OPIC
Office de la propriété intellectuelle du Canada

CIPO
Canadian Intellectual Property Office

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

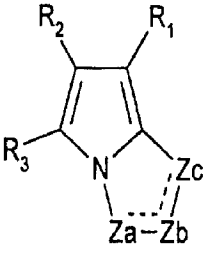
(21) (A1) **2,249,477**
(86) 1997/03/24
(87) 1997/10/02

(72) VIDAL, Laurent, FR
(72) MALLE, Gérard, FR
(71) L'ORÉAL, FR

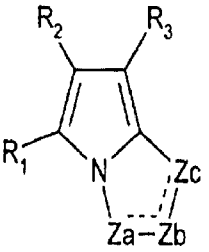
(51) Int.Cl.[6] A61K 7/13
(30) 1996/03/22 (96/03627) FR

(54) **KERATIN FIBRE DYE COMPOSITIONS CONTAINING PYRROLO-AZOLE COMPOUNDS, USE THEREOF AS COUPLERS, AND DYEING METHOD**

(54) **COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRROLO-AZOLES; UTILISATION COMME COUPLEURS; PROCEDE DE TEINTURE**



(I)



(II)

(57) La présente invention concerne une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de coupleur au moins un composé répondant à l'une des formules (I) ou (II) où R_1 désigne notamment hydrogène, halogène, aryloxy, alcoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, hétéroarylthio, hétéroaryloxy, ...; R_2 et R_3, indépendants, désignent notamment hydrogène, halogène, alkyle, aryle, alkylthio, arylthio, benzylthio, ...; Z_a, Z_b et Z_c, indépendants désignent un atome d'azote ou un atome de carbone porteur d'un radical R_4, R_5, R_6 ou R_7; R_4, R_6 et R_7 identiques ou différents, désignent notamment hydrogène, alkyle, aryle, un hétérocycle, un halogène, ...; R_5 désigne notamment hydrogène, halogène, acyle, acyloxy, carbamoyle, ...; et au moins une base d'oxydation.

(57) A composition for dyeing keratin fibres, particularly human hair, consisting of a medium suitable for use in dyeing and containing, as the coupler, at least one compound of formula (I) or (II), wherein R_1 is particularly hydrogen, halogen, aryloxy, alkoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, heteroarylthio, heteroaryloxy, etc., each of R_2 and R_3, which are the same or different, is particularly hydrogen, halogen, alkyl, aryl, alkylthio, arylthio, benzylthio, etc., each of Z_a, Z_b and Z_c, which are the same or different, is a nitrogen atom or a carbon atom with a radical R_4, R_5, R_6 or R_7, each of R_4, R_6 and R_7, which are the same or different, is particularly hydrogen, alkyl, aryl, a heterocyclic ring, halogen, etc., and R_5 is particularly hydrogen, halogen, acyl, acyloxy, carbamoyl, etc., as well as at least one oxidation base, is disclosed.

PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets 6 : A61K 7/13 — A1

(11) Numéro de publication internationale: WO 97/35554

(43) Date de publication internationale: 2 octobre 1997 (02.10.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00517

(22) Date de dépôt international: 24 mars 1997 (24.03.97)

(30) Données relatives à la priorité:
96/03627 22 mars 1996 (22.03.96) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). MALLE, Gérard [FR/FR]; 47, avenue Clémenceau, F-77100 Meaux (FR).

(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).

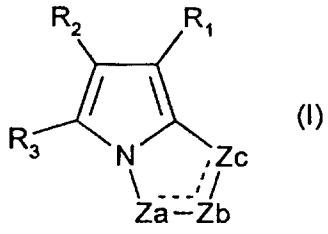
(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

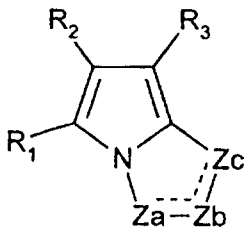
Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) Title: KERATIN FIBRE DYE COMPOSITIONS CONTAINING PYRROLO-AZOLE COMPOUNDS, USE THEREOF AS COUPLERS, AND DYEING METHOD

(54) Titre: COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRROLO-AZOLES; UTILISATION COMME COUPLEURS; PROCEDE DE TEINTURE



(I)



(II)

(57) Abstract

A composition for dyeing keratin fibres, particularly human hair, consisting of a medium suitable for use in dyeing and containing, as the coupler, at least one compound of formula (I) or (II), wherein R_1 is particularly hydrogen, halogen, aryloxy, alkoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, heteroarylthio, heteroaryloxy, etc., each of R_2 and R_3, which are the same or different, is particularly hydrogen, halogen, alkyl, aryl, alkylthio, arylthio, benzylthio, etc., each of Z_a, Z_b and Z_c, which are the same or different, is a nitrogen atom or a carbon atom with a radical R_4, R_5, R_6 or R_7, each of R_4, R_6 and R_7, which are the same or different, is particularly hydrogen, alkyl, aryl, a heterocyclic ring, halogen, etc., and R_5 is particularly hydrogen, halogen, acyl, acyloxy, carbamoyl, etc., as well as at least one oxidation base, is disclosed.

(57) Abrégé

La présente invention concerne une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de coupleur au moins un composé répondant à l'une des formules (I) ou (II) où R_1 désigne notamment hydrogène, halogène, aryloxy, alcoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, hétéroarylthio, hétéroaryloxy, ...; R_2 et R_3, indépendants, désignent notamment hydrogène, halogène, alkyle, aryle, alkylthio, arylthio, benzylthio, ...; Z_a, Z_b et Z_c, indépendants désignent un atome d'azote ou un atome de carbone porteur d'un radical R_4, R_5, R_6 ou R_7; R_4, R_6 et R_7 identiques ou différents, désignent notamment hydrogène, alkyle, aryle, un hétérocycle, un halogène, ...; R_5 désigne notamment hydrogène, halogène, acyle, acyloxy, carbamoyle, ...; et au moins une base d'oxydation.

COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRROLO-AZOLES ; UTILISATION COMME COUPLEURS ; PROCEDE DE TEINTURE

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains, contenant au moins un composé pyrrolo-azole comme coupleur et au moins une base d'oxydation.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou base d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

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

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

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

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

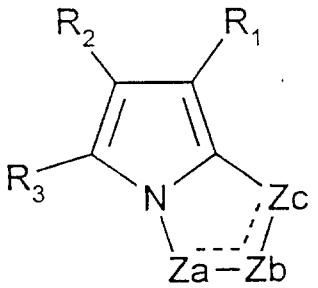
Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée)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

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant des composés pyrrolo-azoles comme coupleurs en présence d'une base d'oxydation.

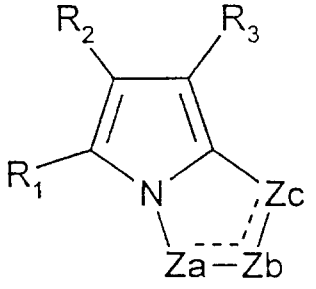
Cette découverte est à la base de la présente invention.

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

- à titre de coupleur, au moins un composé pyrrolo-azole répondant à l'une des formules (I) et (II) suivantes, ou l'un de ses sels d'addition avec un acide :



(I)



(II)

dans lesquelles :

R_1 représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène tel que brome, chlore ou fluor ; un groupe acétylamido ; un radical alcoxy (tel que par exemple : méthoxy; éthoxy, propyloxy, benzyloxy, méthoxyéthoxy, phénoxyéthoxy, 2-cyanoéthoxy, phénéthyloxy, p-chlorobenzyloxy, méthoxyéthylcarbamoylméthoxy) ; un radical aryloxy (tel que par exemple : phénoxy, 4-méthoxyphénoxy, 4-nitrophénoxy, 4-cyanophénoxy, 4-méthanesulfonamidophénoxy, 4-méthanesulfonylphénoxy, 3-méthylphénoxy, 1-naphtyloxy) ; un radical acyloxy (tel que par exemple : acétoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, 2,4-dichlorobenzoyloxy, éthoxyalkyloxy, pyruviloyloxy, cinnamoyloxy, myristoyloxy) ; un radical arylthio (tel que par exemple : phénylthio, 4-carboxyphénylthio, 2-éthoxy 5-tert-butylphénylthio, 2-carboxyphénylthio, 4-méthanesulfonylphénylthio) ; un radical alkylthio (tel que par exemple : méthylthio, éthylthio, propylthio, butylthio, 2-cyanoéthylthio, benzylthio, phénéthylthio, 2-(diéthylamino)éthylthio, éthoxyéthylthio, phénoxyéthylthio) ; un radical hétéroarylthio (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolylthio, 2-benzothiazolylthio) ; un radical hétéroaryloxy (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolyloxy, 2-benzothiazolyloxy) ; un radical thiocyano ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyl-oxythio carbonylthio ; un radical benzènesulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un arylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique ;

R_2 et R_3, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène (tel que brome, chlore ou fluor) ; un radical alkyle en C_1-C_5, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou deux radicaux halogène, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acyle, acylamino ; un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un radical alkylthio en C_1-C_4 ; un radical arylthio ; un radical benzylthio, un radical acyle (tel que acétyle ; 3-phényl propanoyle, benzoyle ; 4-dodécyloxybenzoyle) ; un radical acylamino ; un radical acyloxy (tel que acétoxy) ; un radical carbamoyle (tel que carbamoyle ; N-éthylcarbamoyle, N-phénylcarbamoyle, N,N-dibutylcarbamoyle) ; N-(2-dodécyl-oxyéthyl) carbamoyle) ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes halogène, nitro, sulfonyle, alcoxy en C_1-C_4, alkyle en C_1-C_4, trifluoroalkyle en C_1-C_3, amino, alkylamino ; un radical alcoxy carbonyle (tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, isopropyloxycarbonyle, tertiobutyloxycarbonyle, isobutyloxycarbonyle, butylcarbamoyléthoxy-carbonyle, perfluoro-hexyléthoxy-carbonyle ; un radical aryloxycarbonyle (tel que phénoxycarbonyle, 2,5-amyl phénoxycarbonyle) ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono (tel que diméthylphosphono) ; un radical diarylphosphono (tel que diphényl-phosphono) ; un radical dialcoxyphospholyle (tel que diméthoxyphospholyle) ; un radical dialkylphosphinyle (tel que diméthylphosphinyle) ; un radical diarylphosphinyle (tel que diphénylphosphinyle) ; un radical alkylsulfinyle (tel que 3-phénoxy-propyl sulfinyle) ; un radical arylsulfinyle (tel que 3-phénoxypropyl sulfinyle) ; un radical arylsulfonyle (tel que le benzènesulfonyle, toluènesulfonyle) ; un radical alkyl-sulfonyle (méthanesulfonyle, octanesulfonyle) ; un radical sulfonyloxy (tel que méthanesulfonyloxy, toluènesulfonyloxy) ; un radical acylthio (tel que acétylthio, benzoylthio) ; un radical sulfamoyle (tel que N-éthylsulfamoyle, N,N-diisopropylsulfamoyle, N,N-diéthylsulfamoyle) ; un radical thiocyanate ; un radical thiocarbonyle (tel que méthylthiocarbonyle, phénylthio carbonyle) ;

Z_a, Z_b et Z_c, représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote ou un atome de carbone portant un radical R_4, R_5, R_6 ou R_7 ;

R_4, R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20}, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle (tel que phényle ou naphtyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (tel que pyridyle, quinolyle, pyrrolyle, morpholyle, furanyle, tétrahydrofuranyle, pyrazolyle, triazolyle, tétrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, imidazolyle ou thiadiazolyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;

lorsque R_4, R_6 et R_7 désignent un radical alkyle, un radical aryle ou un l'hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R_4, R_6 et R_7 deviennent XR_4, XR_6 ou XR_7 avec X = O, NH, S) ;

R_4, R_6 et R_7 peuvent désigner aussi un atome d'halogène (tel que brome, chlore ou fluor) ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxycarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle ;

R_5 désigne hydrogène ; halogène ; un radical acyle ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyle ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono ; un radical diarylphosphono ; un radical dialcoxyphospholyle ; un radical dialkylphosphinyle ; un radical diarylphosphinyle ; un radical alkylsufinyle ; un radical arylsulfinyle ; un radical alkylsulfonyle ; un radical arylsulfonyle ; un radical sulfonyloxy ; un radical acylthio ; un radical sulfamoyle ; un radical thiocyanate ; un radical thiocarbonyle ; un radical aryloxy halogéné (tel que pentafluorophényloxy) ; un alkylamino halogéné (tel que N,N-di(trifluoro méthylamino) ; un alkylthio halogéné (tel que difluorométhylthio) ; un aryle substitué ou non par des groupes électro-attracteurs (par exemple Cl, NO_2, F) ; un hétérocycle (tel que 2-benzoxazolyle, 2-benzothiazolyle ; pyrazolyle, 5-chloro 1-tetrazolyle, 1-pyrrolyle) ;

- et au moins une base d'oxydation.

Parmi les radicaux R_1 des formules (I) et (II), on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

un atome d'hydrogène ; un alcoxy en C_1-C_4 ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en C_1-C_4 ; phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en C_1-C_4 ; phénylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique en C_1-C_4.

Parmi les radicaux R_1 des formules (I) et (II) définies ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phényloxy ; 4-méthylphényloxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ; phénylthio ; 4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ; phénylacétamido ; diméthylamino ; diéthylamino ; éthyl-méthylamino ; (β-hydroxyéthyl)méthylamino.

Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux R_1 choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.

Parmi les radicaux R_2 et R_3 des formules (I) et (II), on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :
acyle ; acyloxy ; carbamoyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxycarbonyle ; cyano ; nitro ; alkylsulfinyle ; arylsulfinyle ; alkylsulfonyle ; arylsulfonyle ; sulfamoyle ; alkyle halogéné ; alkyle en C_1-C_4, hydrogène.

Parmi les radicaux R_2 et R_3 des formules (I) et (II) définies ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :
acyle (tel que acétyle, éthylcarbonyle, phénylcarbonyle) ; alcoxycarbonyle (tel que méthoxy- ou éthoxycarbonyle) ; nitro ; cyano ; arylsulfonyle (tel que phénylsulfonyle) ; carbamoyle (tel que carbamoyle, N-éthylcarbamoyle) ; alkyle halogéné (tel que trifluorométhyle) ; hydrogène ; alkyle en C_1-C_4 (tel que méthyle, éthyle).

Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux R_2 choisis dans le groupe constitué par : cyano ; hydrogène ; méthyle ; phényle et on préfère les radicaux R_3 choisis dans le groupe constitué par : alcoxycarbonyle tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle ; aryloxycarbonyle ; hydrogène ; méthyle ; cyano.

Parmi les radicaux R_4, R_6 et R_7 des formules (I) et (II), on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :
un radical alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié ; aryle tel que phényle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino ; cyano ; nitro ; acylamino ; arylamino ; alkylthio tel que méthylthio, éthylthio ; arylthio tel que phénylthio ; carbamoyle tel que carbamoyle, N-éthylcarbamoyle ; sulfonyle tel que méthylsulfonyle ; alcoxycarbonyle tel que méthoxycarbonyle, éthloxycarbonyle ; aryloxycarbonyle tel que phénoxycarbonyle ; acyle tel que acétyle, éthylcarbonyle ; hydrogène.

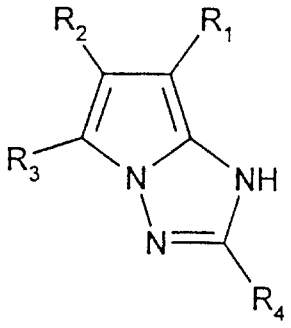
Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux R_4, R_6 et R_7 des formules (I) et (II), choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié (tel que méthyle, éthyle, isopropyle) ; aryle tel que phényle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino.

Parmi les radicaux R_5 des formules (I) et (II) définies ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :
acyle (tel que acétyle, benzoyle, éthylcarbonyle) ; alcoxycarbonyle (tel que méthoxy- ou éthoxycarbonyle, isopropoxycarbonyle) ; aryloxycarbonyle tel que phénoxycarbonyle ; nitro ; cyano ; arylsulfonyle (tel que phénylsulfonyle) ; alkyle halogéné (tel que trifluorométhyle) ; un hydrogène.

Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux R_5 choisis dans le groupe constitué par : cyano ; alcoxycarbonyle (tel que méthoxy- ou éthoxycarbonyle) ; aryloxycarbonyle tel que phénoxycarbonyle ; alkyle halogéné (tel que trifluorométhyle) ; un hydrogène.

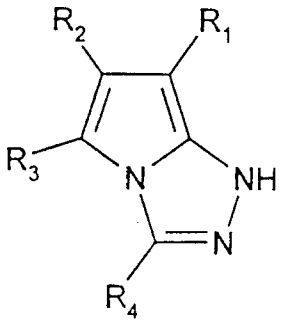
Parmi les composés préférentiels de l'invention répondant à la formule (I), on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

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



(Ia)

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



(Ib)

dans lesquelles R_1, R_2, R_3 et R_4 ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus ;

Comme exemples de composés de formule (Ia), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : cyano et cyano ; éthyloxycarbonyle et cyano ; trifluorométhyle et cyano ; phénylsulfonyle et cyano ; trifluorométhyle et éthyloxycarbonyle ; éthyloxycarbonyle et éthyloxycarbonyle ; méthyloxycarbonyle et méthyloxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle ;
- R_4 désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

Parmi les composés de formule (Ia) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 3,4-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 3,4-dicyano-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 3,4-dicyano-8-tertbuyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-chloro - 3,4-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (Ib), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent simultanément : cyano ou hydrogène ;
- R_4 désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

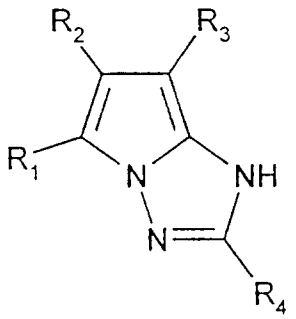
Parmi les composés de formule (Ib) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 5,6-dicyano-3-méthyl- pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-5,6-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

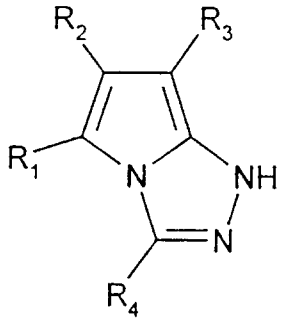
Parmi les composés préférentiels de l'invention répondant à la formule (II), on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

a) les pyrrolo-[1,2-b]-1,2,4-triazoles de formule :



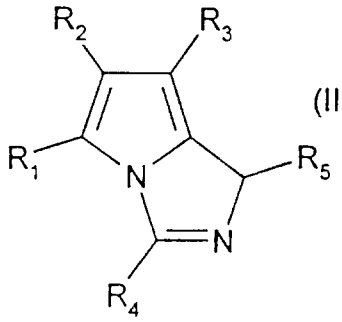
(IIa)

b) les pyrrolo-[2,1-c]-1,2,4-triazoles de formule :



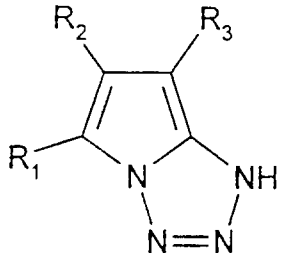
(IIb)

c) les pyrrolo-[1, 2-c]-imidazoles de formule :



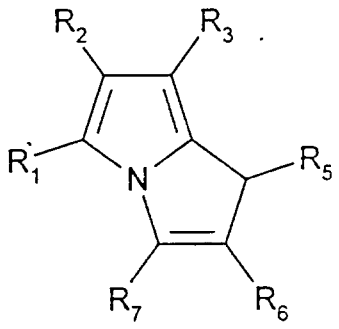
(IIc)

d) les pyrrolo-[1, 2-e]-tétrazoles de formule :



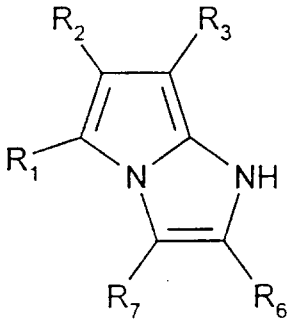
(IId)

e) les pyrrolo-[1, 2-a]-pyrroles de formule :



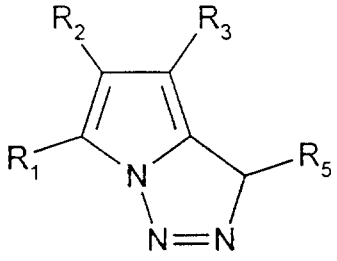
(IIe)

f) les pyrrolo-[1, 2-a]-imidazoles de formule :



(IIf)

g) les pyrrolo-[1, 2-c]-1,2,3-triazoles de formule :



(IIg)

dans lesquelles R_4, R_5, R_6 et R_7 ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus.

Comme exemples de composés de formule (IIa), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : méthoxycarbonyle et cyano ; éthyloxycarbonyle et cyano ; cyano et méthoxycarbonyle ou éthoxycarbonyle ; cyano et trifluorométhyle ; cyano et phénylsulfonyle; méthyloxycarbonyle et méthyloxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ; hydrogène et méthyle ; trifluorométhyle et cyano ou trifluorométhyle et méthyloxycarbonyle ; carboxy et cyano ; cyano et cyano ; éthyloxycarbonyle et éthyloxycarbonyle ; phényle et cyano ; méthyle et hydrogène ;
- R_4 désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

Parmi les composés de formule (IIa) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-4-carboxy-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4,5-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4, 8-diméthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4,5-di-(éthyloxycarbonyl)-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 3-chloro-5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-4-carboxy-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4,5-dicyano-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4,5-di-(éthyloxycarbonyl)-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 3-chloro-5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4-cyano-5-carboxy-8-(2-nitro-5-hydroxyphényl) pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (IIb), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;

- R_2 et R_3 désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyle ; méthoxycarbonyle et cyano ; méthoxycarbonyle et méthoxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle ; cyano et cyano ; éthyloxycarbonyle et éthyloxycarbonyle ; phényle et cyano ; ter-butyle et cyano ;
- R_4 désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

Parmi les composés de formule (IIb) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 6,7-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 5-chloro-6,7-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 6,7-di (éthyloxycarbonyl)-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-cyano-3-méthyl-6-phényl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-cyano-3-méthyl-6-tertbutyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (IIc), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne acétamido, chlore ou hydrogène ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : méthoxycarbonyle et cyano ; cyano et cyano ;
- R_4 désigne hydrogène ;
- R_5 désigne cyano.

Parmi les composés de formule (IIc) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 6,8-dicyano-5-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c] imidazole,
- le 4-chloro-6,8-dicyano-5-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c] imidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (IId), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyle ; cyano et cyano ; méthoxycarbonyle et cyano ; méthoxycarbonyle et méthoxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle.

Parmi les composés de formule (IId) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 6,7-dicyano pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
- le 6-cyano-7-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
- le 5-chloro-6,7-dicyano pyrrolo [1,2-e] tétrazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (IIe), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyle ;
- R_5 désigne trifluorométhyle ;
- R_6 désigne phényle ou méthyle ;
- R_7 désigne méthyle.

Comme exemples de composés de formule (IIf), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2, R_3, R_6 et R_7 désignent respectivement :

  méthoxycarbonyle / cyano /cyano / phényle ;

  cyano / méthoxycarbonyle / cyano / phényle ;

  cyano / méthoxycarbonyle / méthoxycarbonyle / phényle ;

  hydrogène / hydrogène / hydrogène / hydrogène ;

  hydrogène / hydrogène / méthyle / méthyle.

Parmi les composés de formule (IIf) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 2,3,7-tricyano-6méthyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-trifluorométhyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-tertbutyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 5-chloro-2,3,7-tricyano-6-tertbutyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 5-chloro-2,3,7-tricyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 7-cyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- le 7-cyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (IIg), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 désigne cyano ;
- R_3 désigne méthoxycarbonyle ; éthyloxycarbonyle ;
- R_5 désigne cyano.

Parmi les composés de formule (IIg) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 5,6,8-tricyano pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
- le 5,8-dicyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
- le 4-chloro-5,8-dicyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Les sels d'addition avec un acide des composés de l'invention peuvent être choisis notamment parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

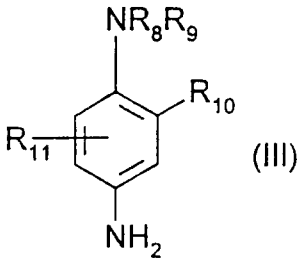
Les composés de la présente invention, leurs intermédiaires de synthèse et leurs procédés de préparation sont décrits dans les brevets et demandes de brevets US 5 256 526, EP-A-557 851, EP-A-578 248, EP-A-518 238, EP-A-456 226, EP-A-488 909, EP-A-488 248, et dans les publications suivantes :

- D.R. Liljegren Ber. 1964, 3436 ;
- E.J. Browne, J.C.S., 1962, 5149 ;
- P. Magnus, J.A.C.S., 1990, 112, 2465 ;
- P. Magnus, J.A.C.S., 1987, 109, 2711 ;
- Angew. Chem. 1960, 72, 956 ;
- et Rec. Trav. Chim. 1961, 80, 1075.

Le ou les composés de formule (I) ou (II) représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et plus particulièrement de 0,005 à 6 % en poids.

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

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



(III)

dans laquelle :

R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4) alkyle(C_1-C_4),

R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4,

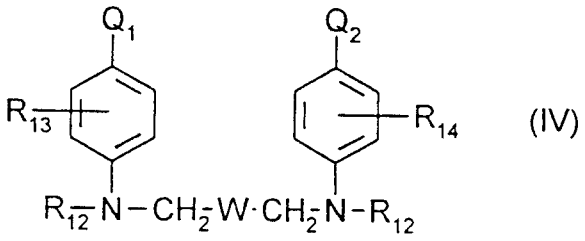
R_{10} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4,

R_{11} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.

Dans la formule (III) ci-dessus, et lorsque R_{10} est différent d'un atome d'hydrogène, alors R_8 et R_9 représentent de préférence un atome d'hydrogène et R_{10} est de préférence identique à R_{11}, et lorsque R_{10} représente un atome d'halogène, alors R_8, R_9 et R_{10} représentent de préférence un atome d'hydrogène.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylène-diamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, le 4-amino 1-(β-méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

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



(IV)

dans laquelle :

Q_1 et Q_2, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{15} dans lequel R_{15} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4,

R_{12} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou aminoalkyle en C_1-C_4 dont le reste amino peut être substitué,

R_{13} et R_{14}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4,

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

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

$-(CH_2)_m-N(CH_3)-(CH_2)_m-$;

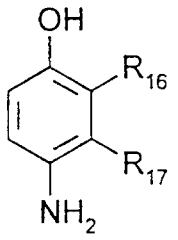
dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la

N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (IV), le N,N'-bis-(β-hydroxy-éthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

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



(V)

dans laquelle :

R_{16} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4,

R_{17} représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{16} ou R_{17} représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino

2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88- 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-amino-pyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole et le 1-(4'-chlorobenzyl)-4,5-diaminopyrazole et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier ou enrichir en reflets les nuances obtenues avec les bases d'oxydation.

Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

Les sels d'addition avec un acide de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention

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

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

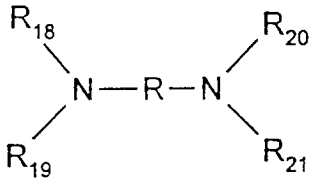
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

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

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et

triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



(VI)

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_{18}, R_{19}, R_{20} et R_{21}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4.

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

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

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute

autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

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

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

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

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

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut

citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

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

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

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

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

EXEMPLES

EXEMPLES 1 ET 2 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

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

Exemple	1	2
5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole (coupleur)	0,654	0,654
4-amino 1-(β-méthoxyéthyl)amino benzène (base d'oxydation)	0,498	-
4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole (base d'oxydation)	-	0,384
Support de teinture commun	n°1	n°1
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

NB : le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole a été préparé selon le procédé de préparation décrit dans la demande de brevet EP-A-518 238.

Support de teinture commun n°1 :

- Ethanol 20 g
- Ammoniaque à 20% de NH_3 10 g
- Métabisulfite de sodium 0,228 g
- Agent séquestrant q.s.

Au moment de l'emploi, chaque composition tinctoriale des exemples 1 et 2 ci-dessus a été mélangée avec un poids égal d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampooing standard et séchage, les mèches ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau 1 ci-dessous :

TABLEAU 1

Exemple	pH du mélange	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés
1	9,9	Vert bouteille	Vert bouteille
2	9,9	Jaune cuivré	Orangé cuivré

EXEMPLES 3 à 6 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

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

Exemple	3	4	5	6
5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole (coupleur)	0,654	0,654	-	-
5-cyano-4-phényl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole (coupleur)	-	-	0,666	-
7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole (coupleur)	-	-	-	0,813
4-amino 1-(β-méthoxyéthyl)amino benzène (base d'oxydation)	0,498	0,498	0,498	0,498
Support de teinture commun	n°2	n°2	n°2	n°2
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

NB : Le 5-cyano-4-phényl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole a été préparé selon le procédé décrit dans le brevet US 5 256 526, et le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole a été préparé selon le procédé décrit dans la demande de brevet EP-A-518 238.

Support de teinture commun n°2 :

- Ethanol 20,0 g
- Tampon K_2HPO_4 / KH_2PO_4 (1.5 M / 1 M) 10,0 g
- Métabisulfite de sodium 0,228 g
- Agent séquestrant q.s.

Au moment de l'emploi, chacune des compositions tinctoriales des exemples 3 et 6 ci-dessus a été mélangée avec un poids égal d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

Au moment de l'emploi, chacune des compositions tinctoriales des exemples 4 et 5 ci-dessus a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à 6.10^{-3} mole %.

Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampooing standard et séchage, les mèches ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau 2 ci-dessous :

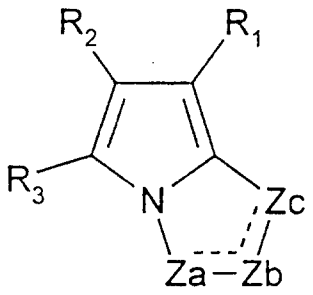
TABLEAU 2

Exemple	pH du mélange	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés
3	6,8	Gris vert-bleu	Gris vert-bleu
4	6,8	Gris bleu-violacé	Gris bleu-violacé
5	6,8	Bleu violacé	Bleu violacé
6	6,8	Gris bleu-vert	Gris bleu-vert

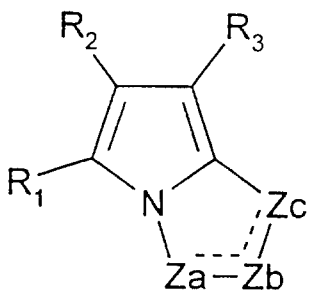
REVENDICATIONS

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

- à titre de coupleur, au moins un composé pyrrolo-azole ou l'un de ses sels d'addition avec un acide répondant à l'une des formules suivantes :



(I)



(II)

dans lesquelles :

R_1 représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical acétylamido ; un radical alcoxy ; un radical aryloxy ; un radical acyloxy ; un radical arylthio ; un radical alkylthio ;un radical hétéroarylthio ; un radical hétéroaryloxy ; un radical thiocyano ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyloxythio carbonylthio ; un radical benzène-sulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluoro-benzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un arylamido ; acétylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un

alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique ;

R_2 et R_3, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle en C_1-C_5, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou deux radicaux halogène, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acyle, acylamino ; un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un radical alkylthio en C_1-C_4 ; un radical arylthio ; un radical benzylthio, un radical acyle ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyle ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes halogène, nitro, sulfonyle, alcoxy en C_1-C_4, alkyle en C_1-C_4, trifluoroalkyle en C_1-C_3, amino, alkylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono ; un radical diarylphosphono ; un radical dialcoxyphospholyle ; un radical dialkylphosphinyle ; un radical diarylphosphinyle ; un radical alkylsulfinyle ; un radical arylsulfinyle ; un radical arylsulfonyle ; un radical alkylsulfonyle ; un radical sulfonyloxy ; un radical acylthio ; un radical sulfamoyle ; un radical thiocyanate ; un radical thiocarbonyle ;

Z_a, Z_b et Z_c, représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote ou un atome de carbone portant un radical R_4, R_5, R_6 ou R_7 ;

R_4, R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20}, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au

moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;

lorsque R_4, R_6 et R_7 désignent un radical alkyle, un radical aryle ou un l'hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R_4, R_6 et R_7 deviennent XR_4, XR_6 ou XR_7 avec X = O, NH, S) ;

R_4, R_6 et R_7 peuvent désigner aussi un atome d'halogène ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxycarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle ;

R_5 désigne hydrogène ; halogène ; un radical acyle ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyle ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono ; un radical diarylphosphono ; un radical dialcoxyphospholyle ; un radical dialkylphosphinyle ; un radical diarylphosphinyle ; un radical alkylsufinyle ; un radical arylsulfinyle ; un radical alkylsulfonyle ; un radical arylsulfonyle ; un radical sulfonyloxy ; un radical acylthio ; un radical sulfamoyle ; un radical thiocyanate ; un radical thiocarbonyle ; un radical aryloxy halogéné ; un radical alkylamino halogéné ; un alkylthio halogéné ; un aryle substitué ou non par des groupes électro-attracteurs; un hétérocycle ;

- et au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par : un atome d'hydrogène ; un alcoxy en C_1-C_4 ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en C_1-C_4 ; phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en C_1-C_4 ; phénylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique en C_1-C_4.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phényloxy ; 4-méthylphényloxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ; phénylthio ; 4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ; phénylacétamido ; diméthylamino ; diéthylamino ; éthyl-méthylamino ; (β-hydroxyéthyl)méthylamino.

4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 et R_3 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :
acyle ; acyloxy ; carbamoyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxycarbonyle ; cyano ; nitro ; alkylsulfinyle ; arylsulfinyle ; alkylsulfonyle ; arylsulfonyle ; sulfamoyle ; alkyle halogéné ; alkyle en C_1-C_4, hydrogène.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 et R_3 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :

acyle ; alcoxycarbonyle ; nitro ; cyano ; arylsulfonyle ; carbamoyle ; alkyle halogéné ; hydrogène ; alkyle en C_1-C_4 .

7. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par : cyano ; hydrogène ; méthyle ; phényle et que les radicaux R_3 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par : alcoxycarbonyle tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle ; aryloxycarbonyle ; hydrogène ; méthyle ; cyano.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les radicaux R_4, R_6 et R_7 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :

un radical alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié ; aryle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino ; cyano ; nitro ; acylamino ; arylamino ; alkylthio ; arylthio ; carbamoyle ; sulfonyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxycarbonyle ; acyle , hydrogène.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les radicaux R_4, R_6 et R_7 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :

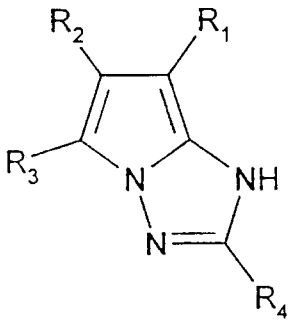
hydrogène ; alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié ; aryle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que les radicaux R_5 des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :
acyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxycarbonyle ; nitro ; cyano ; arylsulfonyle ; alkyle halogéné ; hydrogène.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les radicaux R_5 sont choisis dans le groupe constitué par : cyano ; alcoxycarbonyle ; aryloxycarbonyle ; alkyle halogéné ; un hydrogène.

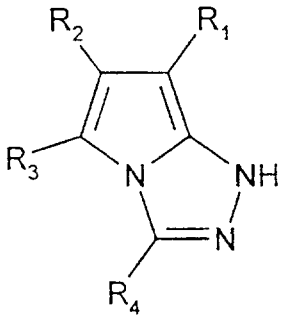
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

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



(Ia)

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



(Ib)

dans lesquelles R_1, R_2, R_3 et R_4 ont les mêmes significations que celles indiquées dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ia), sont ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : cyano et cyano ; éthoxycarbonyle et cyano ; trifluorométhyle et cyano ; phénylsulfonyle et cyano ; trifluorométhyle et éthyloxycarbonyle ; éthoxycarbonyle et éthoxycarbonyle ; méthoxycarbonyle et méthoxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle ;
- R_4 désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

14 Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ib), sont ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent simultanément : cyano ou hydrogène ;
- R_4 désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

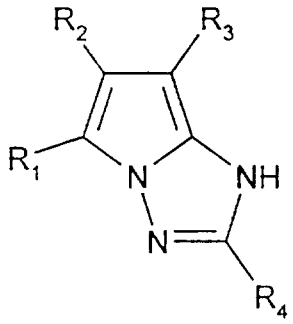
15. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi :

- le 3,4-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 3,4-dicyano-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 3,4-dicyano-8-tertbuyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-chloro - 3,4-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5,6-dicyano-3-méthyl- pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-5,6-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

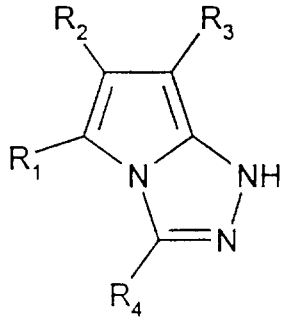
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (II) sont choisis dans le groupe constitué par :

a) les pyrrolo-[1,2-b]-1,2,4-triazoles de formule :



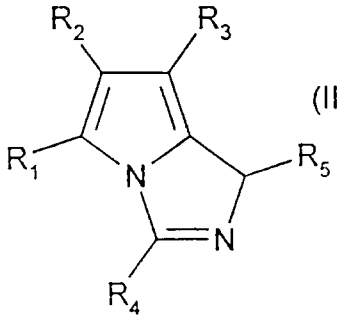
(IIa)

b) les pyrrolo-[2,1-c]-1,2,4-triazoles de formule :



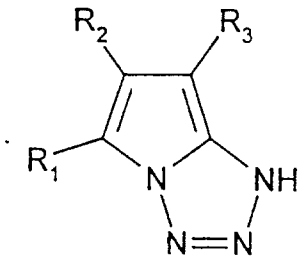
(IIb)

c) les pyrrolo-[1, 2-c]-imidazoles de formule :



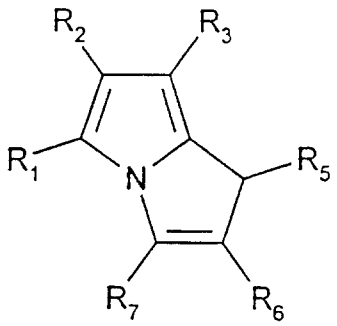
(IIc)

d) les pyrrolo-[1, 2-e]-tétrazoles de formule :



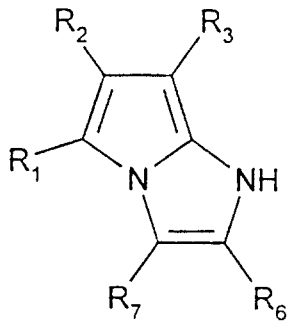
(IId)

e) les pyrrolo-[1, 2-a]-pyrroles de formule :



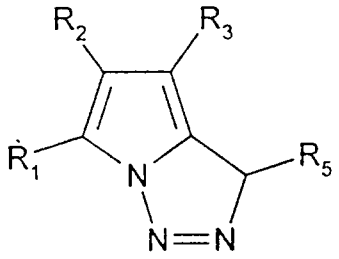
(IIe)

f) les pyrrolo-[1, 2-a]-imidazoles de formule :



(IIf)

g) les pyrrolo-[1, 2-c]-1,2,3-triazoles de formule :



(IIg)

dans lesquelles R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 et R_7 ont les mêmes significations que celles indiquées dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIa), sont ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : méthoxycarbonyle et cyano ; éthyloxycarbonyle et cyano ; cyano et méthoxycarbonyle ou éthoxycarbonyle ; cyano et trifluorométhyle ; cyano et phénylsulfonyle; méthyloxycarbonyle et méthyloxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ; hydrogène et méthyle ; trifluorométhyle et cyano ou trifluorométhyle et méthyloxycarbonyle ; carboxy et cyano ; cyano et cyano ; éthyloxycarbonyle et éthyloxycarbonyle ; phényle et cyano ; méthyle et hydrogène ;
- R_4 désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

18. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIb), sont ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyle ; méthoxycarbonyle et cyano ; méthoxycarbonyle et méthoxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle ; cyano et cyano ; éthyloxycarbonyle et éthyloxycarbonyle ; phényle et cyano ; ter-butyle et cyano ;

- R_4 désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

19. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIc), sont ceux pour lesquels :

- R_1 désigne acétamido, hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : méthoxycarbonyle et cyano ; cyano et cyano ;
- R_4 désigne hydrogène ;
- R_5 désigne cyano.

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

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyle ; cyano et cyano ; méthoxycarbonyle et cyano ; méthoxycarbonyle et méthoxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ; hydrogène et méthyle.

21. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIe), sont ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 et R_3 désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyle ;
- R_5 désigne trifluorométhyle ;
- R_6 désigne phényle ou méthyle ;
- R_7 désigne méthyle.

22. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIf), sont ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2, R_3, R_6 et R_7 désignent respectivement :

méthoxycarbonyle / cyano / cyano / phényle ;

cyano / méthoxycarbonyle / cyano / phényle ;

cyano / méthoxycarbonyle / méthoxycarbonyle/phényle ;

hydrogène / hydrogène / hydrogène / hydrogène ;

hydrogène / hydrogène / méthyle / méthyle.

23. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIg), sont ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_2 désigne cyano ;
- R_3 désigne méthoxycarbonyle ; éthyloxycarbonyle ;
- R_5 désigne cyano.

24. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (II) sont choisis parmi :

- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-4-carboxy-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4,5-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4, 8-diméthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4,5-di-(éthyloxycarbonyl)-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 3-chloro-5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-4-carboxy-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4,5-dicyano-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4,5-di-(éthyloxycarbonyl)-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 3-chloro-5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 4-cyano-5-carboxy-8-(2-nitro-5-hydroxyphényl) pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 6,7-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 5-chloro-6,7-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 6,7-di (éthyloxycarbonyl)-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-cyano-3-méthyl-6-phényl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-cyano-3-méthyl-6-tertbutyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,

- le 6,8-dicyano-5-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c] imidazole,
- le 4-chloro-6,8-dicyano-5-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c] imidazole,
- le 6,7-dicyano pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
- le 6-cyano-7-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
- le 5-chloro-6,7-dicyano pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
- le 2,3,7-tricyano-6méthyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-trifluorométhyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-tertbutyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 5-chloro-2,3,7-tricyano-6-tertbutyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 5-chloro-2,3,7-tricyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 7-cyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- le 7-cyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- le 5,6,8-tricyano pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
- le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- le 5,8-dicyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
- le 4-chloro-5,8-dicyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) ou (II), sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) ou (II) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) ou (II) représentent de 0,0005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) ou (II) et/ou un ou plusieurs colorants directs.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C_1-C_4, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

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

34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

35. Utilisation des composés de formule (I) ou (II) ou de leurs sels d'addition avec un acide tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 25, à titre de coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en association avec au moins une base d'oxydation.

36. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 34, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

37. Procédé selon la revendication 36, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

38. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 34 et un second compartiment renferme une composition oxydante.