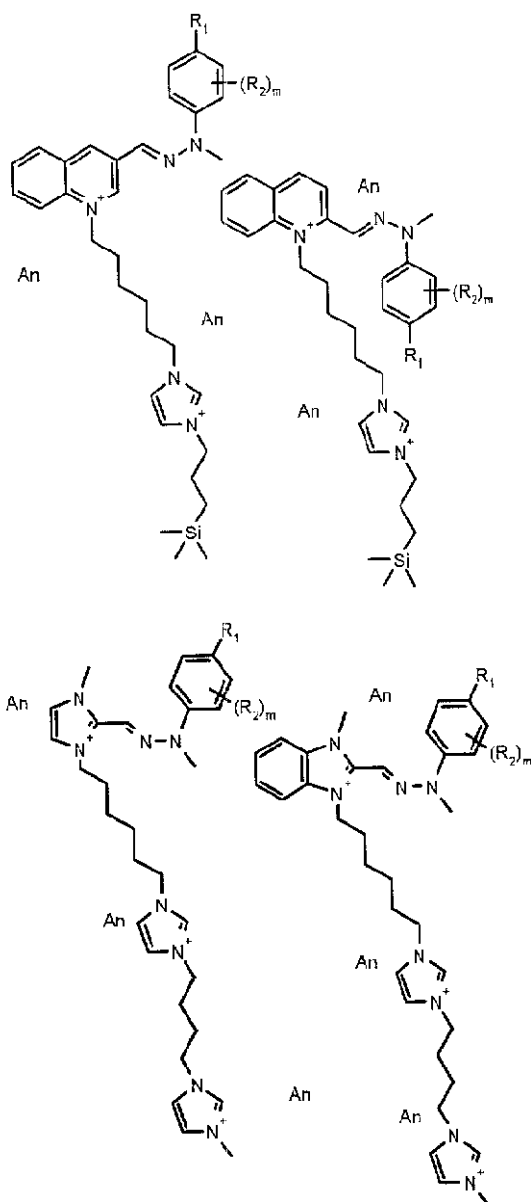


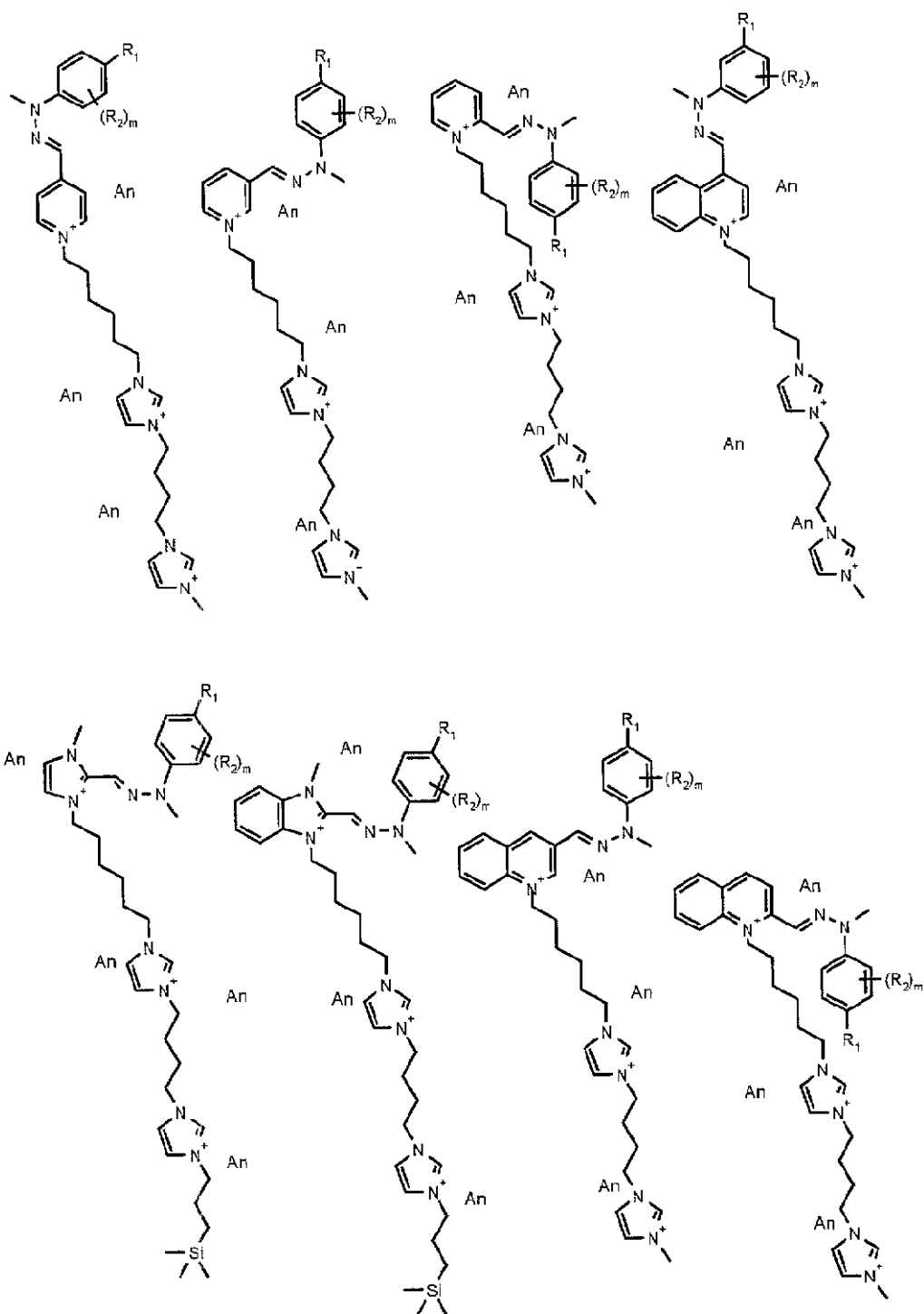
5

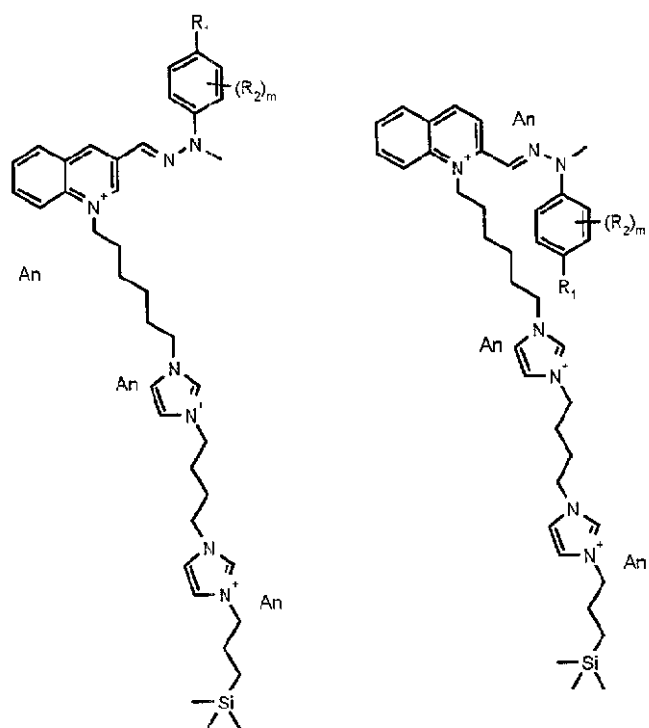
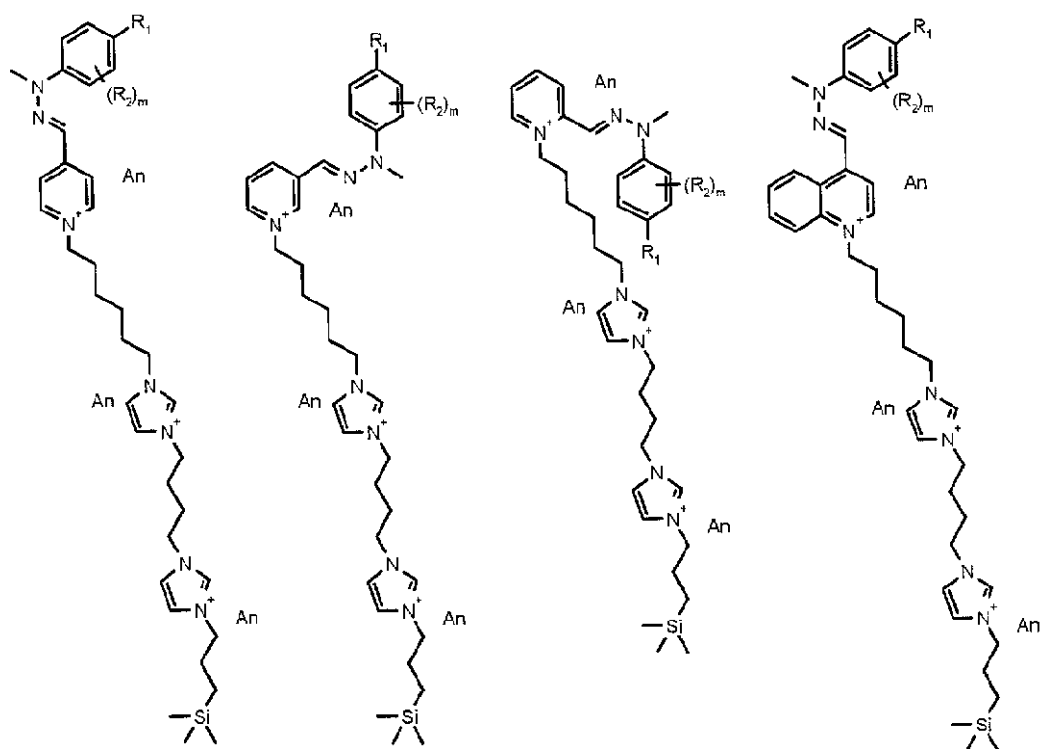


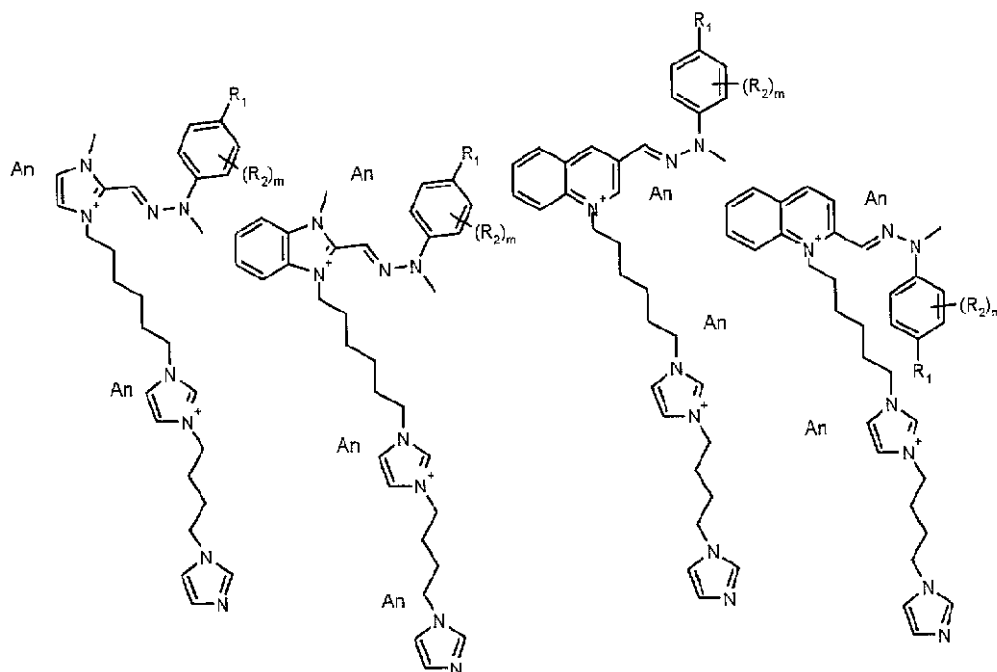






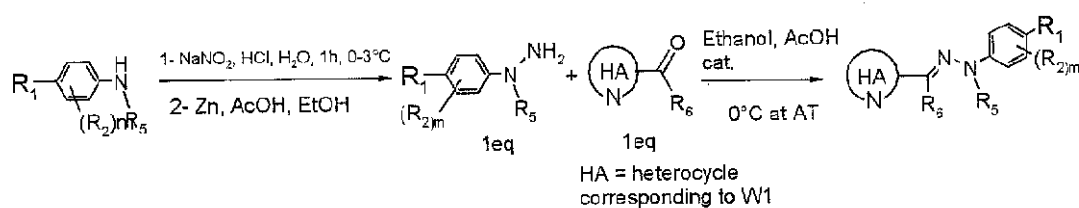




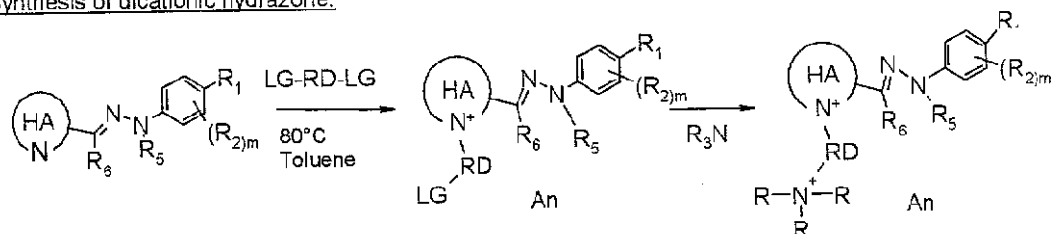


In which formulae, R_1 , R_2 , m and An have the same meanings as those indicated above, and R represents a hydrogen atom or a methyl radical.

These compounds can be synthesized according to one of the reaction schemes below:

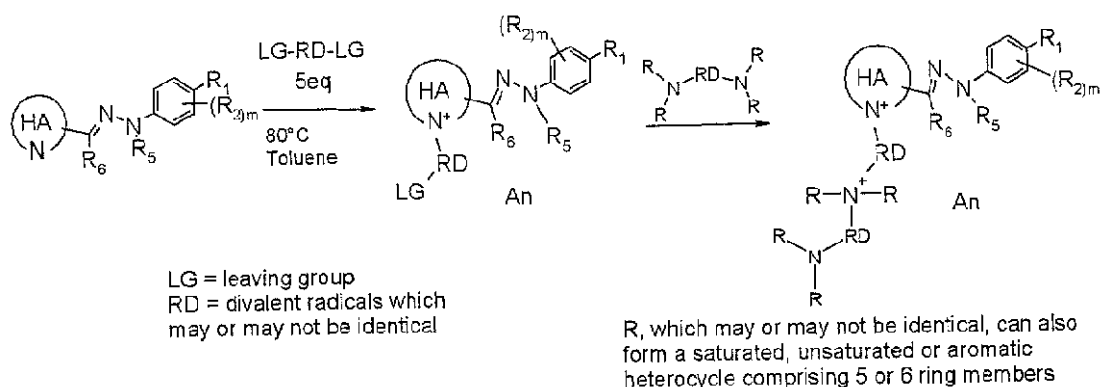


Synthesis of dicationic hydrazone:



LG = leaving group
RD = divalent radical

R , which may or may not be identical, can also form a saturated, unsaturated or aromatic heterocycle comprising 5 or 6 ring members

Synthesis of dicationic hydrazone:

It should be noted that the divalent radical RD is chosen according to the nature of the group Z; LG is in general a halogen atom such as bromine or chlorine, or mesyl or tosyl groups; An originates from this leaving group LG.

To obtain a tricationic compound, a compound comprising a leaving group, for instance halogenated compounds, can be reacted in a manner known to those skilled in the art, and reacted with the final compound of the second dicationic compounds synthesis. As a result, a quaternization of the terminal amine function would be carried out.

The first step of hydrazine synthesis, if this compound is not commercially available, can be carried out in a known manner by reacting, in a first step, the corresponding amino with sodium nitrite, in an acidic aqueous medium. In a second step, a zinc-based catalyst is added, in the presence of acetic acid and ethanol.

Conventionally, this reaction is carried out at a temperature of between 0°C and 13°C, preferably between 0 and 9°C.

It is not necessary to isolate the product obtained from the reaction medium.

A first step of condensation of a hydrazine derivative with a heteroaromatic ketone or aldehyde is subsequently carried out in a manner known to those skilled in the art.

The reaction is advantageously carried out in the presence of a catalytic amount of acid, for instance acetic acid, paratoluenesulphonic acid, citric acid, etc.

5

This reaction is normally carried out at a temperature of between 0°C and 100°C, preferably between 0°C and 80°C.

Conventionally, the reaction is carried out in the presence of an appropriate solvent, among which mention may be made of water, alcohols such as methanol or ethanol or isopropanol, dichloromethane, dimethylformamide, tetrahydrofuran, 1,3-dimethyl-2-oxohexahydropyrimidine, N-methylpyrrolidone or sulpholane. A compound that is a precursor of the units of formulae (1) to (8) is thus obtained.

10
15

A quaternization reaction of the heterocyclic nucleus is subsequently carried out.

20

More particularly, this step consists in reacting the product resulting from the preceding step with a large amount (in general 5 to 10 equivalents) of a derivative having two leaving groups (noted LG-RD-LG on the reaction scheme).

25

By way of example, this derivative may be an optionally substituted α,ω -dihaloalkyl, such as 1,6-dibromohexane, 1,5-dichloropentane or 1,5-diiodohexane, or a dialkyl sulphonate or diaryl sulphonate such as 4-[(methylsulphonyl)oxy]butyl methanesulphonate or 7-[(4-methylphenyl)sulphonyl]oxy}heptyl 4-methylbenzenesulphonate.

30

This reaction is normally carried out at a temperature of between 50°C and 130°C, preferably between 60°C and 110°C.

35

Conventionally, the reaction is carried out in the absence or in the presence of an appropriate solvent such as, for example, 1,2-dichloroethane, toluene, 3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU), dimethylformamide (DMF) or N-methylpyrrolidone (NMP).

40

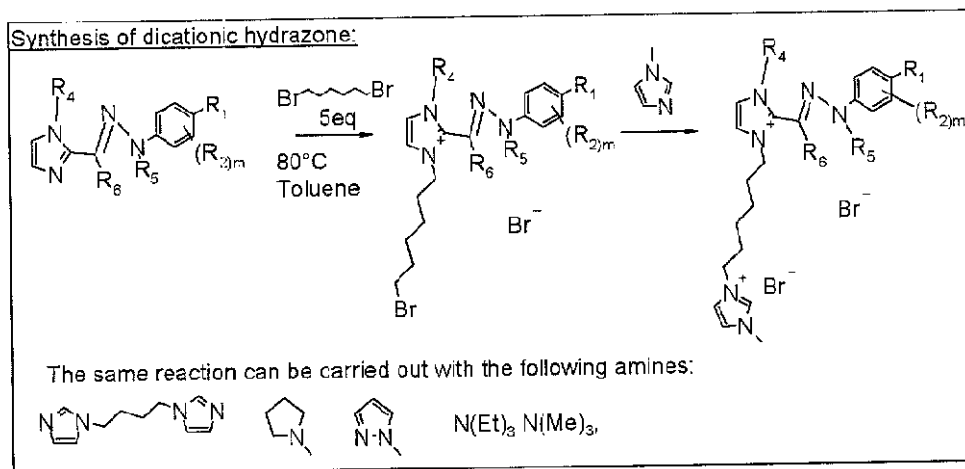
In the final step, the resulting product is reacted in the presence of a nucleophile (tertiary amine).

5 The tertiary amine, noted NR_3 in the reaction scheme, is a group that is a precursor of the cationic group of formula (a), (b), (c), (d), (e) or (f), and can, inter alia, correspond to imidazole, to methylimidazole, to 1-[4-(1H-imidazol-1-yl)butyl]-1H-imidazole, or to a tertiary amine
 10 such as trimethylamine, triethylamine or N-methylpyrrolidone.

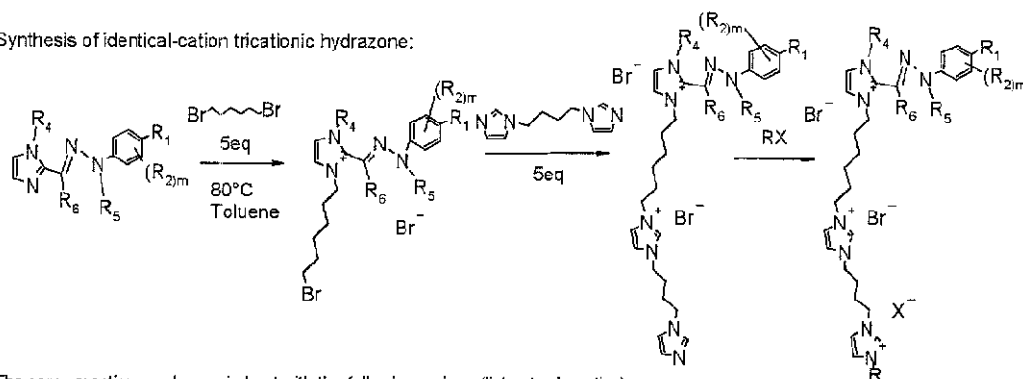
This reaction is normally carried out at a temperature of between 50°C and 130°C , preferably between 60°C and 110°C .

15 Conventionally, the reaction is carried out in the presence of an appropriate solvent such as, for example, dimethylformamide, butanol, 3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU), N-methylpyrrolidone (NMP)
 20 or sulpholane.

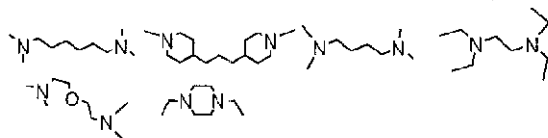
By way of more particular but nonlimiting examples, the following steps can also be carried out, depending on whether it is desired to obtain di-, tri- or tetracationic
 25 compounds comprising cations which may or may not be identical:



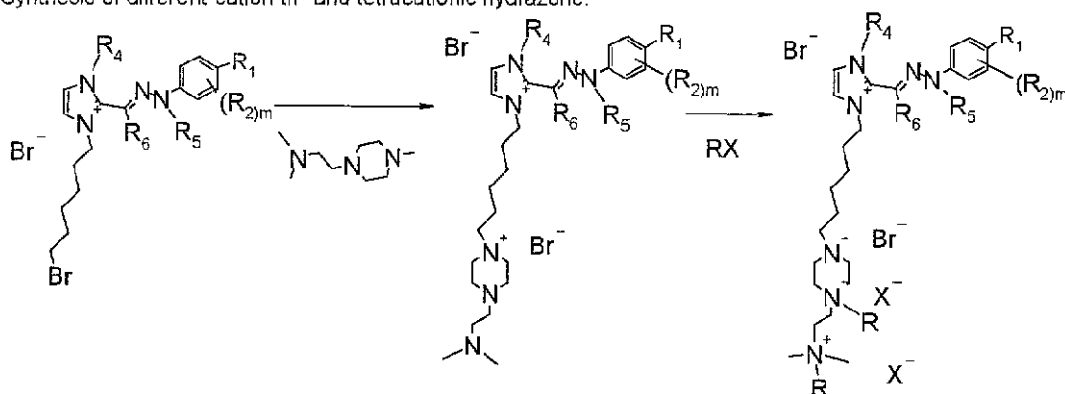
Synthesis of identical-cation tricationic hydrazone:



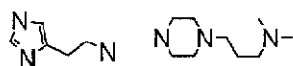
The same reaction can be carried out with the following amines (list not exhaustive):



Synthesis of different-cation tri- and tetracationic hydrazone:



The same reaction can be carried out with the following amines:



5

Another subject of the present invention consists of a composition for dyeing human keratin fibres, in particular the hair, comprising, in a cosmetically acceptable medium, one or more polycationic compounds of formula (I) as described above, as direct dye(s).

More particularly, the composition according to the invention comprises from 0.001% to 10%, preferably 0.01% to 10%, by weight of compound(s) of formula (I) relative to the total weight of the composition.

15

The dye composition in accordance with the invention can also contain one or more additional direct dyes other than

the polycationic compounds of formula (I), it being possible for these additional dyes in particular to be chosen from neutral, acidic or cationic nitrobenzene dyes, neutral, acidic or cationic azo direct dyes, neutral, acidic or cationic quinone, and in particular anthraquinone, direct dyes, azine direct dyes, triarylmethane direct dyes, indoamine direct dyes, tetraazapentamethine-type dyes, and natural direct dyes.

10 Among the benzene-based direct dyes that can be used according to the invention, mention may be made, in a nonlimiting manner, of the following compounds:

- 1,4-diamino-2-nitrobenzene,
- 1-amino-2-nitro-4-(β -hydroxyethylamino)benzene
- 15 - 1-amino-2-nitro-4-bis(β -hydroxyethyl)aminobenzene
- 1,4-bis(β -hydroxyethylamino)-2-nitrobenzene
- 1- β -hydroxyethylamino-2-nitro-4-bis(β -hydroxyethylamino)benzene
- 1- β -hydroxyethylamino-2-nitro-4-aminobenzene
- 20 - 1- β -hydroxyethylamino-2-nitro-4-(ethyl)(β -hydroxyethyl)aminobenzene
- 1-amino-3-methyl-4- β -hydroxyethylamino-6-nitrobenzene
- 1-amino-2-nitro-4- β -hydroxyethylamino-5-chlorobenzene
- 25 - 1,2-diamino-4-nitrobenzene
- 1-amino-2- β -hydroxyethylamino-5-nitrobenzene
- 1,2-bis(β -hydroxyethylamino)-4-nitrobenzene
- 1-amino-2-tris(hydroxymethyl)methylamino-5-nitrobenzene
- 30 - 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzene
- 1-hydroxy-2-amino-4-nitrobenzene
- 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzene
- 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzene
- 35 - 1- β -hydroxyethyloxy-2- β -hydroxyethylamino-5-nitrobenzene
- 1-methoxy-2- β -hydroxyethylamino-5-nitrobenzene
- 1- β -hydroxyethyloxy-3-methylamino-4-nitrobenzene
- 1- β , γ -dihydroxypropyloxy-3-methylamino-4-nitrobenzene
- 40 benzene

- 1- β -hydroxyethylamino-4- β , γ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzene
 - 1- β , γ -dihydroxypropylamino-4-trifluoromethyl-2-nitrobenzene
 - 5 - 1- β -hydroxyethylamino-4-trifluoromethyl-2-nitrobenzene
 - 1- β -hydroxyethylamino-3-methyl-2-nitrobenzene
 - 1- β -aminoethylamino-5-methoxy-2-nitrobenzene
 - 1-hydroxy-2-chloro-6-ethylamino-4-nitrobenzene
 - 10 - 1-hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzene
 - 1-hydroxy-6-bis(β -hydroxyethyl)amino-3-nitrobenzene
 - 1- β -hydroxyethylamino-2-nitrobenzene
 - 1-hydroxy-4- β -hydroxyethylamino-3-nitrobenzene.
- 15 Among the azo direct dyes that can be used according to the invention, mention may be made of the cationic azo dyes described in patent applications WO 95/15144, WO-95/01772 and EP-714954, the content of which is an integral part of the invention.
- 20 Among these compounds, mention must particularly be made of the following dyes:
- 1,3-dimethyl-2-[[4-(dimethylamino)phenyl]azo]-1H-imidazolium salt, in particular chloride,
 - 25 - 1,3-dimethyl-2-[(4-aminophenyl)azo]-1H-imidazolium salt, in particular chloride,
 - 1-methyl-4-[(methylphenylhydrazono)methyl]pyridinium salt, in particular methyl sulphate.
- 30 Among the azo direct dyes, mention may also be made of the following dyes, described in the Colour Index International, 3rd Edition:
- Disperse Red 17
 - Acid Yellow 9
 - 35 - Acid Black 1
 - Basic Red 22
 - Basic Red 76
 - Basic Yellow 57
 - Basic Brown 16
 - 40 - Acid Yellow 36
 - Acid Orange 7

- Acid Red 33
- Acid Red 35
- Basic Brown 17
- Acid Yellow 23
- 5 - Acid Orange 24
- Disperse Black 9.

Mention may also be made of 1-(4'-aminodiphenylazo)-2-methyl-4-bis(β -hydroxyethyl)aminobenzene and 4-hydroxy-3-(2-methoxyphenylazo)-1-naphthalenesulphonic acid.

10

Among the quinone direct dyes, mention may be made of the following dyes:

- Disperse Red 15
- 15 - Solvent Violet 13
- Acid Violet 43
- Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1
- 20 - Disperse Violet 8
- Disperse Blue 3
- Disperse Red 11
- Acid Blue 62
- Disperse Blue 7
- 25 - Basic Blue 22
- Disperse Violet 15
- Basic Blue 99

and also the following compounds:

- 30 - 1-N-methylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
- 1-aminopropylamino-4-methylaminoanthraquinone
- 1-aminopropylaminoanthraquinone
- 5- β -hydroxyethyl-1,4-diaminoanthraquinone
- 35 - 2-aminoethylaminoanthraquinone
- 1,4-bis(β,γ -dihydroxypropylamino)anthraquinone.

Among the azine dyes, mention may be made of the following compounds:

- 40 - Basic Blue 17
- Basic Red 2.

Among the triarylmethane dyes that can be used according to the invention, mention may be made of the following compounds:

- 5 - Basic Green 1
- Acid blue 9
- Basic Violet 3
- Basic Violet 14
- Basic Blue 7
- 10 - Acid Violet 49
- Basic Blue 26
- Acid Blue 7.

Among the indoamine dyes that can be used according to the invention, mention may be made of the following compounds:

- 15 -2- β -hydroxyethylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyethyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone
- 2- β -hydroxyethylamino-5-(2'-methoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone
- 20 -3-N-(2'-chloro-4'-hydroxy)phenylacetyl amino-6-methoxy-1,4-benzoquinoneimine
- 3-N-(3'-chloro-4'-methylamino)phenylureido-6-methyl-1,4-benzoquinoneimine
- 3-[4'-N-(ethyl, carbamylmethyl)amino]phenylureido-6-methyl-1,4-benzoquinoneimine.
- 25

Among the tetraazapentamethine-type dyes that can be used according to the invention, mention may be made of the following compounds: 2-((E)-{(E)-[(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene)hydrazono]methyl}diazeryl)-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium chloride, 2-[(E)-{(1Z)-N-(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene)ethanehydrazono]diazeryl)-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium chloride, 4-methoxy-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(4-methoxy-1-methylpyridin-2(1H)-ylidene)hydrazono]ethyl}diazeryl)-1-methylpyridinium chloride, 1-methyl-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(1-methylpyridin-2(1H)-ylidene)hydrazono]ethyl}diazeryl)pyridinium chloride, 1-(2-hydroxyethyl)-2-[(E)-{(1E)-1-[(2E)-[1-(2-hydroxyethyl)pyridin-2(1H)-ylidene]hydrazono]ethyl}diazeryl)pyridinium chloride, 1-

methyl-2-((E)-[(E)-[(2Z)-(1-methylpyridin-2(1H)-ylidene)hydrazono]methyl]diazanyl)pyridinium chloride, 1-(2-hydroxyethyl)-2-[(E)-((E)-[(2E)-[1-(2-hydroxyethyl)pyridin-2(1H)-ylidene]hydrazono)methyl]diazanyl)pyridinium acetate.

5

Among the natural additional direct dyes that can be used according to the invention, mention may be made of lawsone, juglone, alizarin, purpurin, carminic acid, kermesic acid, purpurogallin, protocatechaldehyde, indigo, isatin, curcumin, spinulosin and apigenidin. Use may also be made of
10 extracts or decoctions containing these natural dyes and in particular henna-based poultices and extracts.

The additional direct dye(s) preferably represent(s)
15 approximately from 0.001% to 20% by weight of the total weight of the ready-to-use composition, and even more preferably approximately from 0.005% to 10% by weight.

The composition of the present invention can also comprise
20 at least one oxidation base as a mixture with at least one coupler, which are oxidation dye precursors.

By way of example, if it is (are) present, each oxidation base can be chosen from para-phenylenediamines,
25 bisphenylalkylenediamines, para-aminophenols, ortho-aminophenols, heterocyclic bases, and its (their) addition salt(s) with an acid.

Among para-phenylenediamines, mention may be made, by way of
30 example, of para-phenylenediamine, para-toluylenediamine, 2-chloro-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,5-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-diethyl-para-phenylenediamine, N,N-dipropyl-para-phenylenediamine,
35 4-amino-N,N-diethyl-3-methylaniline, N,N-bis(β -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, 4-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-2-methylaniline, 4-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-2-chloroaniline,
40 2- β -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2-fluoro-para-phenylenediamine, 2-isopropyl-para-phenylenediamine,

N-(β -hydroxypropyl)-para-phenylenediamine, 2-hydroxymethyl-
 para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-3-methyl-para-
 phenylenediamine, N,N-(ethyl, β -hydroxyethyl)-para-
 phenylenediamine, N-(β , γ -dihydroxypropyl)-para-
 5 phenylenediamine, N-(4'-aminophenyl)-para-phenylenediamine,
 N-phenyl-para-phenylenediamine, 2- β -hydroxyethyloxy-para-
 phenylenediamine, 2- β -acetylaminoethyloxy-paraphenylene-
 diamine, N-(β -methoxyethyl)-para-phenylenediamine, 4-
 aminophenylpyrrolidine, 2-thienyl-paraphenylenediamine, 2- β -
 10 hydroxyethylamino-5-aminotoluene and 3-hydroxy-1-(4'-
 aminophenyl)pyrrolidine, and addition salts thereof with an
 acid.

Among the para-phenylenediamines mentioned above,
 15 para-phenylenediamine, para-toluylenediamine, 2-isopropyl-
 para-phenylenediamine, 2- β -hydroxyethylpara-
 phenylenediamine, 2- β -hydroxyethyloxy-para-phenylenediamine,
 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-
 phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine,
 20 N,N-bis(β -hydroxyethyl)-paraphenylenediamine, 2-chloro-para-
 phenylenediamine and 2- β -acetylaminoethyloxy-para-
 phenylenediamine, and addition salts thereof with an acid,
 are particularly preferred.

25 Among bisphenylalkylenediamines, mention may be made, by way
 of example, of N,N'-bis(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-
 aminophenyl)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis(β -hydroxyethyl)-
 N,N'-bis(4'-aminophenyl)ethylenediamine, N,N'-bis(4-
 aminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(β -hydroxyethyl)-
 30 N,N'-bis(4-aminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(4-
 methylaminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(ethyl)-
 N,N'-bis(4'-amino-3'-methylphenyl)ethylenediamine and 1,8-
 bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctane, and addition salts
 thereof with an acid.

35 Among para-aminophenols, mention may be made, by way of
 example, of para-aminophenol, 4-amino-3-methylphenol,
 4-amino-3-fluorophenol, 4-amino-3-chlorophenol, 4-amino-3-
 hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methylphenol, 4-amino-
 40 2-hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methoxymethylphenol,
 4-amino-2-aminomethylphenol, 4-amino-2-(β -hydroxy-

ethylaminomethyl)phenol and 4-amino-2-fluorophenol, and addition salts thereof with an acid.

5 Among ortho-aminophenols, mention may be made, by way of example, of 2-aminophenol, 2-amino-5-methylphenol, 2-amino-6-methylphenol and 5-acetamido-2-aminophenol, and addition salts thereof with an acid.

10 Among heterocyclic bases, mention may be made, by way of example, of pyridine derivatives, pyrimidine derivatives and pyrazole derivatives.

15 Among the pyridine derivatives, mention may be made of the compounds described, for example, in patents GB 1 026 978 and GB 1 153 196, such as 2,5-diaminopyridine, 2-(4-methoxyphenyl)amino-3-aminopyridine and 3,4-diaminopyridine, and addition salts thereof with an acid.

20 Other pyridine oxidation bases that can be used in the present invention are the 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine oxidation bases or addition salts thereof described, for example in patent application FR 2801308. By way of example, mention may be made of pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine; 2-acetylaminopyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine; 2-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine; 3-amino-
25 pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-carboxylic acid; 2-methoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine; (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)methanol; 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)ethanol; 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)ethanol;
30 (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)methanol; 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine; 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine; pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine; 7-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine; pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine; 5-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine; 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol; 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ol; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-4-ol; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-6-ol; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ol; and
40 addition salts thereof with an acid.

Among the pyrimidine derivatives, mention may be made of the compounds described, for example, in patents DE 2359399; JP 88-169571; JP 05-63124; EP 0770375 or patent application
5 WO 96/15765, such as 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine or 2,5,6-triaminopyrimidine, and addition salts thereof with an acid and tautomeric forms thereof, when a tautomeric
10 equilibrium exists.

Among the pyrazole derivatives, mention may be made of the compounds described in patents DE 3843892 and DE 4133957 and patent applications WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749
15 and DE 195 43 988, such as 4,5-diamino-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β -hydroxyethyl)pyrazole, 3,4-diaminopyrazole, 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, 4,5-diamino-1,3-dimethylpyrazole, 4,5-diamino-3-methyl-1-phenylpyrazole, 4,5-diamino-1-methyl-3-phenylpyrazole, 4-amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazole,
20 1-benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)pyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazole,
25 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazole, 4,5-diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazole, 4-amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazole, 3,4,5-triaminopyrazole, 1-methyl-3,4,5-triaminopyrazole,
30 3,5-diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazole or 3,5-diamino-4-(β -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazole, and addition salts thereof with an acid.

The additional oxidation base(s) optionally present in the
35 composition of the invention is (are) in general present in an amount ranging approximately from 0.001% to 20% by weight of the total weight of the dye composition, preferably ranging from 0.005% to 6%.

40 If the composition according to the invention contains at least one additional oxidation base, it also contains one or

more couplers conventionally used for dyeing keratin fibres. Among these couplers, mention may in particular be made of meta-phenylenediamines, meta-diphenols, naphthalene couplers, heterocyclic couplers, and addition salts thereof.

5

By way of example, mention may be made of 1,3-dihydroxybenzene, 1,3-dihydroxy-2-methylbenzene, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzene, 2,4-diamino-1-(β -hydroxyethyloxy)benzene, 2-amino-4-(β -hydroxyethylamino)-1-methoxybenzene, 1,3-diaminobenzene, 1,3-bis(2,4-diaminophenoxy)propane, 3-ureidoaniline, 3-ureido-1-dimethylaminobenzene, sesamol, 1- β -hydroxyethylamino-3,4-methylenedioxybenzene, α -naphthol, 2-methyl-1-naphthol, 6-hydroxyindole, 4-hydroxyindole, 4-hydroxy-N-methylindole, 2-amino-3-hydroxypyridine, 6-hydroxybenzomorpholine, 3,5-diamino-2,6-dimethoxypyridine, 1N-(β -hydroxyethyl)amino-3,4-methylenedioxybenzene and 2,6-bis(β -hydroxyethylamino)toluene, and addition salts thereof.

20 In the composition of the present invention, if it is (they are) present, the coupler(s) is (are) generally present in an amount ranging approximately from 0.001% to 20% by weight of the total weight of the dye composition, preferably ranging from 0.005% to 6%.

25

In general, the addition salts of the oxidation bases and of the couplers that can be used in the context of the invention are in particular chosen from addition salts with an acid, such as hydrochlorides, hydrobromides, sulphates, alkylsulphonic acids in which the linear or branched alkyl part is C_1 - C_6 , such as methylsulphonic acid for example, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, optionally substituted arylsulphonic acids such as, for example, benzenesulphonic acid or para-toluenesulphonic acid, phosphates and acetates.

35

The cosmetically acceptable medium is a cosmetic medium generally composed of water or of a mixture of water and at least one organic solvent for solubilizing the compounds which would not be sufficiently water-soluble. By way of organic solvent, mention may, for example, be made of C_1 - C_4

40

lower alkanols, such as ethanol and isopropanol; polyols and polyol ethers, such as 2-butoxyethanol, propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether and diethylene glycol monomethyl ether, and
5 also aromatic alcohols such as benzyl alcohol or phenoxyethanol, and mixtures thereof.

The solvents are preferably present in proportions preferably approximately between 1% and 40% by weight
10 relative to the total weight of the dye composition, and even more preferably approximately between 5% and 30% by weight.

The dye composition in accordance with the invention may
15 also contain various adjuvants conventionally used in hair dyeing compositions, such as anionic, cationic, non-ionic, amphoteric or zwitterionic surfactants or mixtures thereof, anionic, cationic, non-ionic, amphoteric or zwitterionic
20 polymers or mixtures thereof, inorganic or organic thickeners, and in particular anionic, cationic, non-ionic and amphoteric polymeric associative thickeners, antioxidants, penetrating agents, sequestering agents, fragrances, buffers, dispersants, conditioning agents, for
example volatile or non-volatile, modified or unmodified
25 silicones, film-forming agents, ceramides, preserving agents and opacifiers.

The above adjuvants are generally present in an amount for each of between 0.01% and 20% by weight relative to the
30 total weight of the composition.

Of course, those skilled in the art will take care to select this or these optionally additional compound(s) in such a way that the advantageous properties intrinsically
35 associated with the dye composition in accordance with the invention are not, or are not substantially, impaired by the envisaged addition(s).

The pH of the dye composition in accordance with the
40 invention is generally approximately between 3 and 12, and preferably approximately between 5 and 11. It can be

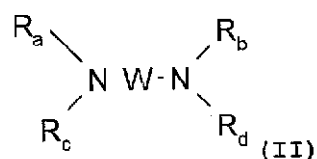
adjusted to the desired value by means of acidifying or basifying agents usually used for dyeing keratin fibres, or alternatively using standard buffer systems.

5 Among the acidifying agents, mention may be made, by way of example, of inorganic or organic acids, such as hydrochloric acid, orthophosphoric acid, sulphuric acid, carboxylic acids, such as acetic acid, tartaric acid, citric acid or lactic acid, and sulphonic acids.

10

Among the basifying agents, mention may be made, by way of example, of aqueous ammonia, alkaline carbonates, alkanolamines such as monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine and derivatives thereof, sodium hydroxide,

15 potassium hydroxide and the compounds of formula (II) below:



20 in which W is a propylene residue optionally substituted with a hydroxyl group or a C₁-C₄ alkyl radical; R_a, R_b, R_c and R_d, which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl or C₁-C₄ hydroxyalkyl radical.

25 The dye composition according to the invention may be in various forms, such as in the form of liquids, creams, gels, pastes or any other form suitable for dyeing keratin fibres, and in particular human hair.

30 The process of the present invention is a process in which the composition according to the present invention as defined above is applied to the fibres.

35 According to a specific embodiment, the composition of the invention is applied to the keratin fibres in the presence of an oxidizing agent for a period of time sufficient to obtain the desired lightening.

The oxidizing agent can be added to the composition of the invention just at the time of use, or it may be used starting from an oxidizing composition containing it, which is applied simultaneously with or sequentially to the composition of the invention.

According to a specific embodiment, the composition according to the invention comprises at least one oxidation dye precursor.

The mixture obtained is subsequently applied to the keratin fibres.

After a leave-in time of between 3 minutes and 1 hour, and preferably between 5 and 50 minutes, the keratin fibres are preferably rinsed with water, optionally washed with shampoo, rinsed with water again, and then dried.

The oxidizing agents conventionally used for dyeing keratin fibres are, for example, hydrogen peroxide, urea peroxide, alkaline metal bromates, persalts such as perborates and persulphates, peracids, and oxidase enzymes, among which mention may be made of peroxidases, 2-electron oxidoreductases such as uricases, and 4-electron oxygenases such as laccases. According to a specific embodiment, the composition contains an oxidizing agent of peroxide type and/or an oxidizing agent of persalt type, for example a mixture of hydrogen peroxide and persulphates, hydrogen peroxide alone or the persulphate alone. In accordance with a particularly advantageous embodiment, the oxidizing agent is hydrogen peroxide alone.

The oxidizing composition may also contain various adjuvants conventionally used in compositions for dyeing the hair and as defined above.

Another subject of the invention is represented by a multicompartiment device comprising a first compartment containing a dye composition as defined above and a second compartment containing a composition comprising at least one oxidizing agent.

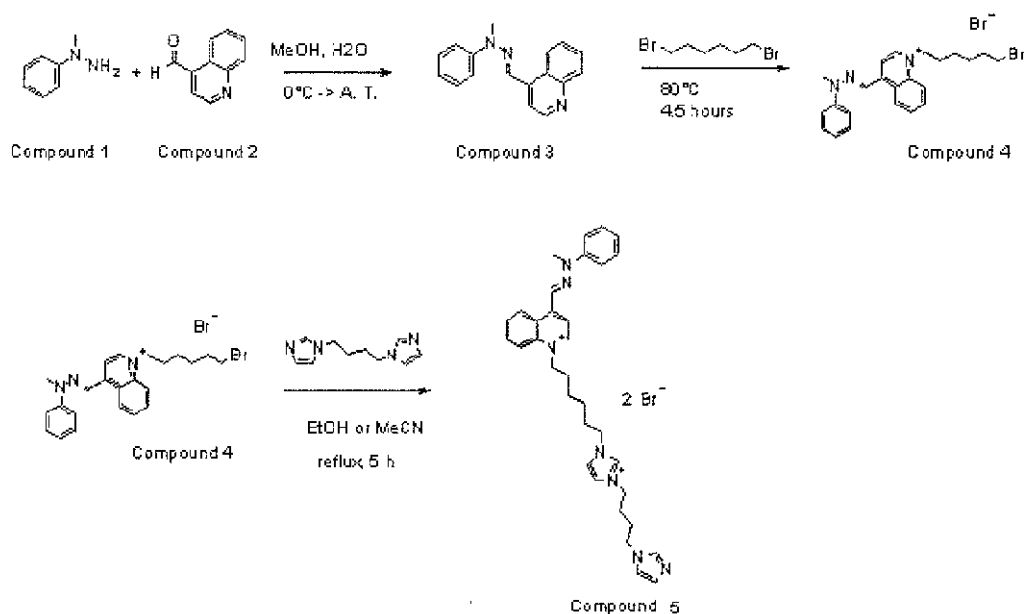
According to a variant, the device comprises a first compartment containing a composition comprising one or more polycationic dyes of formula (I) but no oxidation dye precursor (base, coupler), a second compartment comprising a composition comprising at least one oxidation dye precursor chosen from one or more oxidation bases, optionally associated with one or more couplers, and a third compartment containing a composition comprising at least one oxidizing agent.

The information that has been given with respect to the nature of the dyes and of the ingredients that can be used in this field remains valid and reference may be made to the corresponding parts of the description. Thus, the compositions of the first, second and third compartments can each comprise the conventional additives of the dye compositions that can be used for dyeing human keratin fibres.

The following examples serve to illustrate the invention without, however, being limiting in nature.

EXAMPLE 1

Synthesis of compound [5]: Synthesis of 1-(6-{3-[4-(1H-imidazol-1-yl)butyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl}hexyl)-4-[(E)-[methyl(phenyl)hydrazono]methyl]quinolinium dibromide



NB: Compounds 1 and 2 are commercially available.

5 Stage 1

4.7 ml (40 mmol) of 1-methyl-1-phenylhydrazine [1] in 8 ml of water are stirred at 0°C (temperature of the reaction medium) in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. 6.8 g (40 mmol) of 4-quinolinecarboxaldehyde [2] in 40 ml of methanol are subsequently added slowly while maintaining the reaction medium at 0°C. The latter is subsequently brought slowly to ambient temperature. The reaction is subsequently left at ambient temperature for 3 hours, during which time a yellow precipitate appears.

The precipitate formed is subsequently filtered under vacuum, washed 3 times with water, and then dried under a strong vacuum. 10.3 g of a yellow powder corresponding to compound [3] are obtained.

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [3].

25

Stage 2

10 ml of 1,6-dibromohexane are stirred at 80°C, in the presence of 0.5 g of compound [3], in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After reaction for 4.5 hours, the dark orange-
5 coloured reaction medium is subsequently brought to ambient temperature. A precipitate gradually forms during the cooling.

Said precipitate is subsequently filtered under vacuum,
10 washed with toluene, and then dried under a strong vacuum. 0.775 g of an orange powder corresponding to compound [4] is obtained.

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with
15 the expected product [4].

Stage 3

The intermediate [4] (4.5 g, 9 mmol) and 17 g of 1,4-bis(1-
20 imidazolyl)butane (90 mmol) solubilized in 90 ml of acetonitrile are stirred at reflux, in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After reflux for 7 hours, the reaction mixture is cooled and then concentrated; the residue obtained is
25 subsequently purified by alumina column chromatography, to give 2.5 g of compound [5].

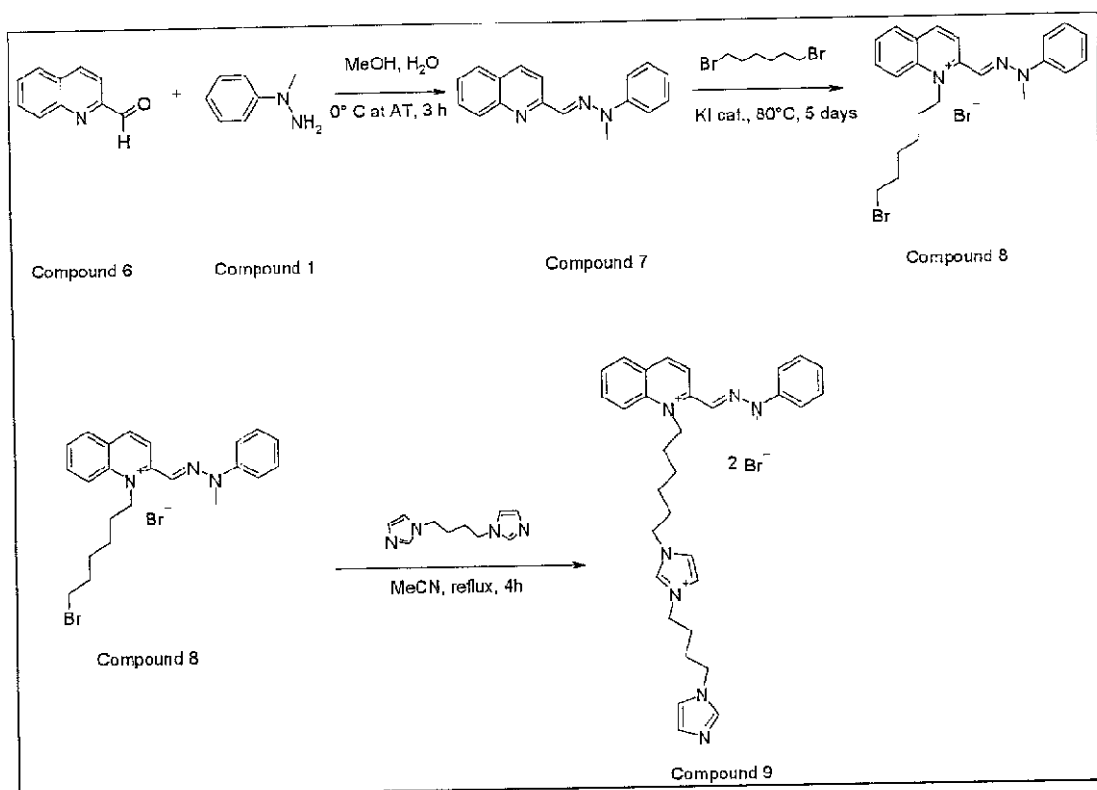
The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with
the expected product [5].

30

EXAMPLE 2

Synthesis of compound [9]: Synthesis of 1-(6-{3-[4-(1H-
imidazol-1-yl)butyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl}hexyl)-2-{(E)-
[methyl(phenyl)hydrazono]methyl}quinolinium dibromide

35



NB: compound 6 is a commercially available compound.

5 Stage 1

4.7 ml (40 mmol) of 1-methyl-1-phenylhydrazine [1] in 8 ml of water are stirred at 0°C, in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. Subsequently, 6.8 g (40 mmol) of 2-quinolinecarboxyaldehyde [6] solubilized in 40 ml of methanol are then added slowly. Subsequently, the reaction medium is stirred for 3 hours at ambient temperature. A precipitate gradually forms during the reaction. This precipitate is subsequently filtered off under vacuum, washed three times with water, and then dried under a strong vacuum. 10.3 g of compound [7] are obtained.

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [7].

Stage 2

5.22 g (20 mmol) of the intermediate [7] solubilized in 20 ml of 1,6-dibromohexane are stirred at 80°C for 5 days, in the presence of a catalytic amount of KI (60 mg), in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and
5 surmounted by a condenser. After reaction, the reaction medium is cooled to ambient temperature. A precipitate gradually forms during the cooling. This precipitate is subsequently filtered off under vacuum, washed with ethyl acetate, and then dried. After flash silica column
10 purification, 0.8 g of compound [8] is obtained.

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [8].

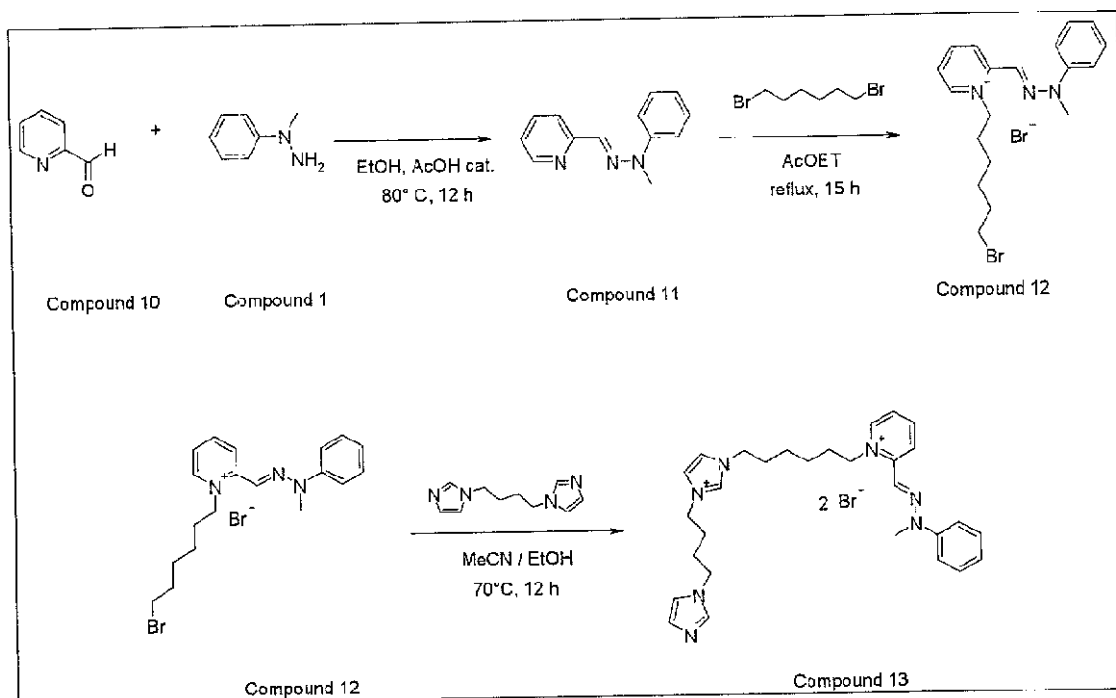
15 Stage 3

The intermediate [8] (1.6 g, 3.2 mmol), and 6 g of 1,4-bis(1-imidazolyl)butane (32 mmol) solubilized in 20 ml of acetonitrile are stirred at reflux in a 250 ml three-necked
20 flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After reflux for 4 hours, the reaction medium is cooled and then concentrated, the residue obtained is subsequently purified by alumina column chromatography (MeOH / CH₂Cl₂ = 1/100 to 1/10), to give 1.2 g of compound
25 [9].

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [9].

30 EXAMPLE 3

Synthesis of compound [13]: Synthesis of 1-(6-{3-[4-(1H-imidazol-1-yl)butyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl}hexyl)-2-[(E)-[methyl(phenyl)hydrazono]methyl]pyridinium dibromide



NB: Compound 10 is a commercially available compound

5

Stage 1

1.07 g (10 mmol) of 2-pyridinecarboxaldehyde [10] and 1.22 g (10 mmol) of 1-methyl-1-phenylhydrazine [1] in 20 ml of ethanol are stirred at 80°C for 12 h, in the presence of 3 drops of acetic acid, in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser.

After concentration of the reaction medium, a residue is obtained; said residue is neutralized to pH 8 with a saturated solution of NaHCO₃ and then extracted three times with ethanol acetate. The organic phases are combined and then dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated, to give 2 g of product [11].

20

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [11].

Stage 2

25

2.1 g (10 mmol) of intermediate [11] and 24.4 g (100 mmol) of 1,6-dibromohexane in 15 ml of ethyl acetate are stirred at 80°C for 15 h, in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. The dark yellow-coloured reaction medium is subsequently brought to ambient temperature. A precipitate gradually forms during the cooling. This precipitate is subsequently filtered off under vacuum, washed with ethyl acetate, and then dried. After flash silica column purification (methanol/dichloromethane: 1/30 to 1/10), 2.5 g of a dark yellow powder corresponding to compound [12] are obtained.

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [12].

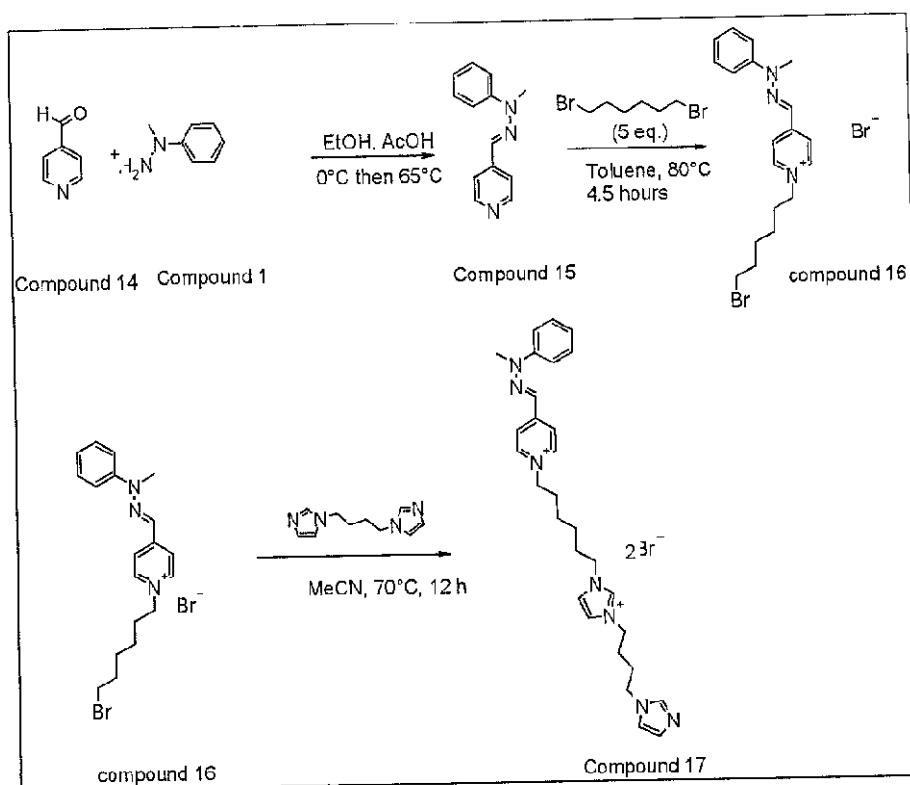
Stage 3

The intermediate [12] (1.5 g, 2.7 mmol) and 5.1 g of 1,4-bis(1-imidazolyl)butane (27 mmol) solubilized in a mixture composed of 20 ml of acetonitrile and 5 ml of ethanol are stirred at 70°C, in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After reflux for 12 hours, the reaction mixture is cooled and then concentrated; the residue obtained is subsequently purified by alumina column chromatography (MeOH / CH₂Cl₂ = 1/100 to 1/10), to give 1.1 g of compound [13].

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [13].

EXAMPLE 4

Synthesis of compound [17]: Synthesis of 1-(6-{3-[4-(1H-imidazol-1-yl)butyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl}hexyl)-4-{(E)-[methyl(phenyl)hydrazono]methyl}pyridinium dibromide



NB: Compound 14 is a commercially available compound.

5 Stage 1

One equivalent of N-methylphenylhydrazine (58.76 g; 0.4809 mol, compound [1]) is diluted in 50 ml of ethanol, in a three-necked flask surmounted by a condenser, and 1.5 ml of acetic acid are added. The reaction medium is then stirred at 0°C. Using a dropping funnel, 1 equivalent of 4-pyridinecarboxaldehyde (51.5 g; 0.4808 mol, compound [14]) is added. After addition of the aldehyde, the reaction medium is heated at 65°C (oil bath temperature) for 13 hours.

The reaction medium is subsequently poured into a water-ice (1/3) mixture. The mixture is then stirred. After stirring, the oily residue results in a yellow powder being obtained. This powder is then filtered off and then washed several times with water. After drying, 83.9 g of compound [15] are obtained.

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [15].

Stage 2

5

Compound [15] (80.1 g, 0.379 mol) is diluted in 250 ml of toluene, in a 3-litre three-necked flask surmounted by a condenser. The mixture is brought to 80°C and a solution of 1,6-dibromohexane (1.94 mol) in 750 ml of toluene is added
10 in 10 minutes. A precipitate forms during the reaction. After reaction for 4.5 hours, the reaction medium is cooled and then filtered.

Purification: The precipitate obtained is washed with 200 ml
15 of toluene and then 100 ml of petroleum ether. This precipitate is subsequently solubilized in 1 litre of dichloromethane and then extracted with water. The organic phase is washed 4 times with water, dried over magnesium sulphate, filtered, and then concentrated. A brown oil is
20 obtained, which is taken up with 50 ml of toluene. A yellow precipitate is obtained, which is separated by filtration and then dried, to give 95.1 g of compound [16] in the form of a yellow powder.

25 The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [16].

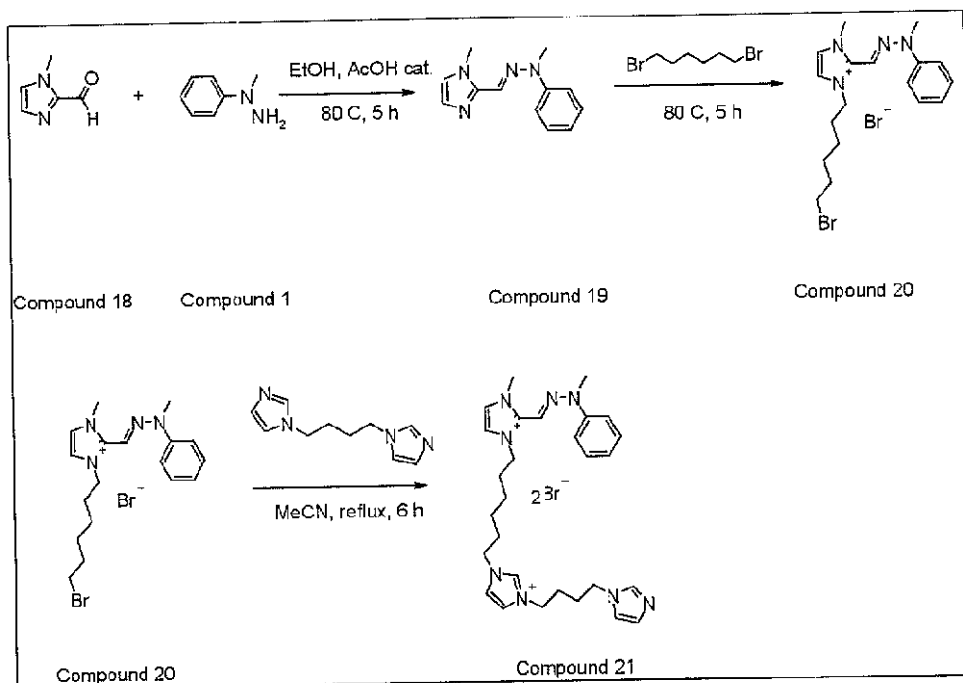
Stage 3

30 The intermediate [16] (1.6 g, 3 mmol) and 5.7 g of 1,4-bis(1-imidazolyl)butane (30 mmol) solubilized in 50 ml of acetonitrile are stirred at reflux in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After reflux for 12 hours, the reaction mixture
35 is cooled and then concentrated; the residue obtained is subsequently purified by alumina column chromatography (MeOH / CH₂Cl₂ = 1/100 to 1/10), to give 1.05 g of compound [17].

40 The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [17].

EXAMPLE 5

Synthesis of compound [21]: Synthesis of 3-(6-{3-[4-(1H-imidazol-1-yl)butyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl}hexyl)-1-methyl-2-[(E)-[methyl(phenyl)hydrazono]methyl]-1H-imidazol-3-ium dibromide



10 NB: Compound 18 is a commercially available compound.

Stage 1

2.2 g (20 mmol) of 1-methyl-2-imidazolecarboxaldehyde [18] and 2.44 g (20 mmol) of 1-methyl-1-phenylhydrazine [1] in 50 ml of ethanol are stirred at 80°C, in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser, in the presence of 3 drops of acetic acid. After reaction for 5 hours, the medium is brought back to ambient temperature and the solvent is concentrated; the powder obtained is washed with diethyl ether. After drying, 4 g of compound [19] are obtained.

25 The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [19].

Stage 2

1.1 g (5 mmol) of intermediate [19] and 12 ml (80 mmol) of 1,6-dibromohexane are stirred at 80°C in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After heating for 5 hours, the reaction mixture is cooled to ambient temperature. A yellow precipitate gradually forms during the cooling. This precipitate is subsequently filtered off, and then washed with ethyl acetate and, finally, dried under a strong vacuum, to give 2.1 g of compound [20].

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [20].

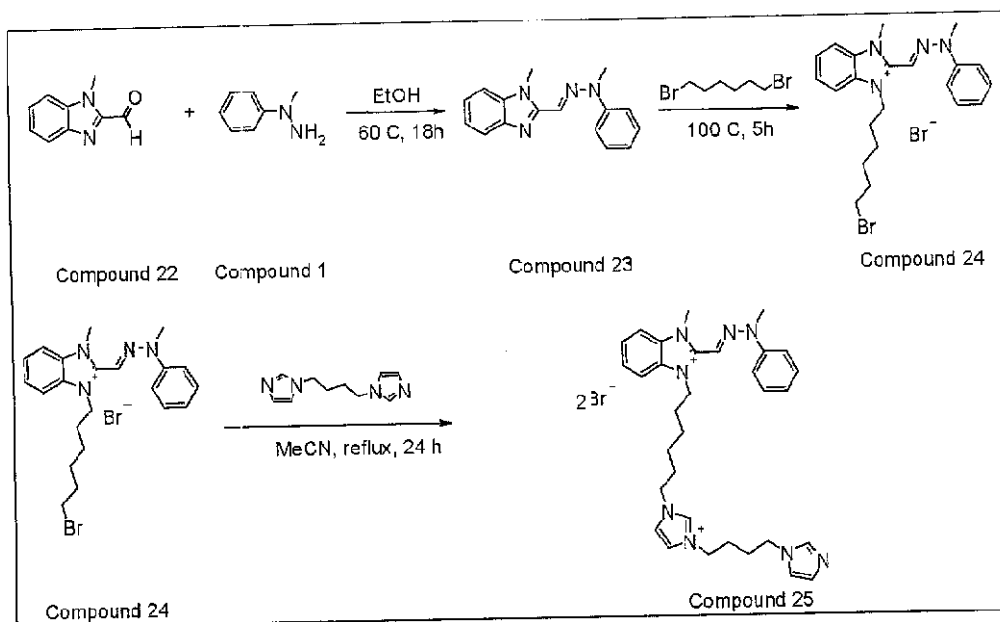
15 Stage 3

The intermediate [20] (1.2 g, 2.6 mmol) and 5 g of 1,4-bis(1-imidazolyl)butane (26 mmol) solubilized in 70 ml of acetonitrile are stirred at reflux in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After reflux for 6 hours, the reaction mixture is cooled and then concentrated; the residue obtained is subsequently solubilized in water and then extracted with dichloromethane. The aqueous phase is concentrated. The powder obtained is purified by alumina column chromatography (MeOH / CH₂Cl₂ = 1/100 to 1/20), to give 1.02 g of compound [21].

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [21].

EXAMPLE 6

Synthesis of compound [25]: Synthesis of 3-(6-{3-[4-(1H-imidazol-1-yl)butyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl}hexyl)-1-methyl-2-{(E)-[methyl(phenyl)hydrazono]methyl}-1H-3,1-benzimidazol-3-ium dibromide



NB: Compound 22 is a commercially available compound.

5 Stage 1

2.4 g (15 mmol) of 1-methyl-2-formylbenzimidazole [22] and 1.8 g (15 mmol) of 1-methyl-1-phenylhydrazine [1] in 50 ml of ethanol are stirred at 60°C in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After reaction of 18 hours, the reaction medium is brought back to ambient temperature and then poured over an ice bath; a precipitate appears. This precipitate is subsequently filtered off, and then washed with water and, finally, dried. 3.9 g of compound [23] are obtained.

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [23].

20 Stage 2

3.9 g (14.7 mmol) of intermediate [23] and 23 ml (147 mmol) of 1,6-dibromohexane are stirred at 100°C in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After reaction for 5 hours, the reaction medium is cooled to ambient temperature. A yellow precipitate gradually forms during the cooling. This precipitate is

subsequently filtered off, washed several times with ethyl acetate, and then dried. 7 g of compound [24] are obtained.

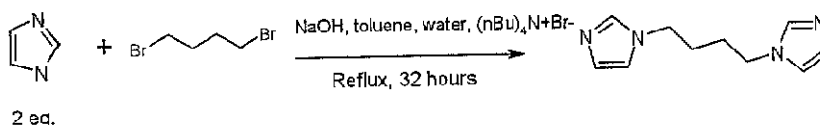
The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [24].

Stage 3

The intermediate [24] (1.5 g, 3 mmol) and 5.7 g of 1,4-bis(1-imidazolyl)butane (30 mmol) solubilized in 90 ml of acetonitrile are stirred at reflux, in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After reflux for 24 hours, the reaction mixture is cooled and then concentrated; the residue obtained is subsequently purified by alumina column chromatography, to give 1.1 g of compound [25].

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [25].

NB: 1,4-bis(1-imidazolyl)butane synthesis

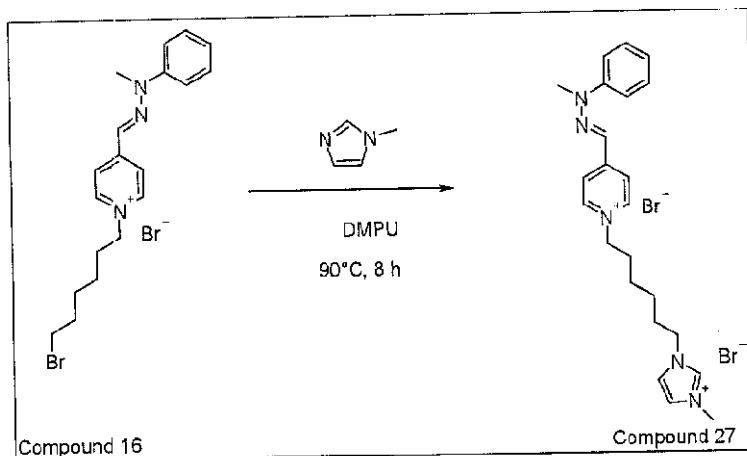


35.2 g of imidazole (0.52 mol), 54 g of 1,4-dibromobutane (0.26 mol), 100 g of sodium hydroxide (2.5 mol), 5.15 g of tetrabutylammonium bromide (0.016 mol) in 240 ml of toluene and 100 ml of water are stirred at reflux for 32 hours, in a round-bottomed flask surmounted by a condenser. After cooling, a product crystallizes. This product is filtered off and recrystallized from 200 ml of water. After drying under an active vacuum, 48 g of a beige powder corresponding to the compound are obtained.

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the structure of the expected compound.

EXAMPLE 7

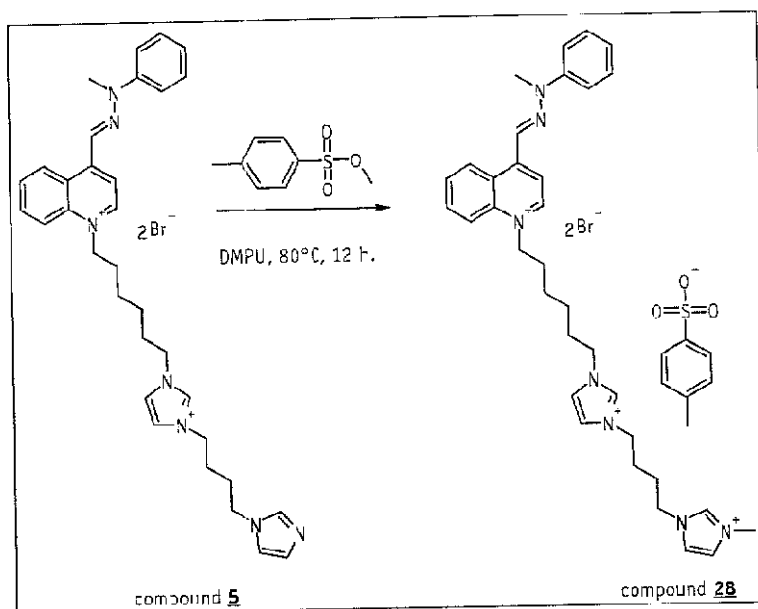
Synthesis of compound [27]:



- The intermediate [16] (2 g, 3.7 mmol) and 1-methylimidazole (0.7 g, 3.7 mmol) solubilized in 10 ml of DMPU are stirred at 90°C in a 250 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser. After 8 hours at 90°C, the reaction mixture is cooled and then poured over a solution of ethyl acetate; a precipitate appears. This precipitate is then filtered off, solubilized with a small amount of methanol and again precipitated by adding ethyl acetate. The precipitate is then filtered off, and then dried under vacuum to give 2.5 g of compound [27].
- The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [27].

EXAMPLE 8

- Synthesis of compound [28] : 1-(6-{3-[4-(3-methyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)butyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl}hexyl)-4-{(E) [methyl(phenyl)hydrazono]methyl}quinolinium dibromide and 4-methylbenzenesulfonate.



In a 50 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser, the intermediate **[5]** (0.123 g, 0.2 mmole), methyl *p*-toluene sulfonate (0.149 g, 0.8 mmole) are solubilized in 1.5 ml of DMPU and stirred at 80°C.

After 12 hours at 80°C, the mixture is cooled and poured over ethyle acetate ; a viscous orange oil appears. The oil is washed 2 times with ethyle acetate and dried under vacuum to give 0.097 g of compound **[28]**.

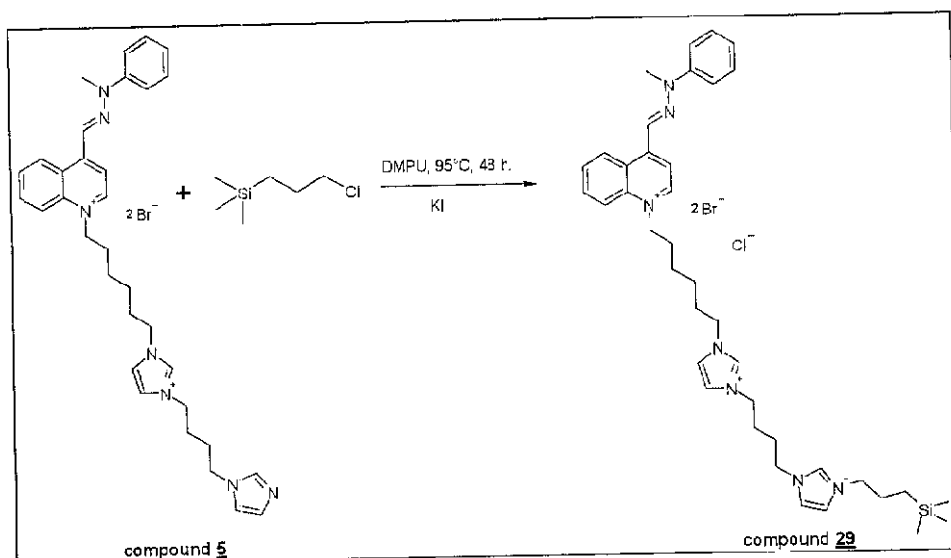
The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product **[28]**.

15

EXAMPLE 9

Synthesis of compound **[29]** : 4-{(E)-[methyl(phenyl)hydrazono]methyl}-1-{6-[3-(4-{3-[3-(trimethylsilyl)propyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl}butyl)-1H-imidazol-3-ium-1-yl]hexyl}quinolinium dibromide and chloride.

20

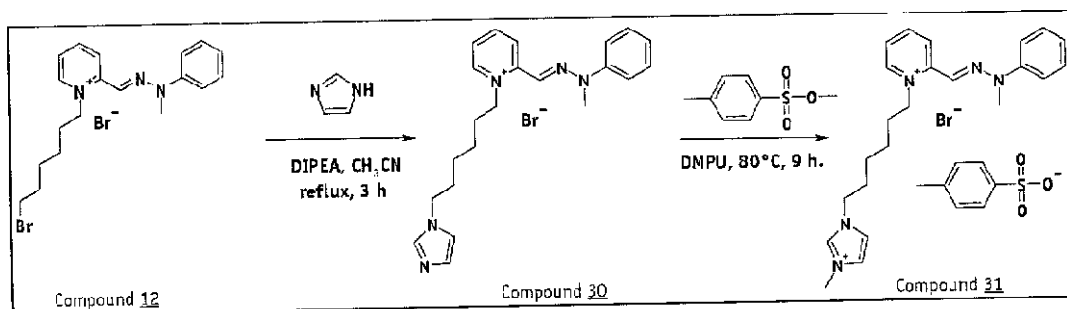


In a 50 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser, intermediate [5] (0.123 g, 0.2 mmole), (3-chloropropyl)(trimethyl)silane (0.121 g, 0.8 mmole) and a catalytic quantity of potassium iodide are solubilized in 1.5 ml of DMPU and stirred at 95°C. After 48 hours at 95°C, the mixture is cooled and poured over ethyle acetate. A viscous orange oil appears which is purified by alumina column chromatography, to give 0.081 g of compound [29].

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [29].

EXAMPLE 10

Synthesis of compound [31]: 1-[6-(3-methyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)hexyl]-2-[(E)-[methyl(phenyl)hydrazono]methyl]pyridinium bromide and 4-methylbenzenesulfonate.



Stage 1

In a 25 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser, intermediate [12] (2.27 g, 5 mmols), imidazole (3.40 g, 50 mmols) are stirred in 30 ml of acetonitrile and 11.4 g of diisopropylethylamine.

- 5 After 3 hours reflux, the reaction medium is cooled; the solvent is evaporated and the obtained residue is chromatographed (THF / MeOH: 4:1) to give 2.0 g of compound [30] and some impurities.

- 10 The product is then suspended in 80 ml of ethyle acetate and 2 ml of methanol. After 12 hours stirring at ambient temperature, the yellow powder is filtrated and dried under vacuum to give 1.6 g of a yellow powder corresponding to compound [30].

- 15 The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [30].

Stage 2

- 20 In a 50 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser, intermediate [30] (0.089 g, 0.2 mmole), methyl p-toluene sulfonate (0.149 g, 0.8 mmole) are solubilized in 1.5 ml of DMPU and stirred at 80°C.

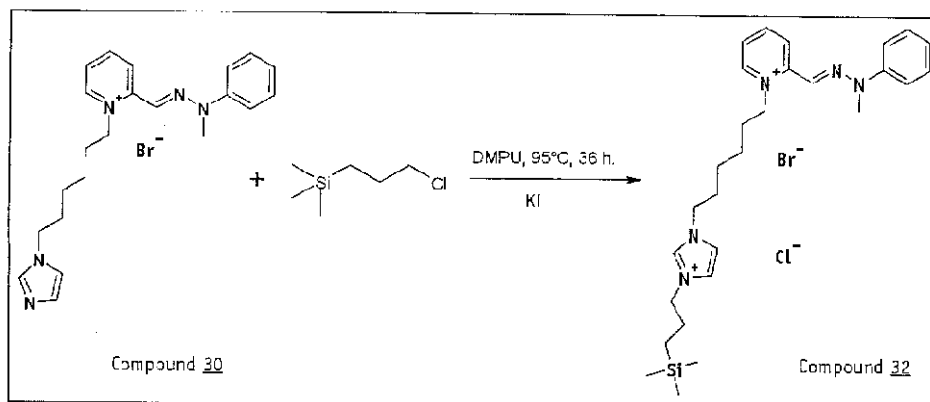
- 25 After 9 hours at 80°C, the reaction medium is cooled and poured over ethyle acetate; a viscous yellow oil appears which is washed 2 times with ethyle acetate. The obtained yellow oil is then dried under vacuum to give 0.061 g of compound [31].

- 30 The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [31].

EXAMPLE 11

Synthesis of compound [32]: 2-{(E)-[methyl(phenyl)hydrazono]

- 35 methyl)-1-(6-(3-[3-(trimethylsilyl) propyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl)hexyl)pyridinium bromide and chloride.

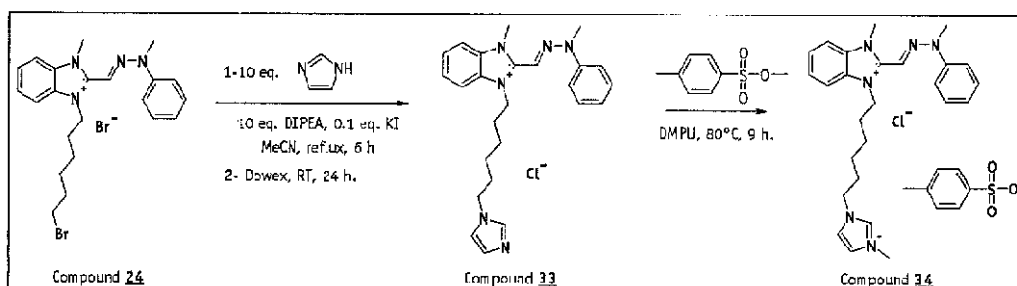


In a 50 ml three-necked flask, equipped with a thermometer and surmounted by a condenser, compound [30] (0.088 g, 0.2 mmole), (3-chloropropyl)(trimethyl)silane (0.121 g, 0.8 mmole) and a catalytic quantity of potassium iodide are solubilized in 1.5 ml of DMPU and stirred at 95°C. After 36 hours at 95°C, the reaction medium is cooled and poured over ethyle acetate. A solid residue appears, which is filtrated under vacuum, then washed 2 times with ethyle acetate and dried under vacuum to give 0.074 g of a yellow powder corresponding to compound [32].

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [32].

EXAMPLE 12

Synthesis of compound [34]: 1-methyl-3-[6-(3-methyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)hexyl]-2-[(E)-[methyl(phenyl)hydrazono]methyl]-1H-3,1-benzimidazol-3-ium chloride and 4-methylbenzenesulfonate.



25 Stage 1

In a 250 ml three-necked flask, equipped with a thermometer and surmounted by a condenser, compound [24] (2.03 g, 4

mmoles), imidazole (2.72 g, 40 mmoles) are mixed with 30 ml of acetonitrile, 7 ml of diisopropylethylamine and a catalytical quantity of potassium iodide (67 mg, 0.4 mmole). After 6 hours reflux, the reaction medium is cooled and poured over 300 ml of ethyle acetate. The resulting precipitate is filtrated, washed with ethyle acetate and finally dried under vacuum to give 1.8 g of a yellow powder. The powder is then solubilized in 30 ml of methanol with 34 g of a DOWEX anion exchange resin. The resulting mixture is then stirred at ambient temperature during 24 hours. The mixture is then filtrated and the reaction medium is concentrated under vacuum. The resulting solid is purified by silica gel chromatography to give 0.86 g of compound [33] (yellow solid).

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [33].

Stage 2

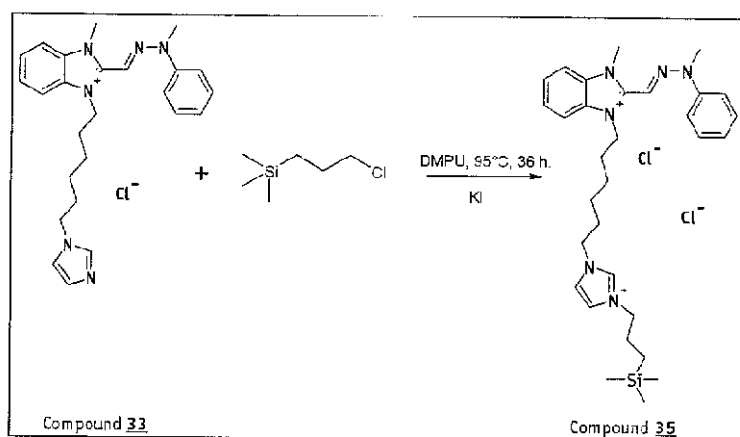
In a 50 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted by a condenser, compound [33] (0.099 g, 0.2 mmole), methyl *p*-toluene sulfonate (0.149 g, 0.8 mmole) are solubilized in 1,5 ml of DMPU and stirred at 80°C.

After 9 hours at 80°C, the reaction medium is cooled and poured over ethyle acetate. A viscous yellow oil appears which is washed 2 times with ethyle acetate. The yellow oil is then dried under vacuum to give 0.065 g of compound [34].

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [34].

EXAMPLE 13

Synthesis of compound [35]: 1-methyl-2-{(E)-[methyl(phenyl)hydrazono[methyl]-3-(6-{3-[3-(trimethylsilyl) propyl]-1H-imidazol-3-ium-1-yl}hexyl)-1H-3,1-benzimidazol-3-ium dichloride



In a 50 ml three-necked flask equipped with a thermometer and surmounted with a condenser, compound [33] (0.099 g, 0.2 mmole), (3-chloropropyl)(trimethyl)silane (0.121 g, 0.8 mmole) and a catalytic quantity of potassium iodide are solubilized in 1.5 ml of DMPU and stirred.

After 36 hours at 95°C, the reaction medium is cooled and poured over ethyle acetate. A yellow precipitate appears which is filtrated under vacuum, washed 2 times with ethyle acetate and then dried under vacuum to give 0,087 g of a yellow powder corresponding to compound [35].

The NMR spectra and the mass spectra are in accordance with the expected product [35].

EXAMPLE 14

Examples of dyeing

The dyeing compositions are prepared according to the following proportions:

Solution 1

Alkyl (C8/C10 50/50) polyglucoside (2) in a 60 % aqueous solution	120 g
Ethanol	200 g
Polyethylene glycol(8 EO) 400	60 g
Benzyl alcohol	40 g
Deminerlized water	qsp 1000g

Solution 2 : Buffer pH 9.5

Ammonium chloride (NH ₄ Cl)	54 g
Armonia (20% aqueous solution)	qsp pH=9.5 (approx. 40 ml)
Demineralized water	qsp 1000 ml

Solution 3 : Buffer pH 7

KH ₂ PO	0.026mol/l
Na ₂ PO ₄	0.041mol/l
Demineralized water	qsp 500ml

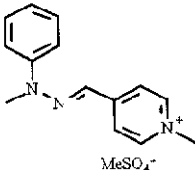
- 5 The dyeing composition are obtained by solubilizing the direct dye mentioned below (5×10^{-3} mol/l) in solution 1 and by adding an equivalent volume of solution 2 or 3 (pH7 or pH 9.5).

Each composition is applied onto locks of natural hair with

- 10 90% of white hair (1g of hair for 6 g of solution).

After 30 minutes at ambient temperature, the locks of hair are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and dried.

- 15 The results are in the table below:

	pH7	pH 9,5
 Compound I : Basic Yellow 87 (not according to the invention)	Yellow chromatic	Yellow chromatic
Compound 5	Orange chromatic intense	Orange chromatic intense
Compound 9	Reddish yellow chromatic intense	Reddish yellow chromatique intense

Compound 13	Yellow	Yellow
Compound 17	Yellow chromatic intense	Yellow chromatic Intense
Compound 21	Light yellow	Light yellow
Compound 25	Yellow	Yellow
Compound 27	Yellow chromatic intense	Yellow chromatic intense
Compound 28	Orange chromatic intense	Orange chromatic intense
Compound 29	Orange chromatic intense	Orange chromatic intense
Compound 31	Yellow	Yellow
Compound 32	Light yellow	Light yellow
Compound 34	Light yellow	Light yellow
Compound 35	Light yellow	Light yellow

Comparative experiments

The color of the locks hair obtained by compound I (Basic Yellow 87 not according to the invention) and by compound 27 is measured by using a spectrophotometer CM 2002 MINOLTA®, (Illuminant D65).

Chromaticity is calculated according to the following formula:

$$C^* = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$$

The higher the value of C^* , the more chromatic is the resulting the color.

The dye uptake is also calculated according to the following formula:

$$DE^* = [(L^*_0 - L^*_1)^2 + (a^*_0 - a^*_1)^2 + (b^*_0 - b^*_1)^2]^{1/2}$$

Wherein L^*_0 , a^*_0 et b^*_0 correspond to the coefficients of the undyed hair and L^*_1 , a^*_1 et b^*_1 correspond to the coefficients of the dyed hair.

The higher the value of DE^* , the more important is the uptake of the dye.

The following results are obtained:

	pH	C*	DE *
Compound I	7	40.25	30.5
Compound 27	7	59	45.5
Compound I	9,5	35.6	26.05
compound 27	9,5	48.4	35.35

10 The color obtained with compound 27 is significantly more chromatic and the uptake of the dye is more important than in the case of the color obtained from compound I, for both values of pH.

15 Then, the locks of hair are submitted to a test of shampoo fastness which consists in carrying out 10 shampoos (washing and rinsing).

The resulting color is then measured in the Lab system, as previously described.

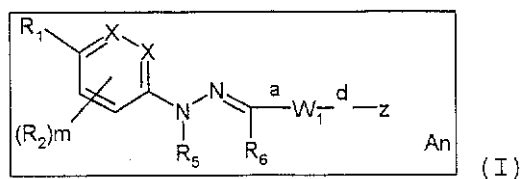
20

The results are given below:

	After 10 shampoos (% of loss of color)
Compound I	20-30
Compound 27	0-10

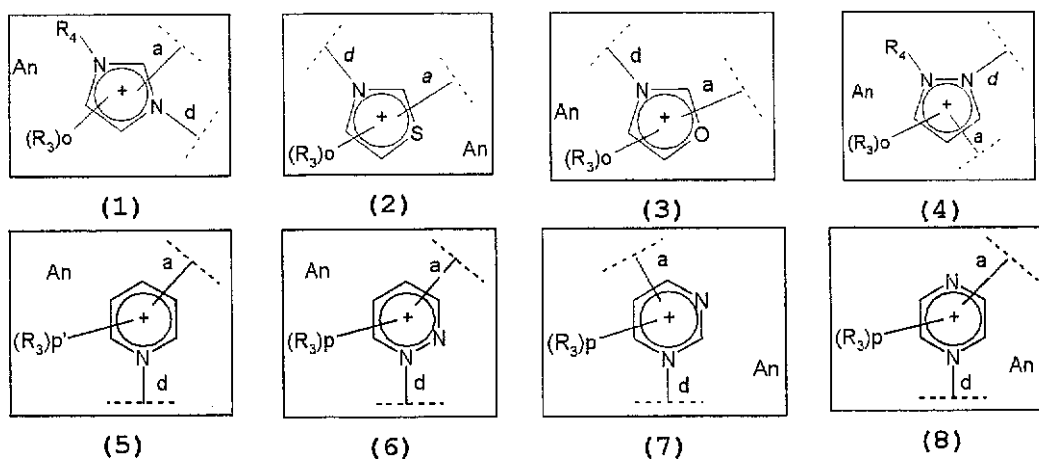
25

1. Polycationic hydrazone compounds of following formula (I), tautomeric forms thereof and also addition salts thereof with an acid and solvates thereof:



in which:

- 10 W_1 represents a heteroaromatic radical of following formulae (1) to (8):



where:

- 15 * the radical R_1 represents:

- a hydrogen;
- an optionally substituted C_1 - C_{20} alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms and/or with one or more groups comprising at least one heteroatom, preferably chosen from oxygen, nitrogen, sulphur, CO, SO and SO_2 , or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro, nitroso, peroxo or diazo function;
- 20 - an alkylcarbonyl radical ($R-CO-$) in which R represents a C_1 - C_4 alkyl radical;
- 25 - an alkylsulphonyl radical (RSO_2-) in which R represents a C_1 - C_4 alkyl radical;

- an arylsulphonyl radical ($R'SO_2\cdot$) in which R' represents an optionally substituted phenyl or benzyl radical;
- a (di)(alkyl)aminosulphonyl radical ($(R)_2N-SO_2\cdot$) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a C_1-C_4 alkyl radical;
- a (di)(alkyl)aminocarbonyl radical ($(R)_2N-CO\cdot$) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a C_1-C_4 alkyl radical;
- a halogen atom preferably chosen from bromine, chlorine or fluorine;
- a hydroxyl group;
- a C_1-C_4 alkoxy group;
- a C_2-C_4 (poly)hydroxyalkoxy group;
- a hydroxycarbonyl group;
- an alkoxy carbonyl group ($RO-CO\cdot$) in which R represents a C_1-C_4 alkyl radical;
- an alkylcarbonyloxy radical ($RCO-O\cdot$) in which R represents a C_1-C_4 alkyl radical;
- an optionally substituted aryloxy group;
- an NR_7R_8 group in which R_7 and R_8 represent, independently of one another:
 - a hydrogen atom;
 - a C_1-C_4 alkyl radical, optionally carrying at least one hydroxyl or C_1-C_2 alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted, optionally aromatic heterocycle containing from 5 to 7 ring members, optionally comprising another heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;
 - a phenyl radical; an aminophenyl radical; a 4-N,N-diethylaminophenyl radical; a methoxyphenyl radical;
- an alkylcarbonylamino group ($RCO-NR'\cdot$) in which the R radical represents a C_1-C_4 alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen atom or a C_1-C_4 alkyl radical;

- a ureido group ($\text{N(R)}_2\text{-CO-NR}'$ -) in which the R and R' radicals, independently of one another, represent a hydrogen atom or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
- 5 - an alkylthio group (R-S-) in which the R group represents a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
- an alkylsulphonylamino group ($\text{RSO}_2\text{-NR}'$ -) in which the R' radical represents a hydrogen atom or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical, and the R radical represents a
- 10 $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
- a cyano group;
- a trifluoromethyl group (CF_3);

- * The radicals R_2 and R_3 , which may be identical or
- 15 different, represent, independently of one another:
 - a halogen atom;
 - an optionally substituted $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms and/or with one or more groups
 - 20 comprising at least one heteroatom preferably chosen from oxygen, nitrogen, sulphur, CO, SO and SO_2 , or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro, nitroso, peroxo or diazo functions;
 - 25 - a hydroxyl radical;
 - a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy radical;
 - a $\text{C}_2\text{-C}_4$ (poly)hydroxyalkoxy group;
 - a hydroxycarbonyl radical;
 - an alkoxycarbonyl radical (RO-CO-) in which R
 - 30 represents a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
 - an alkylcarbonyloxy radical (RCO-O) in which R represents a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical;
 - an optionally substituted aryloxy radical;
 - an optionally substituted arylamino radical;
 - 35 - an amino radical optionally substituted with one or two $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl or $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally
 - 40 form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally

substituted, optionally aromatic heterocycle containing from 5 to 7 ring members, optionally comprising another heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;

- 5 - an alkylcarbonylamino radical ($\text{RCO-NR}'$ -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
- 10 - a (di)(alkyl)aminocarbonyl group ($(\text{R})_2\text{N-CO-}$) in which the R radicals, independently of one another, represent a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
- 15 - a ureido radical ($\text{N(R)}_2\text{-CO-NR}'$ -) in which the R radicals, independently of one another, represent a C_1 - C_4 alkyl radical, and R' represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
- 20 - a (di)(alkyl)aminosulphonyl radical ($(\text{R})_2\text{N-SO}_2$ -) in which the R radical represents a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical;
- 25 - an alkylthio radical (R-S-) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical;
- an alkylsulphonylamino radical ($\text{RSO}_2\text{-NR}'$ -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical, and the R' radical represents a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical;
- 30 - an alkylsulphonyl radical (RSO_2 -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical;
- a cyano radical ($-\text{CN}$);
- a trifluoromethyl radical (CF_3);

35 * Two adjacent radicals R_2 can form, with one another and with the carbon atoms to which they are attached, a substituted or unsubstituted, aromatic or nonaromatic (hetero)cyclic radical comprising 5 or 6 ring members;

40 * One of the radicals R_7 or R_8 can form, with the nitrogen atom to which it is attached and with a radical R_2 located in the ortho-position with respect to the NR_7R_8 group, a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated heterocycle comprising 5 or 6 ring members;

* The radicals R_7 and R_8 can form, with the nitrogen atom to which they are attached and each with a radical R_2 located in the ortho-position with respect to the NR_7R_8 group, a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated heterocycle comprising 5 or 6 ring members;

* m is an integer between 0 and 4; when m is less than 4, the unsubstituted carbon atom(s) carries (carry) a hydrogen atom;

* X , independently of one another, represent(s) N or CR_2 ;

* o is an integer between 0 and 2; when o is less than 2, the unsubstituted carbon atom(s) carries (carry) a hydrogen atom;

* Two adjacent radicals R_3 can form, with one another and with the carbon atoms to which they are attached, a substituted or unsubstituted aromatic ring comprising 6 ring members;

* The radicals R_4 , which may be identical or different, represent:

- an optionally substituted C_1 - C_{20} alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms and/or with one or more groups comprising at least one heteroatom, preferably chosen from oxygen, sulphur, CO, SO and SO_2 , or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro, nitroso, peroxy or diazo function;
- a C_1 - C_4 trimethylsilylalkyl radical;
- an optionally substituted phenyl radical;
- an optionally substituted benzyl radical;

* The radical R_5 represents:

- a hydrogen;
- an optionally substituted C_1 - C_{20} alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms and/or with one or more groups

comprising at least one heteroatom, preferably chosen from oxygen, nitrogen, sulphur, CO, SO and SO₂, or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro, nitroso, peroxy or diazo function;

- an optionally substituted phenyl radical;
- an optionally substituted benzyl radical;
- an alkylcarbonyl radical (R-CO-) in which R represents a C₁-C₄ alkyl radical;
- an alkylsulphonyl radical (RSO₂-) in which R represents a C₁-C₄ alkyl radical;
- an arylsulphonyl radical (R'SO₂-) in which R' represents an optionally substituted phenyl or benzyl radical;
- a (di)(alkyl)aminosulphonyl radical ((R)₂N-SO₂-) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a C₁-C₄ alkyl radical;
- a (di)(alkyl)aminocarbonyl radical ((R)₂N-CO-) in which the R radicals independently represent a hydrogen or a C₁-C₄ alkyl radical;

* R₅ can form, with a radical R₂ located in the ortho-position with respect to the NR₅ group and with the nitrogen atom substituted with R₅, a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated heterocycle comprising 5 or 6 ring members;

* The radical R₆ represents:

- a hydrogen atom;
- an optionally substituted C₁-C₁₆ alkyl radical, optionally interrupted with one or more heteroatoms and/or with one or more groups comprising at least one heteroatom, preferably chosen from oxygen, nitrogen, sulphur, CO, SO and SO₂, or combinations thereof; the alkyl radical comprising no nitro, nitroso, peroxy or diazo function;
- an amino radical optionally substituted with one or two C₁-C₄ alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying at least one hydroxyl or C₁-C₂ alkoxy group, it being

- possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, an optionally substituted, saturated or unsaturated or aromatic heterocycle comprising 5 or 6 ring members, optionally comprising at least one other heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;
- an alkylcarbonylamino radical ($\text{RCO-NR}'$ -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - a ureido radical ($\text{N(R)}_2\text{CO-NR}'$ -) in which the R radicals, independently of one another, represent a C_1 - C_4 alkyl radical, and R' represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - an alkylsulphonylamino radical ($\text{RSO}_2\text{-NR}'$ -) in which the R radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - a hydroxycarbonyl radical (HOOC-);
 - a C_1 - C_4 alkoxy carbonyl radical (RO-CO-);
 - an optionally substituted phenyl radical;
 - an optionally substituted benzyl radical;
- * p is an integer between 0 and 3; p' is an integer between 0 and 4; when p is less than 3, or p' is less than 4, the unsubstituted carbon atom(s) carries (carry) a hydrogen atom;
- * The bond a links the heteroaromatic radical W_1 to the carbon atom of the CR_6 group;
- * Z represents a C_2 - C_{20} alkylene radical comprising at least one quaternized nitrogen atom;
- * the bond d links the cationic group(s) Z to a nitrogen atom of the heteroaromatic radical W_1 ;
- * the electroneutrality of the compounds of formula (I) being ensured by one or more cosmetically acceptable

anions An or a mixture of cosmetically acceptable anions An, which may or may not be identical.

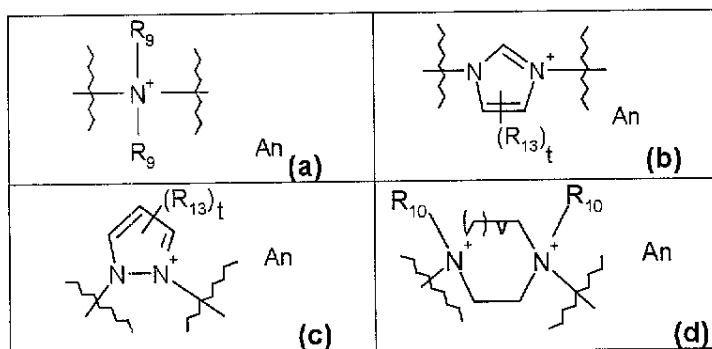
2. Polycationic compounds according to the preceding
5 claim, characterized in that R₁ is chosen from:
- a hydrogen;
 - a C₁-C₄ alkyl radical optionally substituted with a hydroxyl or C₁-C₂ alkoxy group;
 - a chlorine atom;
 - 10 - a hydroxyl group;
 - a C₁-C₄ alkoxy group;
 - a C₂-C₄ hydroxyalkoxy group;
 - a hydroxycarbonyl group;
 - an alkoxy carbonyl group (RO-CO-) in which R
15 represents a C₁-C₂ alkyl radical;
 - an unsubstituted aryloxy group;
 - an NR₇R₈ group in which R₇ and R₈ represent, independently of one another:
 - a hydrogen atom;
 - 20 • a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl or C₁-C₂ alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally
 - 25 substituted, optionally aromatic heterocycle comprising from 5 to 7 ring members, and optionally comprising another heteroatom which may be identical to or different from nitrogen;
 - a phenyl radical; a 4-N,N-diethylaminophenyl
30 radical; a methoxyphenyl radical;
 - an alkylcarbonylamino group (RCO-NR'-) in which the R radical represents a C₁-C₄ alkyl radical and the R' radical represents a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical;
 - 35 - an alkylsulphonylamino group (RSO₂-NR'-) in which the R' radical represents a hydrogen atom or a C₁-C₂ alkyl radical, and the R radical represents a C₁-C₂ alkyl radical.

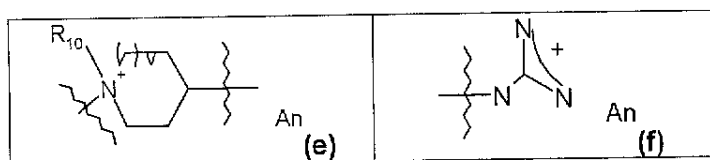
3. Polycationic compounds according to any one of the preceding claims, characterized in that R_2 and R_3 , independently of one another, are chosen from:
- a chlorine atom;
 - 5 - a C_1 - C_3 alkyl radical optionally substituted with one or more groups, which may or may not be identical, chosen from hydroxyl, C_1 - C_2 alkoxy, amino, thio, C_1 - C_2 ((di)alkyl)amino, C_1 - C_2 alkylsulphonylamino and C_1 - C_2 alkylsulphonyl radicals;
 - 10 - a hydroxyl radical;
 - a C_1 - C_4 alkoxy radical;
 - a $(C_2$ - $C_4)$ alkoxycarbonyl radical;
 - an optionally substituted aryloxy radical;
 - 15 - an amino radical optionally substituted:
 - with one or two C_1 - C_4 alkyl radicals, which may be identical or different, optionally carrying a hydroxyl or C_1 - C_2 alkoxy group, it being possible for said alkyl radicals to optionally form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted heterocycle comprising 5 or 7 ring members;
 - with one or two phenyl, aminophenyl or methoxyphenyl radicals;
 - 20 - a $(C_1$ - $C_4)$ alkylcarbonylamino radical in which the amino function is unsubstituted or substituted with a C_1 - C_4 alkyl radical;
 - a hydroxycarbonyl radical;
 - an aminocarbonyl radical;
 - 30 - an aminosulphonyl or $(C_1$ - $C_4)$ (di)alkylaminosulphonyl radical;
 - a $(C_1$ - $C_2)$ alkylsulphonylamino radical;
 - a $(C_1$ - $C_2)$ alkylsulphonyl radical;
 - a $(C_1$ - $C_4)$ alkylthio radical;
 - 35 - a phenyl radical;
 - a trifluoromethyl radical;
 - a thio radical.
4. Polycationic compounds according to any one of the preceding claims, characterized in that two adjacent radicals R_2 form, with one another and with the carbon
- 40

atoms to which they are attached, an optionally aromatic, substituted or unsubstituted cyclic radical comprising 5 or 6 ring members.

- 5 5. Compounds according to one of the preceding claims, characterized in that two adjacent radicals R_3 form, with one another and with the carbon atoms to which they are attached, a substituted or unsubstituted aromatic ring comprising 6 ring members.
- 10 6. Compounds according to one of the preceding claims, characterized in that the radical R_4 represents:
- a C_1-C_8 , preferably C_1-C_6 , alkyl radical optionally substituted with a radical chosen from hydroxyl, C_1-C_4 alkoxy, amino optionally substituted with one or
 - 15 C_1-C_2 alkyl radicals;
 - a C_1-C_4 trimethylsilylalkyl radical;
 - a phenyl radical optionally substituted with one or two groups chosen from chlorine, a hydroxyl
 - 20 radical, an amino radical;
 - a benzyl radical optionally substituted with one or two groups chosen from chlorine, a hydroxyl radical, an amino radical.
- 25 7. Polycationic compounds according to any one of the preceding claims, characterized in that R_5 represents:
- a hydrogen;
 - a C_1-C_6 alkyl radical optionally substituted with at least one hydroxyl group, with at least one C_1-C_2
 - 30 alkoxy group or with at least one hydroxycarbonyl group;
 - a phenyl radical optionally substituted with at least one halogen atom, such as chlorine, bromine, iodine or fluorine; or with at least one hydroxyl and/or amino group;
 - 35 - a benzyl radical optionally substituted with one or more hydroxyl(s) and/or amino(s);
 - a (C_1-C_4) alkylcarbonyl radical;
 - a (C_1-C_4) alkylsulphonyl radical.
- 40

8. Polycationic compounds according to any one of the preceding claims, characterized in that R_5 forms, with a radical R_2 located in the ortho-position with respect to the R_5 group and with the nitrogen atom substituted with R_5 , a saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted heterocycle comprising 5 or 6 ring members.
9. Polycationic compounds according to any one of the preceding claims, characterized in that R_6 represents:
- a hydrogen;
 - a methyl, ethyl or 2-hydroxyethyl radical;
 - an amino radical;
 - a hydroxycarbonyl radical;
 - a methoxycarbonyl radical;
 - a methylcarbonylamino group ($\text{CH}_3\text{CO-NH-}$);
 - a methylsulphonylamino group ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-NH-}$);
 - a phenyl radical optionally substituted with a hydroxyl and/or amino group or a combination thereof;
 - a benzyl radical optionally substituted with a hydroxyl and/or amino group or a combination thereof.
10. Polycationic compounds according to any one of the preceding claims, characterized in that Z represents cationic Z , the latter advantageously represents a $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ alkylene radical:
- 1- interrupted with one or more groups, which may or may not be identical, corresponding to the following formulae:





In which:

- R₉ and R₁₀, independently of one another, represent a C₁-C₈ alkyl radical; a C₁-C₈ monohydroxyalkyl radical; a C₂-C₆ polyhydroxyalkyl radical; a (C₁-C₆)alkoxy(C₁-C₆)alkyl radical; an aryl radical such as phenyl which is optionally substituted; an arylalkyl radical such as benzyl which is optionally substituted; a C₁-C₆ aminoalkyl radical in which the amine is substituted with one or two C₁-C₄ alkyl radicals which may be identical or different; a (C₁-C₆)alkylsulphonyl radical;
- two radicals R₉ can form, together with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated, optionally substituted ring comprising 5, 6 or 7 ring members;
- R₁₃, which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a halogen atom chosen from bromine, chlorine or fluorine, a C₁-C₆ alkyl radical, a C₁-C₆ monohydroxyalkyl radical, a C₂-C₆ polyhydroxyalkyl radical, a C₁-C₆ alkoxy radical, a C₁-C₄ (di)alkylamino radical, a hydroxycarbonyl radical, a C₁-C₆ alkylcarbonyl radical, a C₁-C₆ thioalkyl radical, a (C₁-C₆)alkylthio radical, a (C₁-C₆)alkylsulphonyl radical, a benzyl radical which is optionally substituted, a phenyl radical which is optionally substituted with one or more radicals chosen from methyl, hydroxyl, amino and methoxy radicals;
- An is an organic or inorganic anion or a mixture of organic or inorganic anions;
- t is an integer between 0 and 3; if t < 3, then the unsubstituted carbon atoms carry a hydrogen atom;
- v is an integer equal to 1 or 2, preferably equal to 1;

2- and optionally interrupted with one or more heteroatoms or groups comprising at least one heteroatom or combinations thereof, such as, for

example, oxygen, nitrogen, sulphur, a -CO- group, an -SO₂- group; on the condition that there is no azo, nitro, nitroso or peroxo group or bond in the group Z;

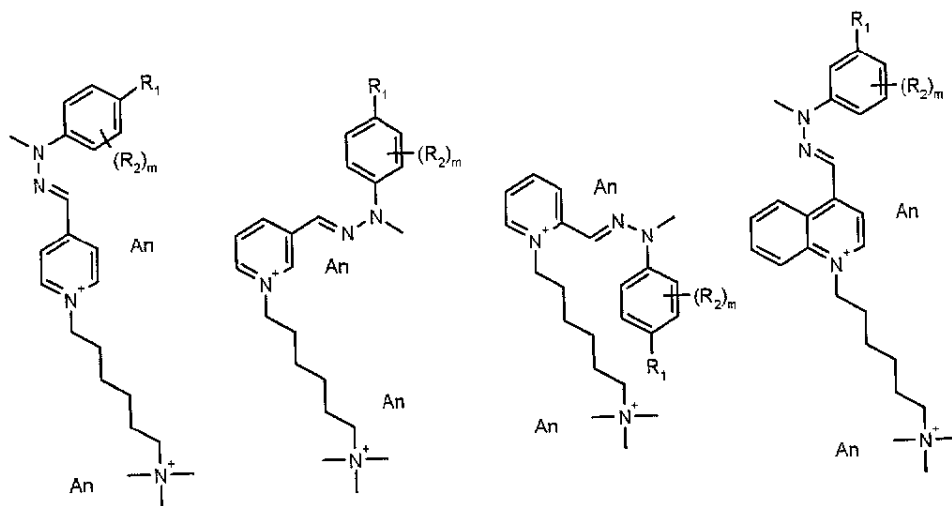
5 3- and optionally substituted with one or more radicals chosen from the radicals: hydroxyl, C₁-C₂ alkoxy, C₂-C₄ (poly)hydroxyalkoxy, amino substituted with one or two C₁-C₂ linear alkyl groups optionally carrying at least one hydroxyl, (C₁-C₄)trialkylsilyl or imidazole group.

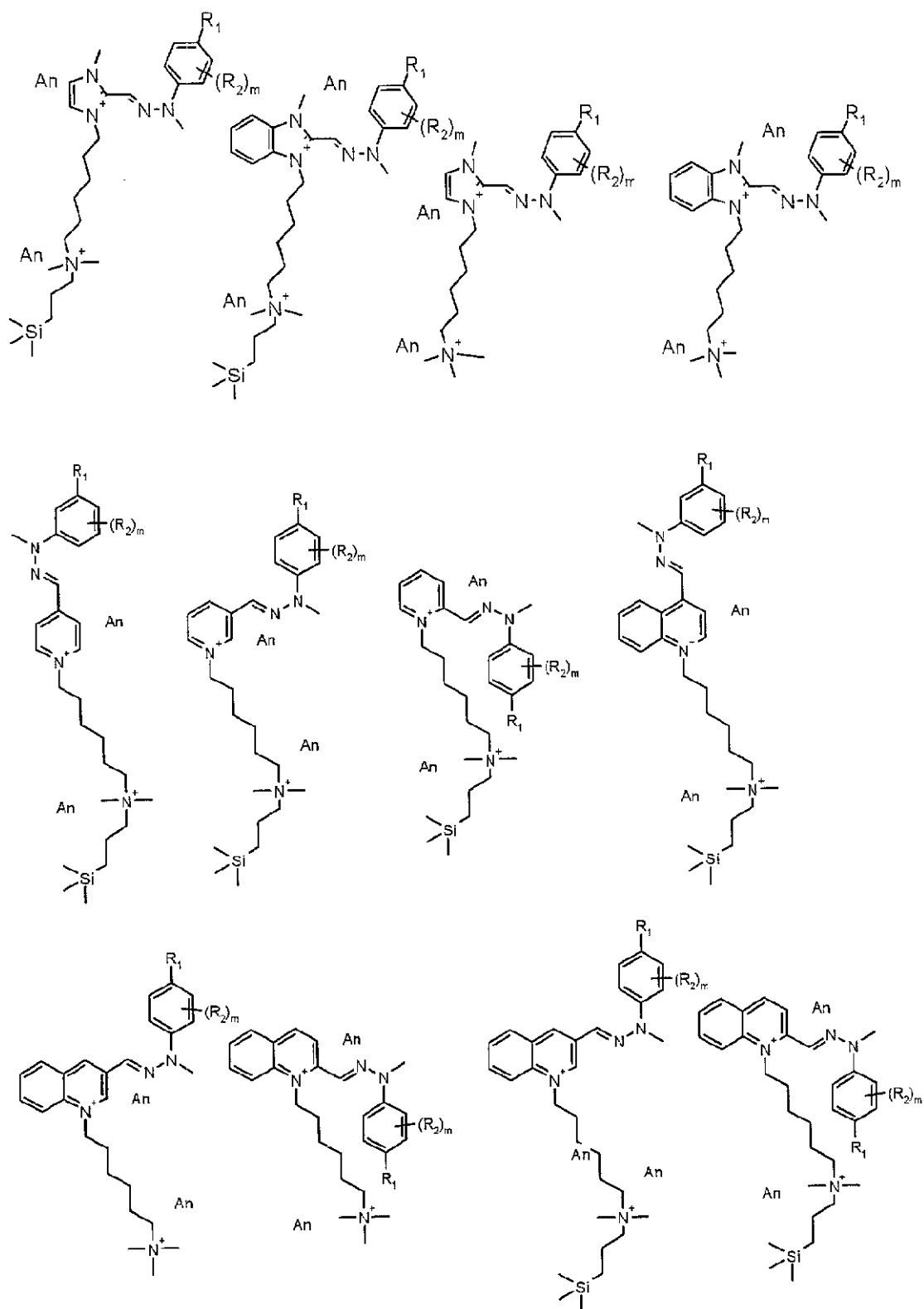
10

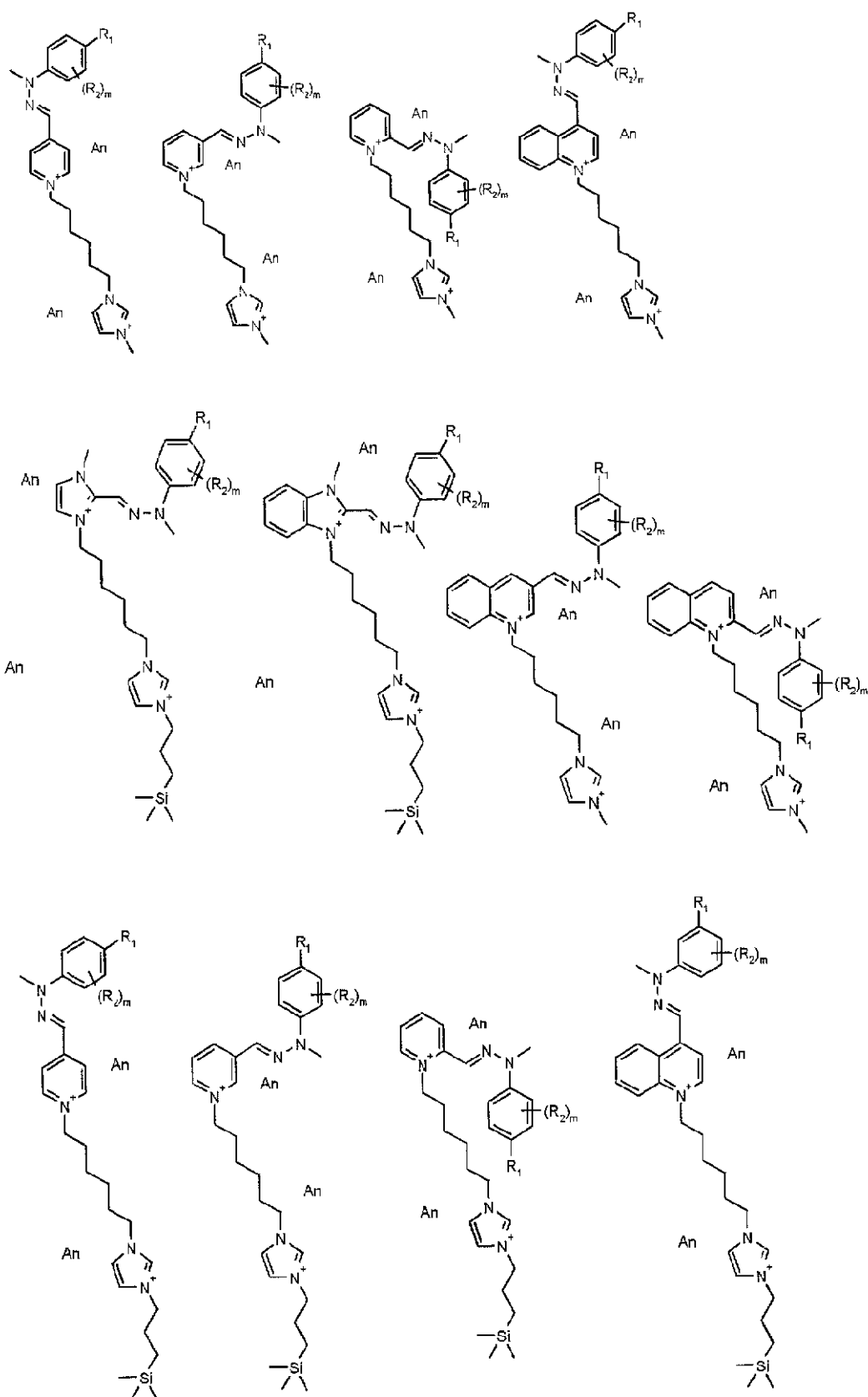
11. Polycationic compounds according to any one of the preceding claims, characterized in that X represents CR₂.

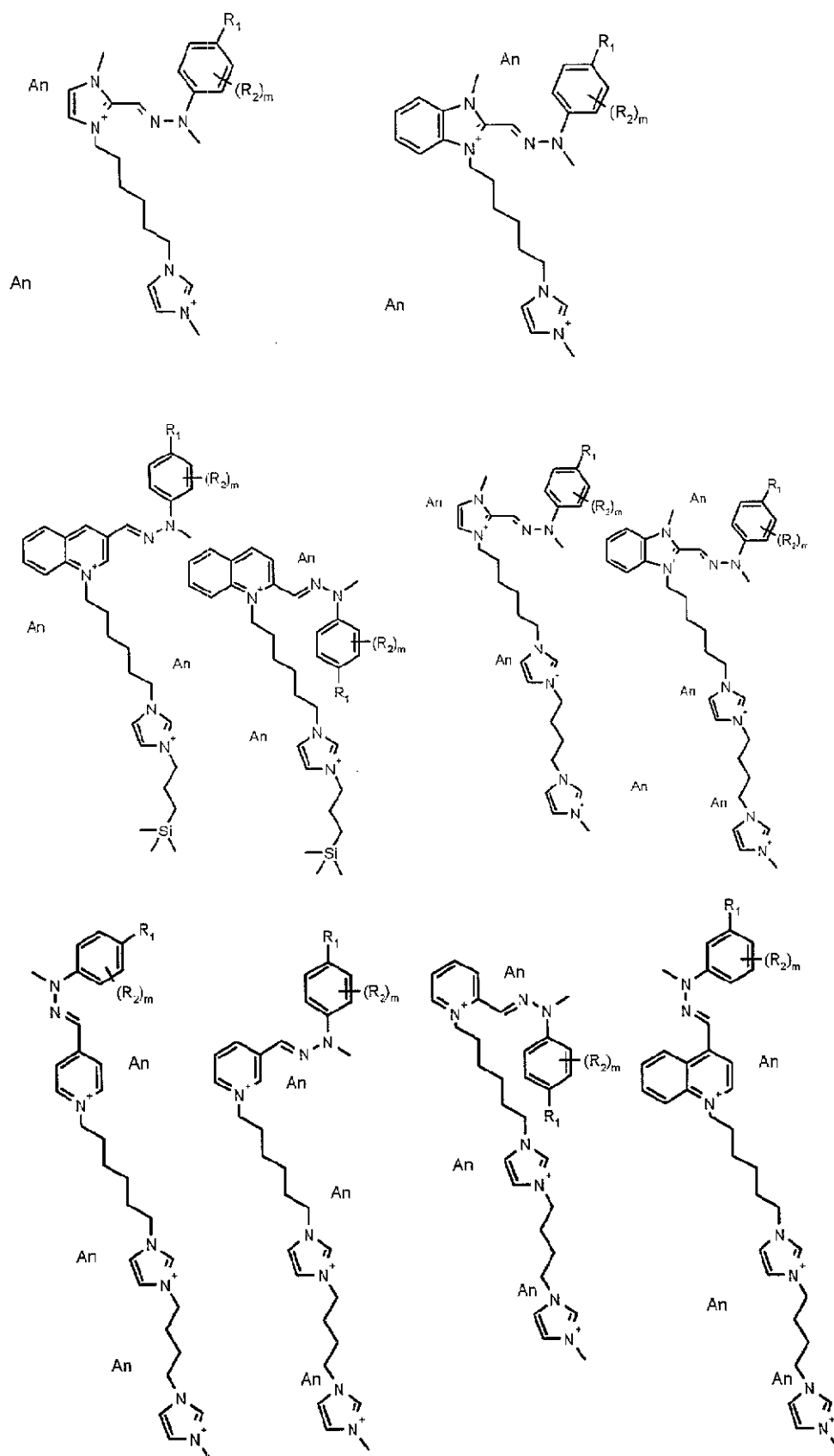
15 12. Polycationic compounds according to any one of the preceding claims, characterized in that they correspond to the following formulae, tautomeric forms thereof and also addition salts thereof with an acid or solvates thereof:

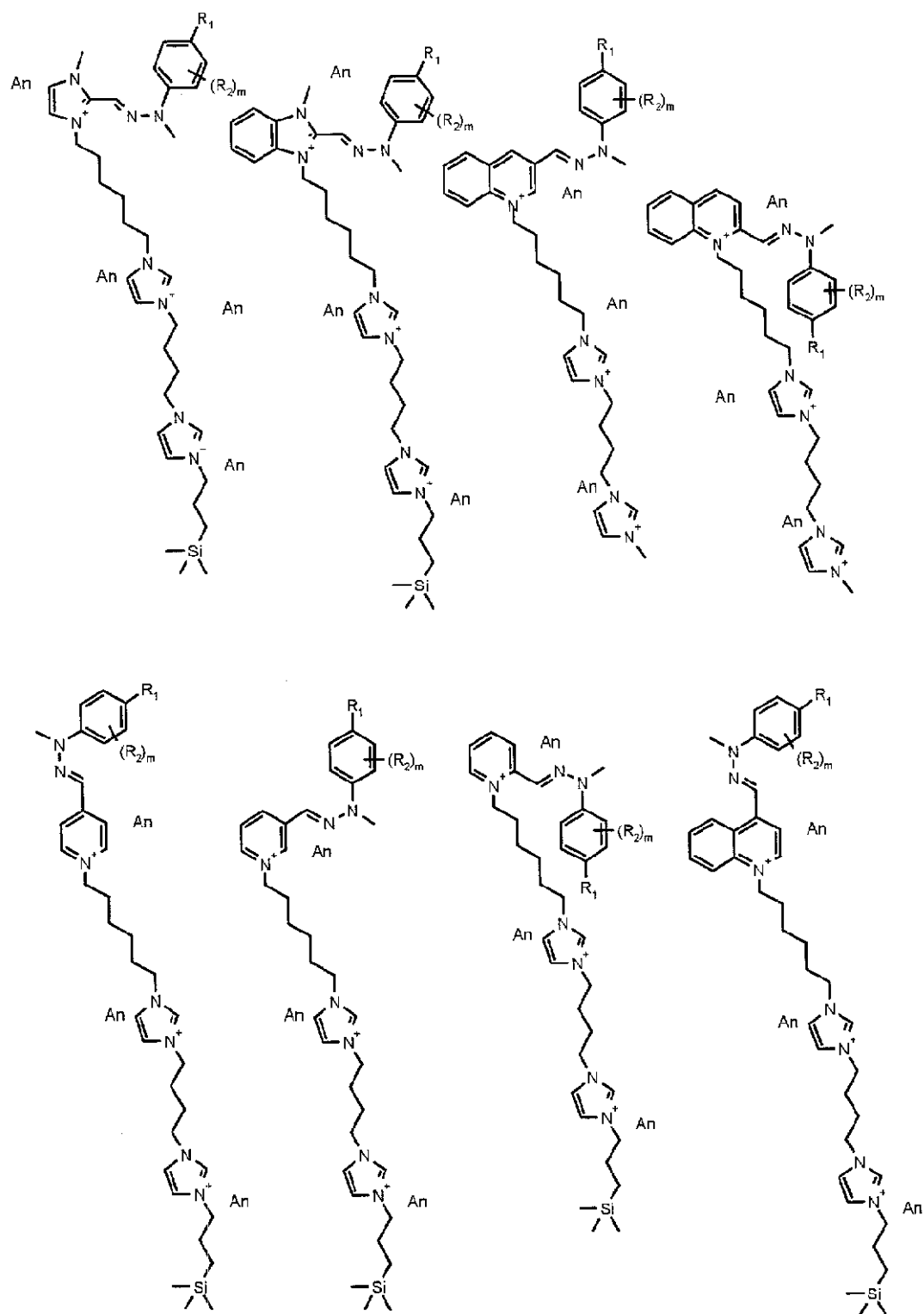
20

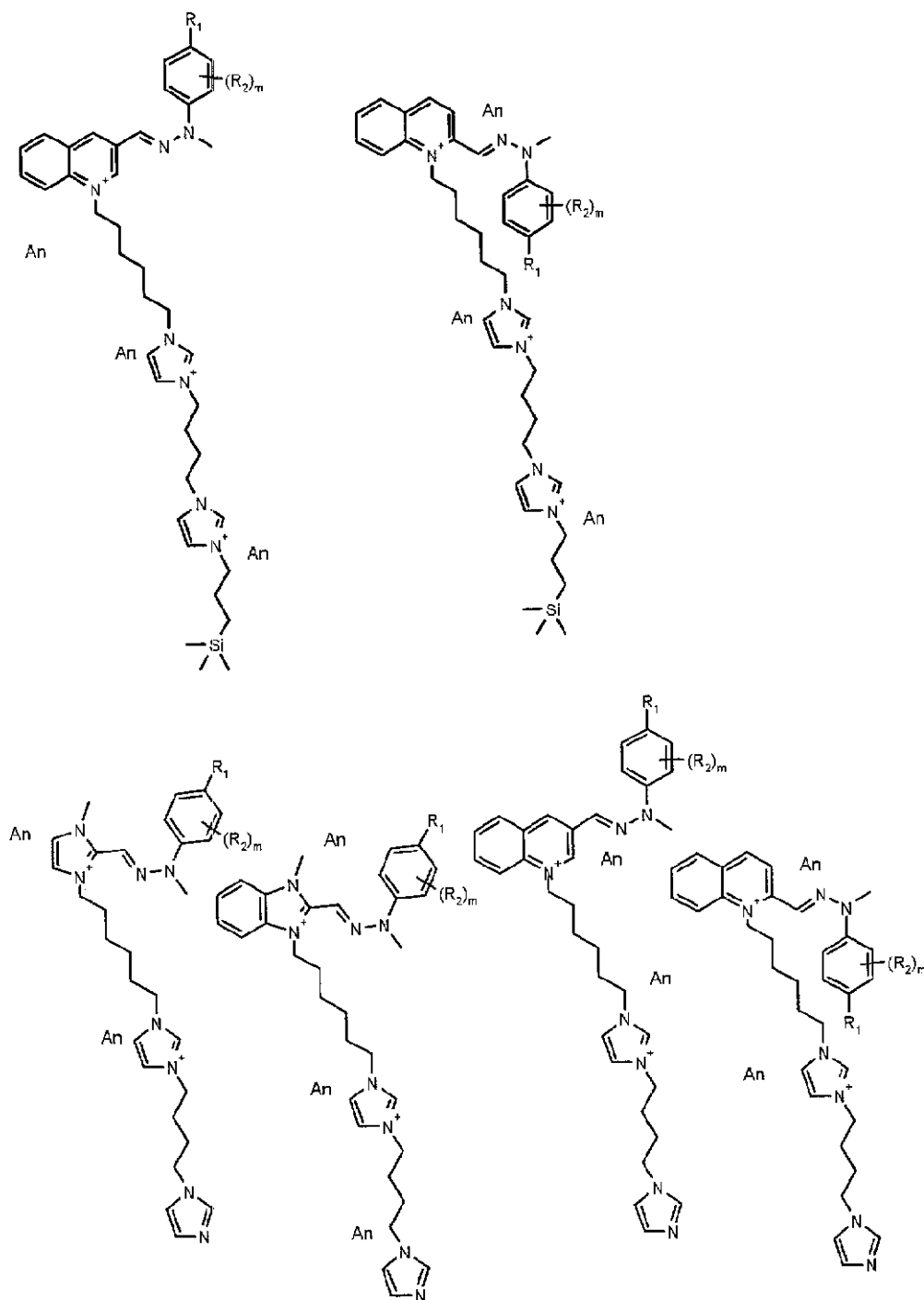












5

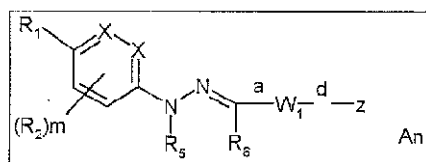
In which formulae, R_1 , R_2 , m and An have the same meanings as those indicated above, and R represents a hydrogen atom or a methyl radical.

13. Composition for dyeing human keratin fibres, comprising, in a cosmetically acceptable medium, one or

more polycationic compounds of formula (I) according to any one of Claims 1 to 12.

14. Process for dyeing human keratin fibres, characterized
5 in that the following steps are carried out:
- the dye composition according to Claim 13 is applied to the keratin fibres,
 - it is left to act for a period of time sufficient to obtain the desired effect.
- 10
15. Multicompartment device, characterized in that it comprises a first compartment containing a composition as defined in Claim 13 and a second compartment containing a composition comprising at least one
15 oxidizing agent.

The present application relates to specific polycationic
 5 monochromophoric hydrazone compounds of following formula
 (I):



10 in which W_1 represents a heteroaromatic radical comprising 5
 or 6 ring members, optionally condensed with an aromatic
 ring comprising 6 ring members, comprising a quaternized
 nitrogen atom and optionally another heteroatom which may or
 may not be identical to nitrogen; X, which may or may not be
 15 identical, represent a nitrogen atom or a CR_2 group; Z
 represents a cationic group comprising at least one
 quaternized nitrogen atom.

The present invention similarly relates to compositions for
 20 dyeing human keratin fibres comprising such compounds, to a
 dyeing process involving such a composition and to
 multicompartments devices.

2 Representative Drawing

None