

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 052 970

21 N° d'enregistrement national : 16 55865

51 Int Cl⁸ : A 61 K 8/49 (2017.01), A 61 Q 5/10

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.06.16.

30 Priorité :

71 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.12.17 Bulletin 17/52.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

72 Inventeur(s) : BONNAMY ARNAUD et TEBOUL
KAREN.

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

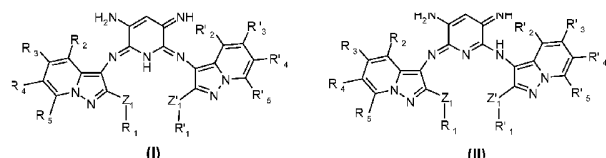
73 Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

Demande(s) d'extension :

74 Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.

54 PROCÉDE DE TRAITEMENT DES FIBRES KERATINIQUES METTANT EN OEUVRE UNE COMPOSITION ANHYDRE COMPRENANT UN COMPOSE DE TYPE AZOMETHINIQUE A DEUX MOTIFS PYRAZOLOPYRIDINES ET UNE COMPOSITION AQUEUSE.

57 La présente invention a pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques mettant en oeuvre une composition colorante anhydre comprenant au moins un composé de type azométhinique à deux motifs pyrazolopyridines de formule (I) ou (II) et une composition aqueuse.



L'invention concerne également un kit comprenant une composition anhydre colorante et une composition aqueuse.

FR 3 052 970 - A1



**PROCEDE DE TRAITEMENT DES FIBRES KERATINIQUES METTANT EN
ŒUVRE UNE COMPOSITION ANHYDRE COMPRENANT UN COMPOSE DE
TYPE AZOMETHINIQUE A DEUX MOTIFS PYRAZOLOPYRIDINES ET UNE
COMPOSITION AQUEUSE**

5 La présente invention a pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques mettant en œuvre une composition colorante anhydre comprenant au moins un composé de type azométhinique à deux motifs pyrazolopyridines et une composition aqueuse.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs. Ces composés sont des molécules colorées et
10 colorantes ayant une affinité pour les fibres. Il est connu par exemple d'utiliser des colorants directs du type nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des nitropyridines, des colorants du type azoïque, xanthénique, acridinique, azinique ou triarylméthane.

Habituellement, ces colorants sont appliqués sur les fibres, éventuellement en
15 présence d'un agent oxydant, si l'on souhaite obtenir un effet simultané d'éclaircissement des fibres. Une fois le temps de pose écoulé, les fibres sont rincées, éventuellement lavées et séchées.

Les colorations résultant de l'utilisation de colorants directs sont des colorations souvent chromatiques qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la
20 nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur relative mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration. Ces colorants directs sont en outre généralement sensibles à la lumière car la résistance du chromophore vis-à-vis des attaques photochimiques est faible, ce qui conduit à un
25 affadissement de la coloration des cheveux dans le temps. La sensibilité de ces colorants à la lumière dépend de leur répartition uniforme ou en agrégats dans et/ou sur la fibre kératinique.

Pour obtenir le même résultat, il est également possible d'utiliser la forme réduite non colorée de ces colorants et de l'appliquer sur les fibres kératiniques en présence
30 d'oxydant pour générer la forme oxydée colorée et colorante. La coloration obtenue peut alors être effacée puis reformée rapidement en passant d'une forme à l'autre.

Ainsi, il est connu de la demande de brevet français No. 2 917 737 d'utiliser des composés de type azométhinique à motif pyrazolinone et leurs formes réduites pour
35 obtenir une coloration des fibres kératiniques qui peut s'effacer puis se reformer facilement.

Le problème de certains de ces colorants concerne leur stabilité notamment en présence d'eau. Lorsque ces colorants s'hydrolysent, ils peuvent conduire à des colorations différentes sur les fibres kératiniques de celles obtenues avec les formes non hydrolysées. Les couleurs peuvent devenir alors ternes, irisées, non naturelles et

inesthétiques. Dans certains cas même le gris se transforme en une couleur telle que gris à rose violet. A cela s'ajoute un problème de conditionnement et de stockage de ces colorants s'ils se trouvent sous forme de poudre. En effet, il est alors préférable qu'ils soient en milieu inerte ce qui représente une contrainte supplémentaire.

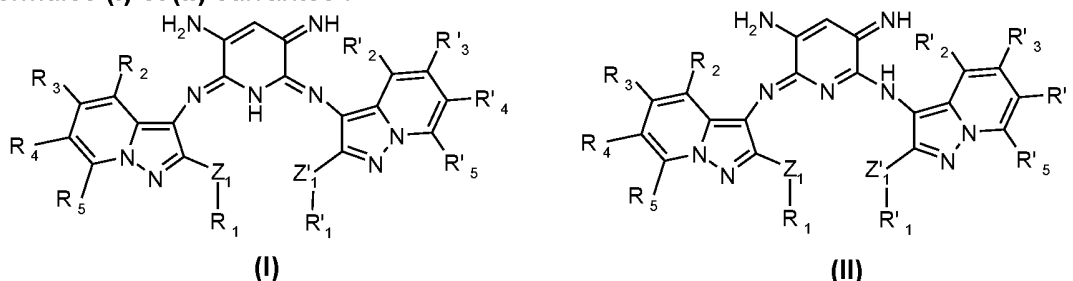
5 Le but de la présente invention est de fournir de nouveaux système de coloration à partir de colorants directs permettant de colorer les fibres kératiniques de manière réversible, progressive tout en conduisant à de bonnes propriétés tinctoriales et notamment dont la couleur ne vire pas dans le temps, et en présence d'eau. En particulier, le résultat tinctorial n'évolue pas quelle que soit la durée de stockage des
10 compositions mises en œuvre dans le procédé selon l'invention.

En particulier, l'un des buts de la présente invention est de fournir des colorants directs qui permettent d'obtenir une coloration aux nuances variées, puissante, chromatique, esthétique, peu sélective et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que les shampooings, la lumière, la sueur et dont la
15 couleur ne change pas dans un milieu aqueux.

La demanderesse a ainsi découvert de manière surprenante que le procédé de l'invention permet de résoudre ce(s) problème(s) technique(s).

Le procédé de l'invention est un procédé de traitement des fibres kératiniques, notamment les fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, qui consiste à
20 mélanger simultanément au moins deux compositions (1) et (2) dans lesquelles :

➤ la composition (1) est anhydre et comprend un ou plusieurs colorants choisi(s) parmi les colorants de type azométhinique comprenant deux motifs pyrazolopyridines de formules (I) et (II) suivantes :



25 formules (I) et (II) dans lesquelles :

- Z_1 représente un atome d'oxygène ou un groupement $-N(R_6)-$;
- Z'_1 représente un atome d'oxygène ou un groupement $-N(R'_6)-$;
lorsque Z_1 représente $-N(R_6)-$ et/ou Z'_1 représente $-N(R'_6)-$ alors R_1 et R_6 et/ou R'_1 et R'_6 respectivement, peuvent former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle saturé, insaturé, ou aromatique, éventuellement cationique, de 5 à 8 chaînons, éventuellement substitué ;
- R_1 , R'_1 , R_6 , et R'_6 représentent chacun indépendamment :
30 - un atome d'hydrogène,

- un radical alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes non adjacents, de préférence oxygène, et/ou éventuellement substitué de préférence par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxyle, ii) (hétéro)cycle saturé, insaturé ou aromatique, cationique ou non, de 5 à 8 chaînons, éventuellement substitué, iii) -N(R')R'', iv) -N⁺R'R''R''' avec R', R'', et R''' représentant chacun indépendamment un groupe alkyle en C₁-C₆ ;
- un radical (hétéro)cycle saturé, insaturé ou aromatique, cationique ou non, de 5 à 8 chaînons, éventuellement substitué ;
particulièrement R₁ et R'₁, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (poly)hydroxy(alkyle en C₁-C₆) de préférence hydroxy(alkyle en C₁-C₆) et Z₁ et Z'₁ représentent un atome d'oxygène ;
- R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ et R'₅ représentent chacun indépendamment :
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué,
 - un groupement choisi parmi -NH₂, -N(H)R₁₀, -N(R₁₁)R₁₂, OH, -OR₉, avec R₉ et R₁₀ représentant un alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, R₁₁ et R₁₂ identiques ou différents représentant un alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, R₁₁ et R₁₂ pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique, de 5 à 8 chaînons renfermant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes ou groupements choisis parmi N, O, S, S(O)₂, C(O), l'hétérocycle étant éventuellement substitué, et/ou
 - R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ et R'₅ forment deux à deux avec des radicaux adjacents un (hétéro)cycle saturé ou insaturé, éventuellement substitué ; étant entendu que lorsque le composé de formule (I) ou (II) est chargé positivement, alors il comporte autant de contre-ion(s) anionique(s) que de charge cationique(s) pour arriver à l'électroneutralité de la molécule ; et
- la composition (2) est aqueuse, et comprend un ou plusieurs ingrédients choisis parmi :
 - i) les solvants hydrotropes ;
 - ii) les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ;
 - iii) les polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques, associatif ou non, substantif ou non, ou leur mélanges ;
 étant entendu que la composition (2) ne comprend pas de colorant (I) ou (II).

Dans ces conditions, les composés de formule (I) ou (II) tels que définis précédemment sont mis en œuvre dans la composition (1) et sont de préférence solubles de 0,0000001% en poids à 1% en poids dans le mélange final.

En outre le mélange des compositions (1) et (2) est facile, rapide et optimal. Les nuances obtenues sur les fibres kératiniques sont optimales et stables, c'est-à-dire que

même après un temps de stockage de 2 mois à 45° C des deux compositions (1) et (2), le résultat tinctorial n'évolue pas. De plus le procédé de l'invention permet d'obtenir une coloration progressive (par exemple de 1 à 5 applications) et régulière sans virage au fur et à mesure des applications. Le procédé de traitement de l'invention permet d'obtenir
5 des colorations progressives qui deviennent de plus en plus foncées ou intense avec le temps.

Par ailleurs le procédé de traitement des fibres kératiniques selon l'invention est utilisé pour colorer les fibres kératiniques avec des nuances variées, de façon puissante, chromatique, esthétique, peu sélective, qui peut s'effacer facilement et/ou que l'on peut
10 recolorer facilement après effacement. En outre, les colorations obtenues à partir des colorants (I) ou (II) résistent bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que les shampooings, la lumière, la sueur et les déformations permanentes.

Plus particulièrement, le procédé de l'invention permet d'accéder à des colorations intenses, chromatiques, à différents pH, mieux à pH neutre et basique, et encore plus
15 préférentiellement à pH neutre. Ce procédé permet même en milieu aqueux d'obtenir des colorations satisfaisantes sans observer de virage de couleur en des couleurs inesthétiques.

La présente invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou kit pour la mise en œuvre du procédé conforme à l'invention comprenant dans un
20 compartiment au moins une composition (1) telle que définie précédemment et dans un autre compartiment au moins une composition aqueuse (2) telle que définie précédemment.

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

25 Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».

L'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

30 Dans le cadre de l'invention, sauf indication contraire, on entend par radical alkyle, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés.

Les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi éventuellement substitués.

35 Les radicaux alkyles sont des radicaux hydrocarbonés, saturés, linéaires ou ramifiés, généralement en C₁-C₁₀, particulièrement en C₁-C₁₀, de préférence les radicaux alkyles en C₁-C₆, tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.

40 Les radicaux alcényles sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, en C₂-C₁₀, insaturés, comprenant au moins une double liaison; particulièrement les radicaux alcényles en C₂-C₆, tels qu'éthylène, propylène, butylène, pentylène, 2-méthylpropylène et décylène.

Les radicaux alcynyles sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, en C_2-C_{10} , insaturés, comprenant au moins une triple liaison; particulièrement les radicaux alcynyles en C_2-C_6 .

5 Les radicaux alcoxy sont des radicaux alkyle-oxy avec alkyle tel que défini précédemment, de préférence en C_1-C_{10} , tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Les radicaux alcoxy-alkyles sont de préférence les radicaux (alcoxy en C_1-C_{20})-(alkyle en C_1-C_{20}), tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle et éthoxyéthyle.

10 Par « interrompu », on entend au sens de la présente invention que le groupe alkyle est interrompu sur la chaîne carbonée dudit alkyle par un ou plusieurs hétéroatomes. On peut citer par exemple $-Ak-O-Ak''$, $-Ak-N(R)-Ak''$, $-Ak-O-Ak'-N(R)-Ak''$, $-Ak-N(R)-Ak'-N(R)-Ak''$, ou $-Ak-O-Ak'-O-Ak''$, avec Ak et Ak' représentant des groupes alkylènes en C_1-C_4 et Ak'' un groupe alkyle en C_1-C_4 .

15 Les halogènes sont de préférence choisis parmi les atomes de fluor, de chlore, de brome et d'iode.

Les radicaux « alkylcarbonyles » sont des radicaux alkyl-carbonyle avec alkyle tel que défini précédemment, de préférence en C_1-C_{10} , tels que acétyle ou propionyle.

20 Les radicaux « alcoxycarbonyles » sont des radicaux $-O-C(O)$ -alkyle avec alkyle tel que défini précédemment, comme par exemple acétate, propionate, citrate, tartrate, gluconate et lactate.

Les radicaux « alkyles », « alcényles », « cycliques », « cycloalkyles », lorsqu'ils sont substitués, sont substitués par au moins un substituant porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi 1) un atome d'halogène, un groupement choisi parmi 2) hydroxyle ; 3) oxo ; 4) alcoxy en C_1-C_2 ; 5) alcoxycarbonyle en C_1-C_{10} ; 6) alkylcarbonyle en C_1-C_{10} ; 7) 25 (poly)-hydroxyalkyle en C_2-C_4 ; 8) (poly)-hydroxyalcoxy en C_2-C_4 ; 9) amino ; 10) ammonium quaternaire $-N^+R'R''R'''$, M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C_1-C_4 ; et M⁻ représente un contre-ion anionique, en particulier un halogénure ; 11) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ; 12) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, 30 préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 , préférentiellement méthyle ; 13) amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C_1-C_6 éventuellement porteurs d'au moins i) un groupement hydroxy, ii) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_3 , lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un 35 hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote, iii) ammonium quaternaire $-N^+R'R''R'''$, M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C_1-C_4 , et M⁻ représente un contre-ion anionique, en particulier un halogénure, iv) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons, 40 éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué

par un radical alkyle en C₁-C₄, préférentiellement méthyle ; 14) acylamino (-NR-C(O)R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ; 15) carbamoyle ((R)₂N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; 16) alkylsulfonylamino (R'S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ; 17) aminosulfonyle ((R)₂N-S(O)₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; 18) carboxy sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ; 19) cyano ; 20) nitro ; 21) nitroso ; 22) phénoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, 23) phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ; 24) phényloxy-carbonyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ; et 25) un groupement phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

Les radicaux « aryles », « hétérocycliques », « hétéroaryles » ou la partie aryle, hétéroaryle ou hétérocyclique des radicaux lorsqu'ils sont substitués, sont substitués par au moins un substituant porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi : 1) halogène ; 2) alkyle en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxyle, ii) alcoxy en C₁-C₂, iii) (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₄, iv) acylamino, v) amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy ou, les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ; 3) hydroxyle ; 4) alcoxy en C₁-C₂ ; 5) alcoxy-carbonyle en C₁-C₁₀ ; 6) alkylcarbonyloxy en C₁-C₁₀, 7) (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ; 8) amino ; 9) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ; 10) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical alkyle en C₁-C₄, préférentiellement méthyle ; 11) amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins i) hydroxy, ii) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote, iii) ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C₁-C₄; et M⁻ représente un contre-ion anionique, en

- particulier un halogénure, iv) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical alkyle en C₁-C₄, préférentiellement méthyle ; 12) ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', M- pour lequel R', R'', R''' et M- sont tels que définis précédemment ; 13) acylamino (-N(R)-C(O)-R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ; 14) carbamoyle ((R)₂N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; 15) alkylsulfonylamino (R'S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ; 16) aminosulfonyle ((R)₂N-S(O)₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; 17) carboxy sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ; 18) cyano ; 19) nitro ; 20) nitroso ; 21) polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ; 22) carboxy ; 23) phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ; 24) phényloxycarbonyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ; 25) phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou alcoxy ; et 26) phénoxy.

- Par radical « amino éventuellement substitué », on entend un groupe amino qui peut porter un ou deux 1) radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins : i) un groupement hydroxy, ii) un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃, lesdits radicaux alkyle ou alors les deux radicaux alkyle forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ; 2) -C(O)(alkyl), le groupement alkyle pouvant éventuellement être substitué ; 3) -C(O)O(alkyl), le groupement alkyle pouvant éventuellement être substitué ; 4) -C(O)NH(alkyl), le groupement alkyle pouvant éventuellement être substitué ; 5) -SO₂(alkyl), le groupement alkyle pouvant éventuellement être substitué.

- Les radicaux « cycliques » sont des radicaux mono ou polycycliques, condensés ou non, saturés ou insaturés, aromatiques ou non, comprenant de 4 à 30 chaînons carbonés, préférentiellement de 5 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes ou groupes tels que définis précédemment, notamment un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, carboxy, hydroxy, amine ou oxo.

Les radicaux « aryles » sont des radicaux carbonés mono ou polycycliques, condensés ou non, comprenant préférentiellement de 6 à 20 atomes de carbone et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement choisis parmi les radicaux phényle,

biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, et tétrahydronaphthyle ; plus préférentiellement les radicaux aryles de l'invention sont des radicaux phényles.

Les radicaux « hétérocycliques » sont des radicaux mono ou polycycliques, condensés ou non, saturés ou insaturés, aromatiques ou non, éventuellement cationiques, comprenant de 4 à 30 chainons, préférentiellement de 5 à 15 chainons, dans au moins un cycle au moins un chainon est un hétéroatome, en particulier choisis parmi O, N et S, de préférence comprenant de 1 à 6 hétéroatomes en particulier O ou N, éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes ou groupes tels que définis précédemment, notamment un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, carboxy, hydroxy, amine ou oxo.

Lorsque l'hétérocycle est cationique, alors ce dernier est porteur d'une charge cationique à l'intérieur du cycle (endocyclique) ou à l'extérieur du cycle (exocyclique) i.e. l'hétérocycle est substitué par un groupe cationique.

Les radicaux « hétéroaryles » sont des radicaux mono ou polycycliques, condensés ou non, comprenant préférentiellement de 5 à 22 chainons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement les radicaux hétéroaryles sont choisis parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tétrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyltriazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrilyle, triazolyle, xanthyle et leurs sels d'ammonium.

Parmi les radicaux hétérocycliques utilisables dans l'invention, on peut particulièrement citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, pipérazinyle, pipéridinyle, morpholinyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle. De préférence, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés hétéroaryles tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle, isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes hydroxy non adjacents.

Les radicaux « hétérocycloalkyle » sont des radicaux hétérocycliques tels que définis précédemment, saturés, tels que tétrahydrofuranyle, tétrahydropyranyle, pipérazinyle, pipéridinyle, morpholinyle.

Les radicaux cycloalkyle sont des radicaux cycliques tels que définis précédemment, de préférence monocyclique en C₄-C₈, saturés, tel que cyclobutyle, cyclopentyle, ou cyclohexyle. Les radicaux cycloalkyles peuvent être substitués, en particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxy, amine et cétone.

L'hétérocycle ou les hétérocycles azoté(s) formé(s) par R_1 et R_6 , et/ou R'_1 et R'_6 peu(ven)t contenir un ou plusieurs autres hétéroatomes notamment un hétéroatome choisi parmi N, O et S, un ou plusieurs groupements tels que $-S(O)-$, $-S(O)_2-$ et $-C(O)-$, et leurs combinaisons, et plus particulièrement O, N. Il peut de plus être substitué ou non, notamment comme décrit ci-dessus.

Par « contre-ion anionique », on entend un anion ou un groupement anionique issu de sel d'acide organique ou minéral contrebalançant la charge cationique du colorant ; plus particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les C_1 - C_6 alkylsulfonates : $Alk-S(O)_2O^-$ tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : $Ar-S(O)_2O^-$ tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : $Alk-O-S(O)O^-$ tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates : $Ar-O-S(O)O^-$ tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alkoxyulfates : $Alk-O-S(O)_2O^-$ tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxy sulfate ; xii) les aryloxyulfates : $Ar-O-S(O)_2O^-$, xiii) les phosphates $O=P(OH)_2O^-$, $O=P(O^-)_2-OH$, $O=P(O^-)_3$, $HO-[P(O)(O^-)]_w-P(O)(O^-)_2$ avec w étant un entier ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate, xvii) le le disulfate disulfate $(O=)_2S(O^-)_2$ ou SO_4^{2-} et le monosulfate HSO_4^- .

Le contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, assure l'électroneutralité de la molécule ainsi il est entendu que lorsque l'anion comprend plusieurs charges anioniques alors le même anion peut servir à l'électroneutralité de plusieurs groupes cationiques dans la même molécule ou alors peut servir à l'électroneutralité de plusieurs molécules ; par exemple un colorant de formule (I) ou (II) qui contient deux chromophores cationiques peut contenir soit deux contres ions anioniques « monochargés » ou soit contient un contre ion anionique « bichargé » tel que $(O=)_2S(O^-)_2$ ou $O=P(O^-)_2-OH$.

Dans les formules (I) et (II) ci-dessus, lorsque R_1 , R'_1 , R_6 et/ou R'_6 représente(nt) un radical alkyle substitué, alors les substituants sont notamment choisis parmi les atomes d'halogène, les radicaux- OH, $-OR_9$, $-NH_2$, $-N(H)R_{10}$, $-N(R_{11})R_{12}$, les radicaux cycliques saturés ou insaturés contenant éventuellement un hétéroatome choisi parmi N, S, O, le cycle pouvant être lui-même substitué, dans lesquels R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié saturé en C_1 - C_6 , de préférence en C_1 - C_4 , tel que méthyle ou éthyle. De préférence, on peut citer les radicaux $-OH$, $-OR_9$, $-NH_2$, $-N(H)R_{10}$, $-N(R_{11})R_{12}$, et les radicaux cycliques de type imidazole, pipérazine, pyrrolidine, pyridine, pipéridine, morpholine et pyrimidine.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés de formule (I) ou (II) ci-dessus sont tels que Z_1 et Z'_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, un radical $-N(R_6)-$ et un radical $-N(R'_6)-$ formant avec R_1 et R'_1 respectivement, un hétérocycle, cationique ou non, tel que pipérazinyle, pipérazinium,

imidazolyle, pyrrolidinyle, pyridinyle, morpholinyle, morpholinium, pipéridinyle, pipéridinium, préférentiellement pipérazinyle, pipérazinium éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupe alkyle en C₁-C₄ tel que méthyle.

Les radicaux R₆ et R'₆ peuvent être choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical
 5 alkyle en C₁-C₆ ou un radical alkyle en C₁-C₆ substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyles. Selon ce mode de réalisation, Z₁ et Z'₁ représentent de préférence un atome d'oxygène ou un radical NH.

Selon l'invention, les radicaux R₁ et R'₁ peuvent être choisis parmi les groupes
 10 suivants i) alkyle en C₁-C₆ ; ii) alkyle en C₁-C₁₀ substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyles ; iii) alkyle en C₁-C₆ substitué par un ou plusieurs groupes amino ou (di)alkyl(C₁-C₄)amino tels que diméthylamino ; iv) alkyle en C₁-C₆ substitué par un hétérocycle azoté, par exemple, pipérazinyle, imidazolyle, pyrrolidinyle, morpholinyle, pipéridinyle ; v) $-(\text{CH}_2)_m\text{-O}]_p\text{-L-Y}$ avec p = 1,2,3, de préférence 1 ou 2, m = 1,2,3, de préférence 2, L désignant un groupe hydrocarboné divalent en C₁-C₆, saturé, linéaire ou
 15 ramifié, et Y désignant un groupe hydroxyle ou un atome d'hydrogène.

De préférence, les radicaux R₁ et R'₁ représentent un groupe alkyle en C₁-C₆ tel qu'un radical méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyl ou tertiobutyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ substitué par un groupe hydroxyle tel qu'un radical hydroxyéthyle ou hydroxypropyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ substitué par un dialkyl(C₁-C₄)amino tel qu'un radical
 20 diméthylaminoéthyle ou diméthylaminopropyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ substitué par un hétérocycle azoté choisi parmi imidazolyle, pyrrolidinyle, pipéridinyle, morpholinyle et piperazinyle, ces hétérocycles pouvant être substitués ou non ; ou un radical $-(\text{CH}_2)_m\text{-O}]_p\text{-L-Y}$ avec m = 2, p = 1 ou 2, L désignant un radical éthylène ou isopropylène, et Y désignant un radical hydroxyle ou un atome d'hydrogène.

Selon le mode de réalisation particulier dans lequel Z₁ et Z'₁ désignent respectivement un radical -NR₆ et -NR'₆ avec R₁ et R₆ et R'₁ et R'₆ formant ensemble un hétérocycle avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, l'hétérocycle est choisi
 25 préférentiellement parmi imidazolyle, pipérazino, pyrrolidino, piperidino, morpholino, ces hétérocycles pouvant être substitués ou non, en particulier par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₄ ou hydroxyles.
 30

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés de formules (I) et (II) sont tels que R₂, R'₂, R₃, R'₃, R₄, R'₄, R₅ et R'₅ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, tertiobutyle, ou R₄ et R₅ et R'₄ et R'₅ forment ensemble un cycle de 5 à
 35 8 chaînons. De préférence, R₂, R'₂, R₃, R'₃, R₄, R'₄, R₅ et R'₅ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, tertiobutyle.

Dans le cadre de l'invention, on entend par dérivé de formule (I) et/ou (II) toutes formes mésomères, tautomères ou isomères optiques ou géométriques, ou leucos.

Par sels d'addition, on entend les sels d'acides organiques ou minéraux physiologiquement acceptables des composés de formule (I) et/ou (II).

Les composés de formule (I) et/ou (II), peuvent être éventuellement salifiés par des acides minéraux forts tels que par exemple HCl, HBr, HI, H₂SO₄, H₃PO₄, ou des acides organiques tels que, par exemple, l'acide acétique, lactique, tartrique, citrique ou succinique, benzènesulfonique, para-toluènesulfonique, formique, méthanesulfonique.

Par ailleurs, les sels d'addition utilisables dans le cadre de l'invention sont également choisis parmi les sels d'addition avec une base cosmétiquement acceptable tels que les agents alcalinisants tels que définis ci-après comme les hydroxydes de métal alcalin comme la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alkanolamines.

Les composés de formule (I) ou (II) peuvent aussi se trouver sous forme de solvates, par exemple, un hydrate ou un solvate d'alcool linéaire ou ramifié tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

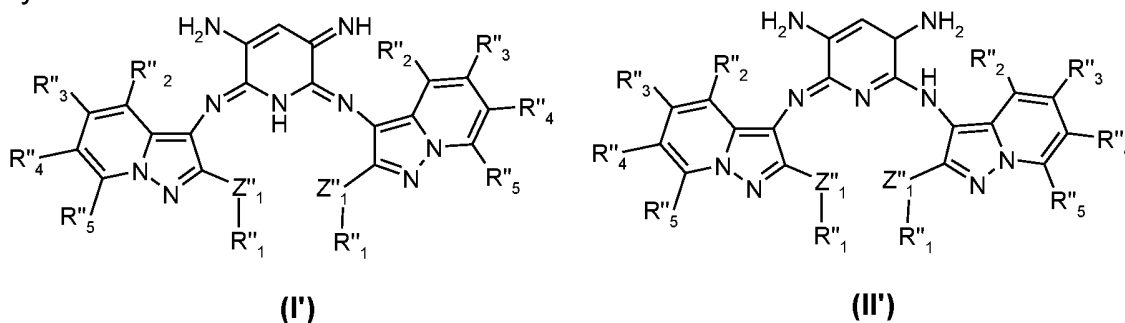
La présente invention permet en particulier d'obtenir rapidement des colorations chromatiques et résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, notamment aux shampooings et à la lumière, pouvant être effacées puis reformées tout aussi rapidement.

Les composés de formule (I) et/ou (II) sont des espèces colorées et colorantes.

Les composés de formule (I) et (II) sont de préférence symétriques, *i.e.* R₁ représente le même radical que R'₁, il en est de même pour R₂ et R'₂, R₃ et R'₃, R₄ et R'₄, R₅ et R'₅, R₆ et R'₆, Z₁ et Z'₁.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention les composés de formule (I) et (II) sont non cationiques.

Selon un mode de réalisation particulier, les colorants azométhiniques à deux motifs pyrazolopyridines sont choisis parmi les composés symétriques de formules (I') ou (II') suivantes ainsi que leurs formes leucos, isomères optiques, isomères géométriques, tautomères, leurs sels d'addition avec un acide ou une base et leurs solvates tels que les hydrates :



30 formule (I') et (II') dans lesquelles :

- Z''₁ est choisi par un atome oxygène ou un groupe -N(R''₆)-, lorsque Z''₁ représente -N(R''₆)- alors R''₁ et R''₆ peuvent former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique de 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué ;

- R''₁ représente un radical alkyle en C₁-C₆, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène non adjacents, et/ou éventuellement substitué par :
 - un radical hydroxyle,
 - un radical dialkyl(C₁-C₄)amino,
- 5 - un hétérocycle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₄ et/ou hydroxy et choisi parmi pyrrolidine, pipéridine, morpholine, pipérazine et imidazole ;
- R''₆ représente :
 - un atome d'hydrogène,
- 10 - un radical alkyle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué par un radical hydroxy ;
- R''₂, R''₃, R''₄, R''₅ représentent chacun indépendamment :
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C₁-C₄.

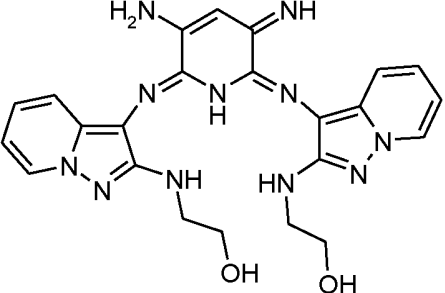
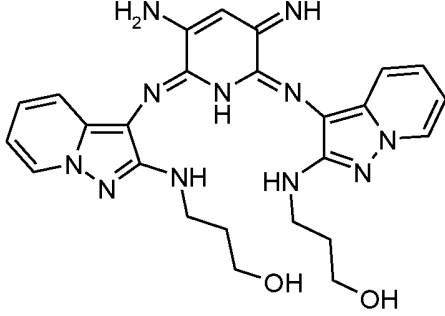
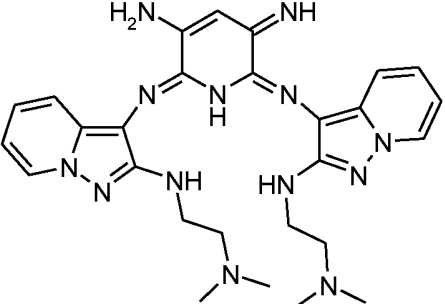
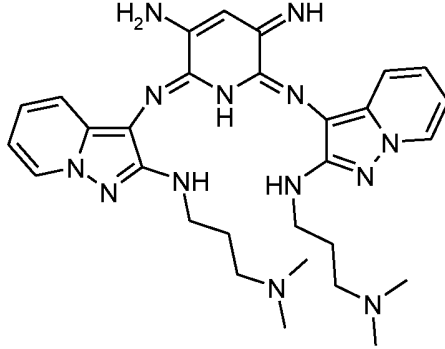
Selon un mode de réalisation particulier, le ou les composés de formule (I') ou (II') sont tels que, lorsque Z''₁ représente un atome d'oxygène, R''₁ désigne un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical di(alkyl en C₁-C₄)amino(alkyle en C₁-C₆) ; un radical $-(\text{CH}_2)_{m'}-\text{O}]_p-\text{L}'-\text{Y}'$ avec p' = 1,2,3, de préférence 1 ou 2, m' = 2 ou 3, L' désignant un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₆, saturé et linéaire, et Y' désignant un radical hydroxyle ou un atome d'hydrogène ; un radical alkyle substitué par un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle, morpholinyle, pipérazinyle et imidazolyle, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₄ tels que méthyle, ou hydroxyle. Mieux, R''₁ désigne un radical alkyle saturé en C₁-C₆, linéaire ou ramifié, tel qu'un radical méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle ou tert-butyle ; un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆ tel qu'un radical hydroxyéthyle ou hydroxypropyle ; un radical diméthylaminoéthyle ou diméthylaminopropyle ; un radical $-(\text{CH}_2)_{2-p}-\text{O}]_p-\text{L}'-\text{Y}'$ avec p' = 1 ou 2, L' désignant un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₆ saturé et linéaire, et Y' désignant un radical hydroxyle ou un atome d'hydrogène tel que $-\text{L}'-\text{Y}'$ désigne un radical isopropyle ou éthyle ; ou un radical éthyle ou propyle substitué par un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle, morpholinyle, pipérazinyle et imidazolyle, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₄ tels que méthyle, ou hydroxyle.

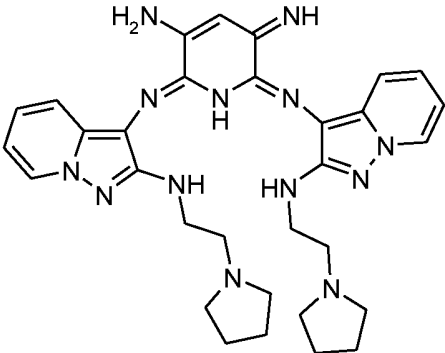
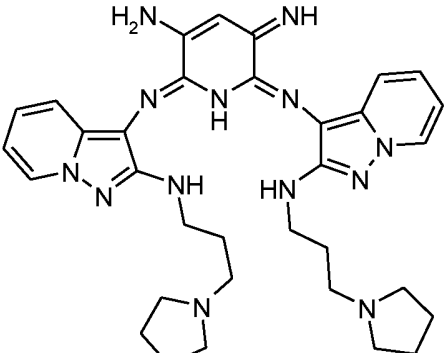
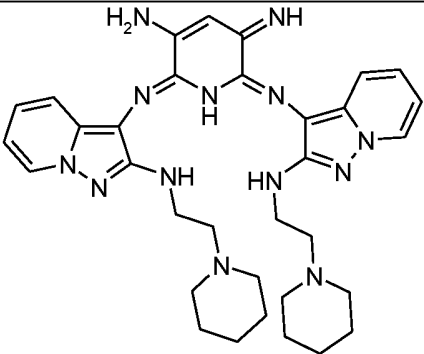
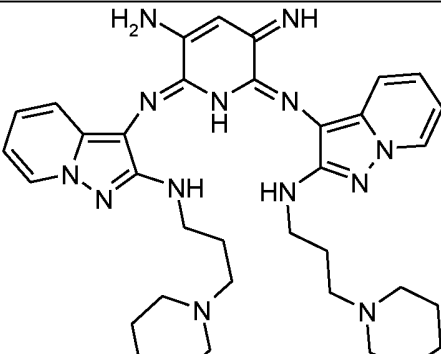
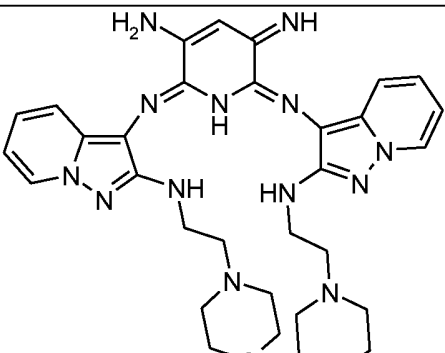
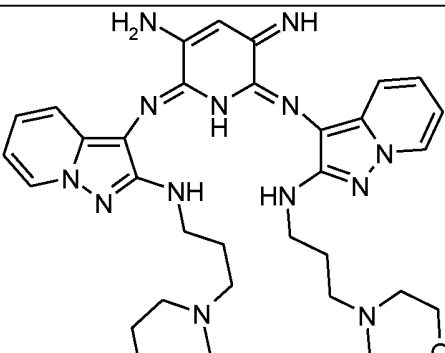
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés de formule (I') ou (II') sont tels que, lorsque Z''₁ représente NH, R''₁ désigne un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical di(alkyl en C₁-C₄)amino(alkyle en C₁-C₆), un radical alkyle substitué par un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle, morpholinyle, pipérazinyle et imidazolyle, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₄ tels que méthyle, ou hydroxyle.

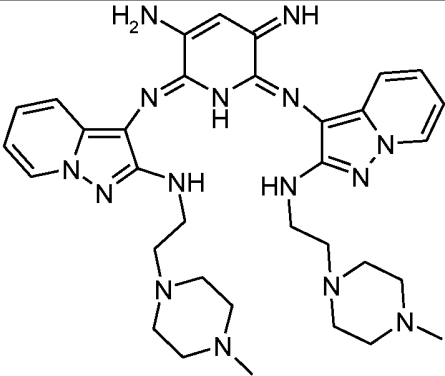
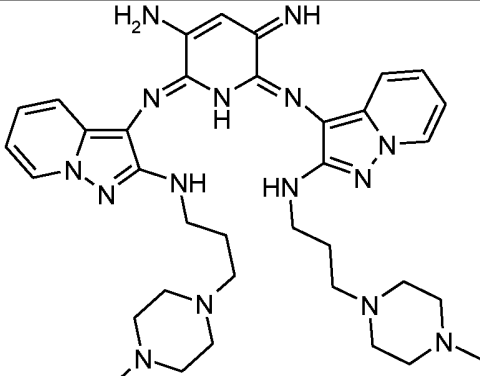
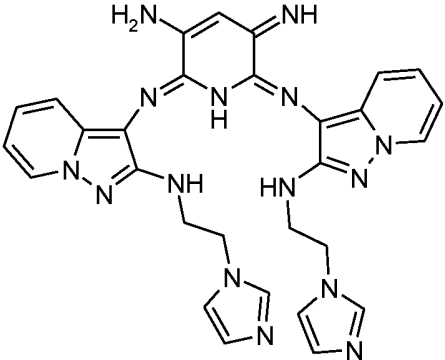
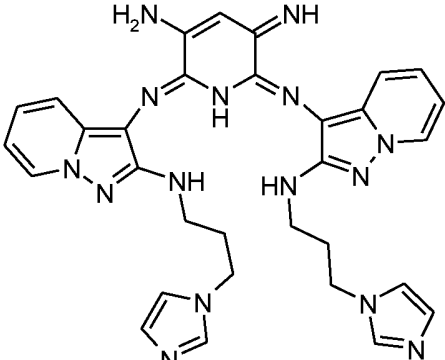
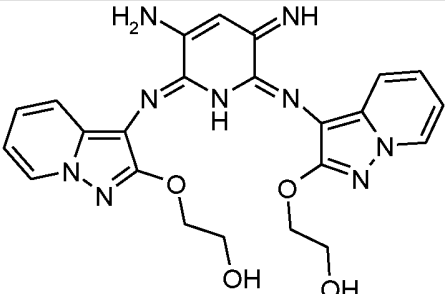
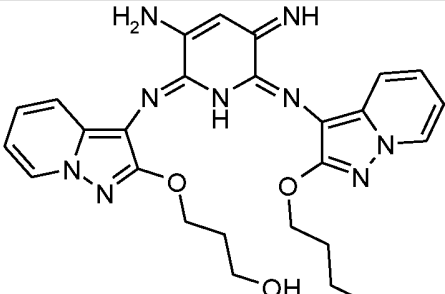
Selon un autre mode de réalisation, lorsque Z''_1 représente $-N(R''_6)-$, R''_1 et R''_6 désignent chacun indépendamment un radical alkyle en C_1-C_6 ou un radical hydroxyalkyle en C_1-C_6 , et de préférence, R''_1 et R''_6 sont identiques.

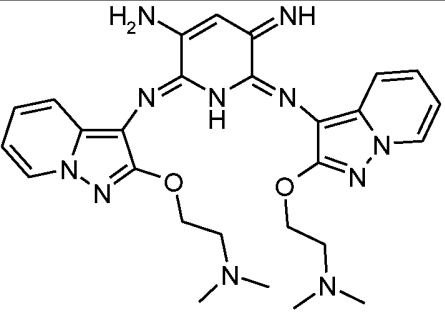
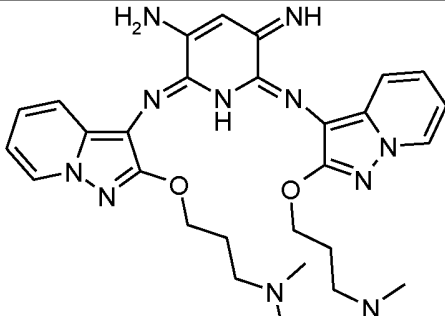
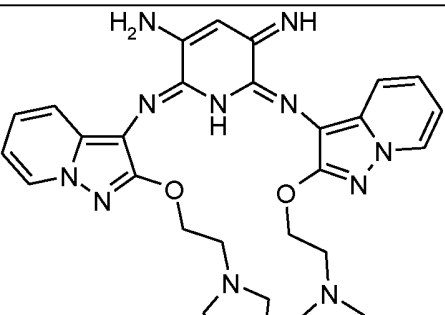
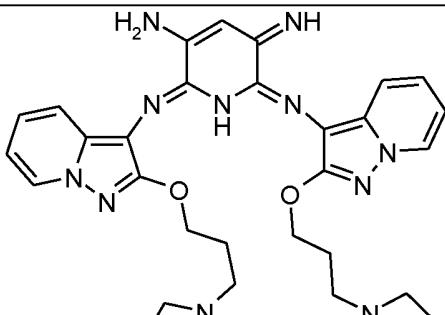
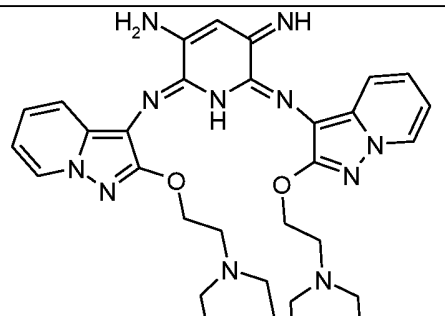
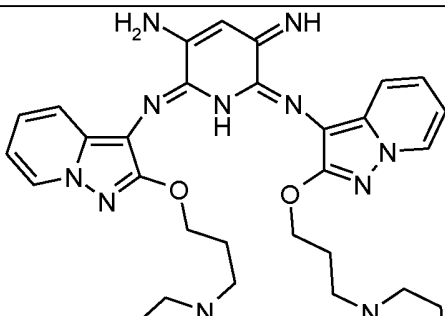
- 5 Selon un autre mode de réalisation, lorsque Z''_1 est $-N(R''_6)-$ et que R''_1 forme avec R''_6 un cycle, ce cycle est choisi parmi les cycles pyrrolidinyne, piperidinyne, morpholinyle, piperazinyne éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_4 et/ou hydroxy.

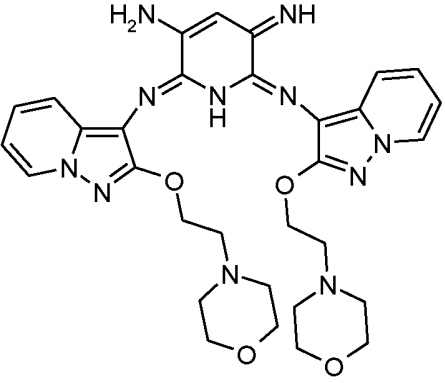
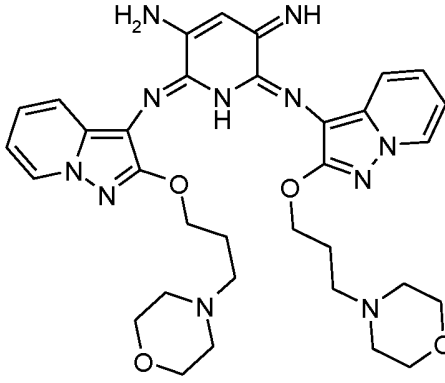
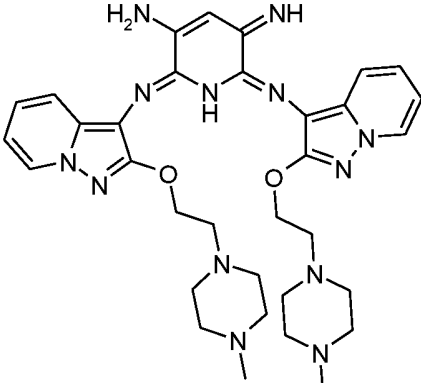
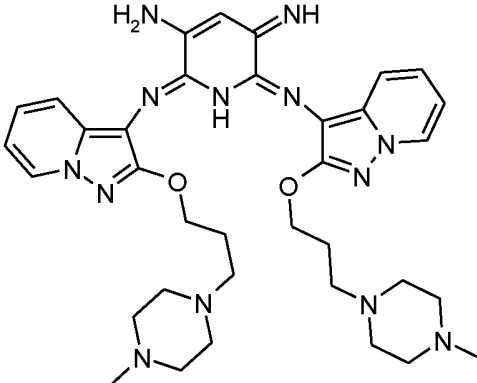
A titre d'exemples de colorants de formule (I), (II), (I') et/ou (II'), on peut citer les composés présentés ci-dessous :

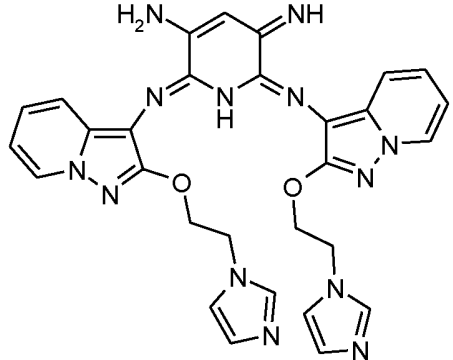
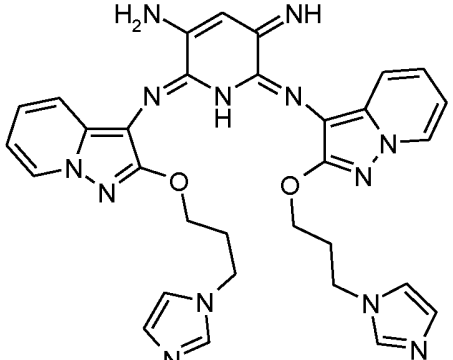
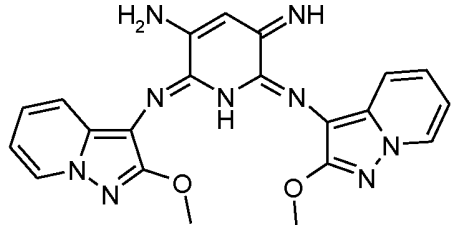
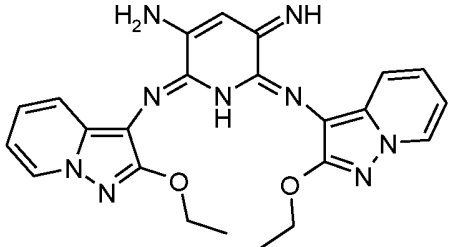
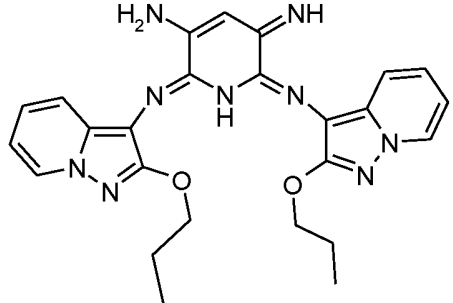
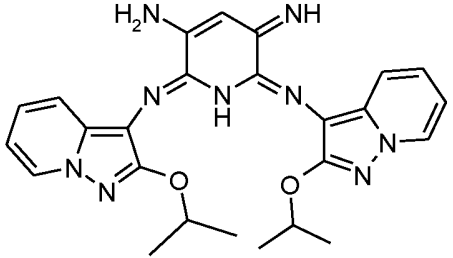
 <p>2,2'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diylimino)]diéthanol</p>	 <p>3,3'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diylimino)]dipropan-1-ol</p>
1	2
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(diméthylamino)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(diméthylamino)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
3	4

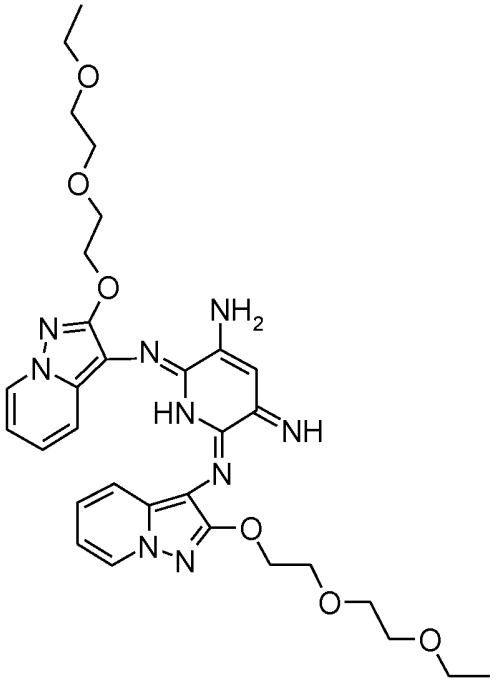
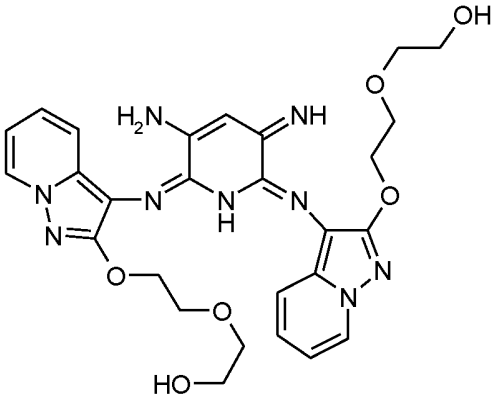
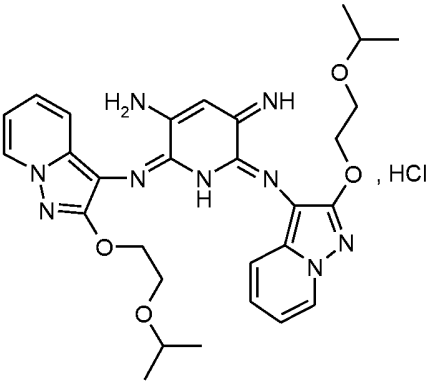
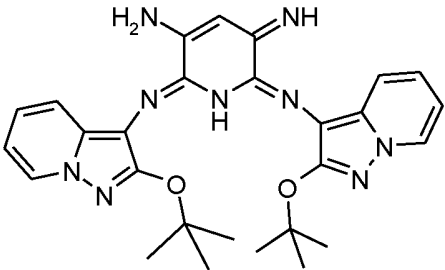
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(pyrrolidin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(pyrrolidin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
<p style="text-align: center;">5</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(piperidin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	<p style="text-align: center;">6</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(piperidin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
<p style="text-align: center;">7</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(morpholin-4-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	<p style="text-align: center;">8</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(morpholin-4-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>

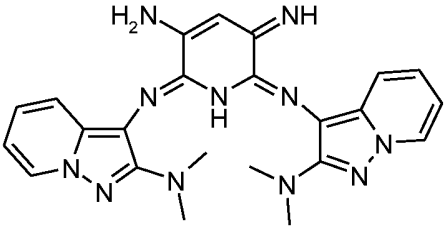
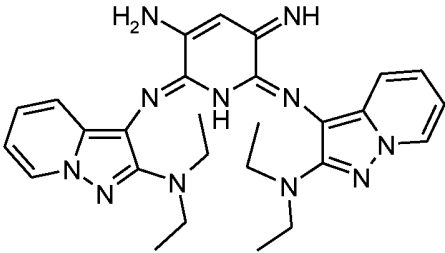
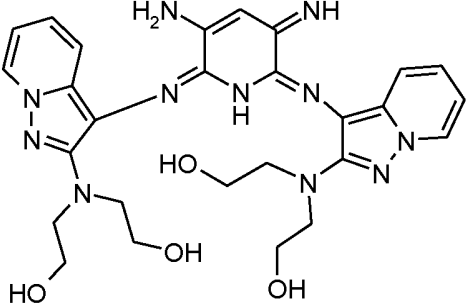
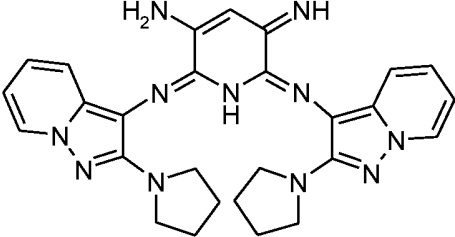
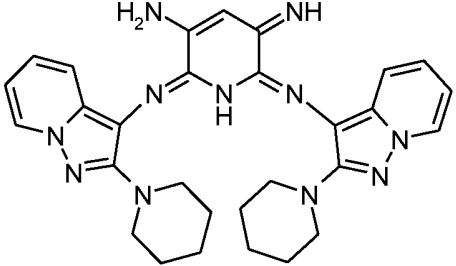
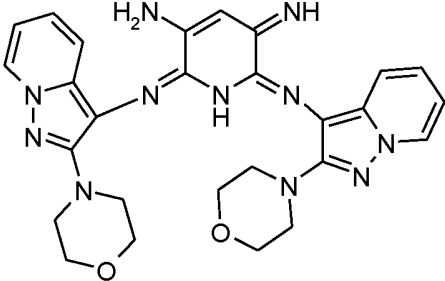
	a]pyridine-2,3-diamine}
<p>9</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	<p>10</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(4-méthylpiperazin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
<p>11</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(1H-imidazol-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	<p>12</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
<p>13</p>  <p>2,2'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine)]bis(2-hydroxyethyl)</p>	<p>14</p>  <p>3,3'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine)]bis(3-hydroxypropyl)</p>

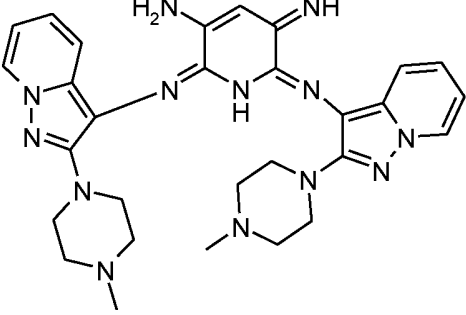
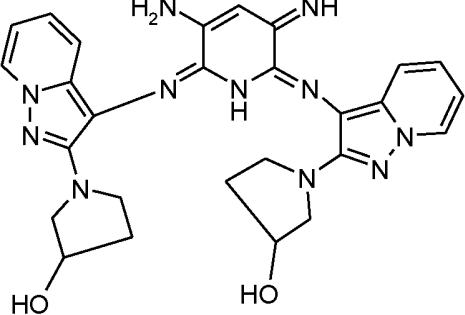
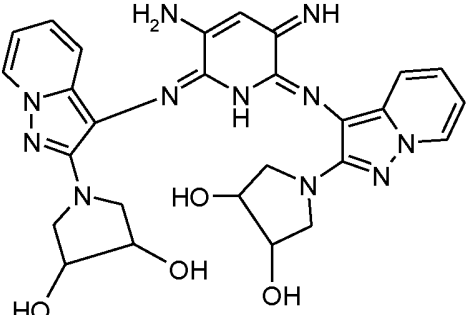
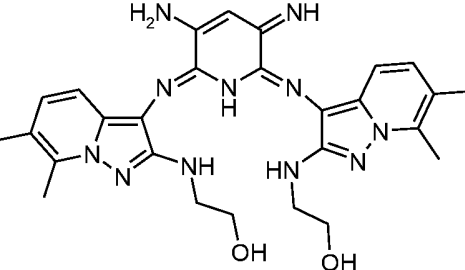
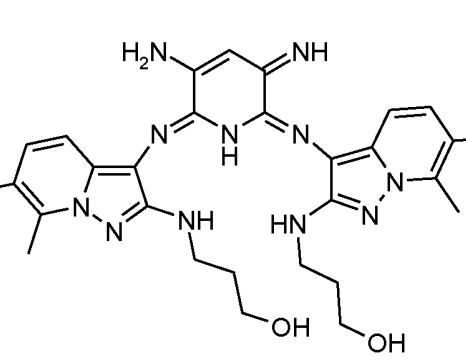
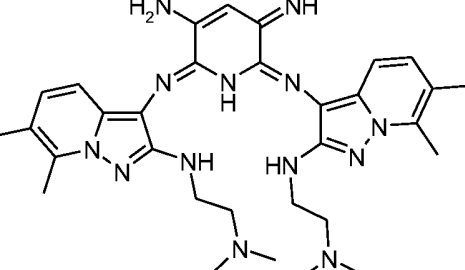
3,2-diyloxy]]diéthanol	bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyloxy)]dipropan-1-ol
<p style="text-align: center;">15</p>  <p style="text-align: center;">N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(diméthylamino)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	<p style="text-align: center;">16</p>  <p style="text-align: center;">N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(diméthylamino)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
<p style="text-align: center;">17</p>  <p style="text-align: center;">N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	<p style="text-align: center;">18</p>  <p style="text-align: center;">N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(pyrrolidin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
<p style="text-align: center;">19</p>  <p style="text-align: center;">N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(piperidin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	<p style="text-align: center;">20</p>  <p style="text-align: center;">N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(piperidin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>

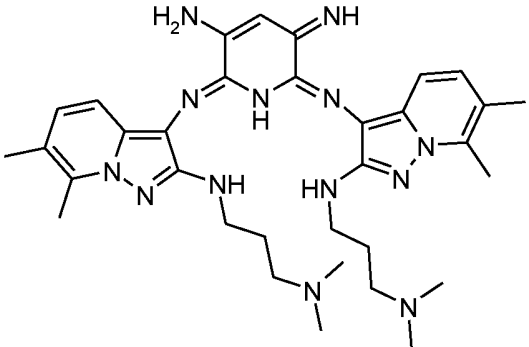
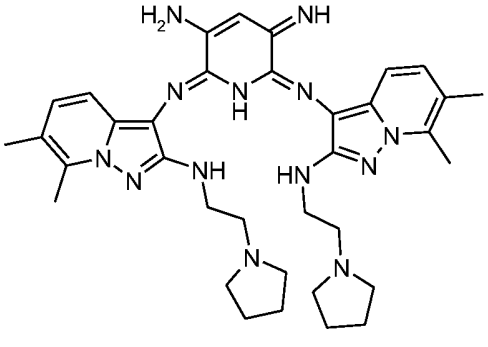
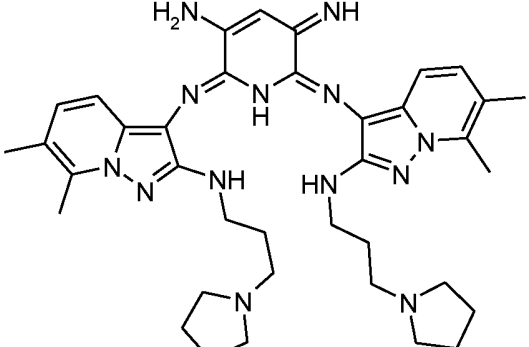
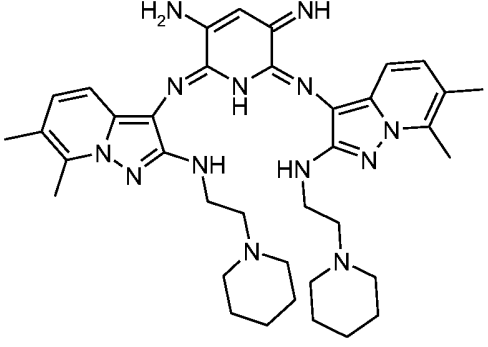
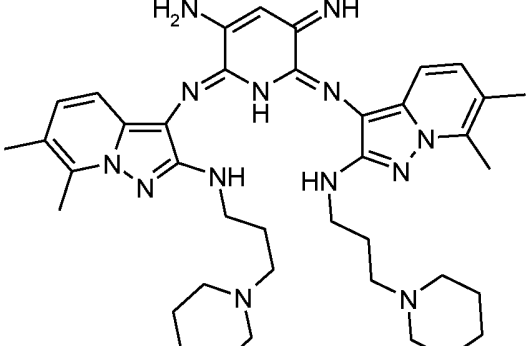
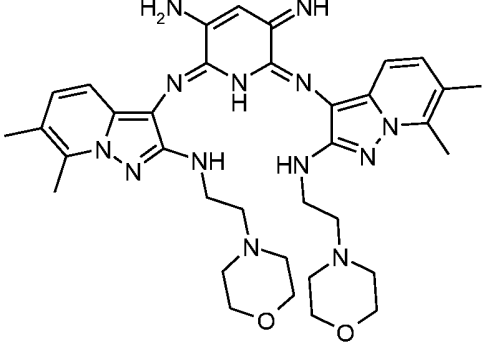
<p>diylidène)bis{2-[2-(piperidin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	<p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(piperidin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
<p style="text-align: center;">22</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(morpholin-4-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	<p style="text-align: center;">23</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(morpholin-4-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
<p style="text-align: center;">24</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	<p style="text-align: center;">25</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(4-méthylpiperazin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
<p style="text-align: center;">26</p>	<p style="text-align: center;">27</p>

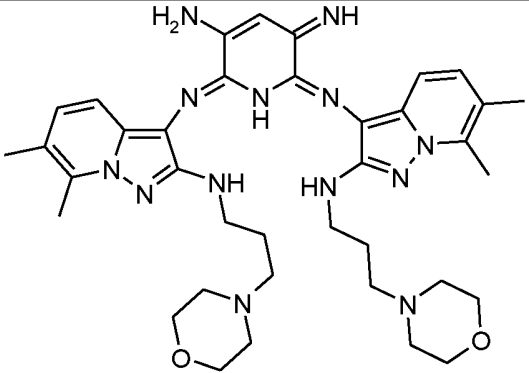
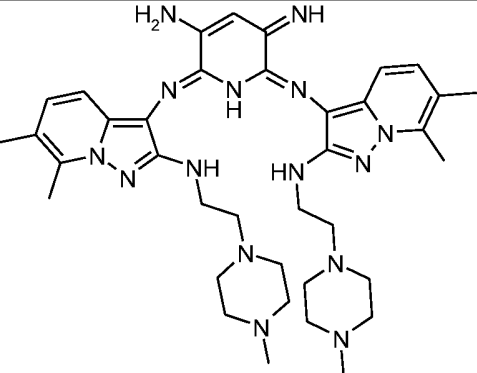
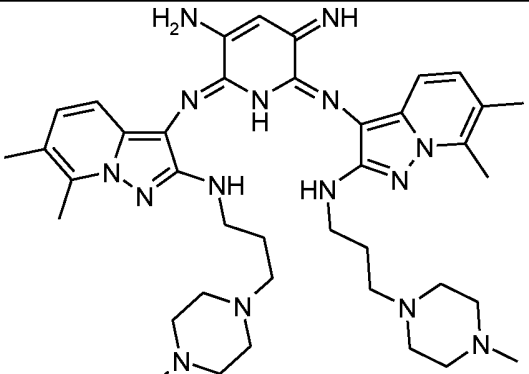
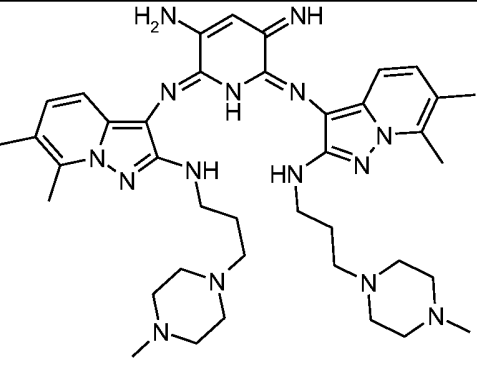
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(1H-imidazol-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(1H-imidazol-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
28	29
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-méthoxypyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine)</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-éthoxypyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine)</p>
30	31
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-propoxypyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine)</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(propan-2-yloxy)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>
32	33

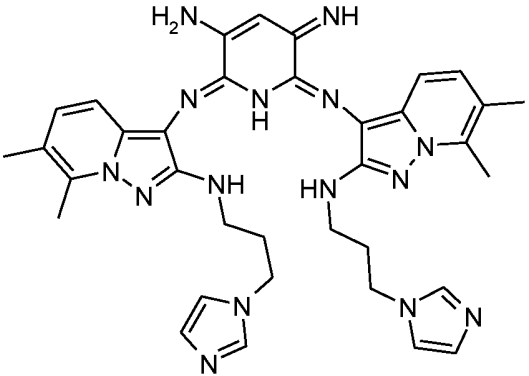
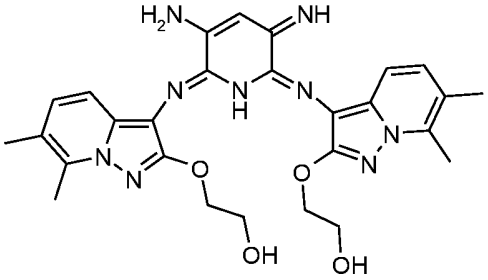
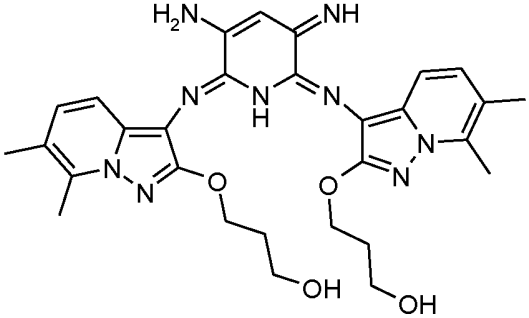
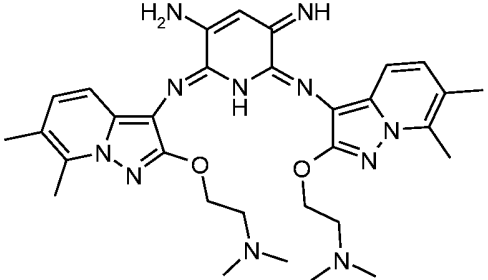
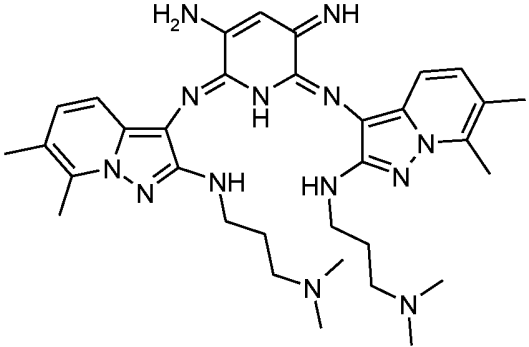
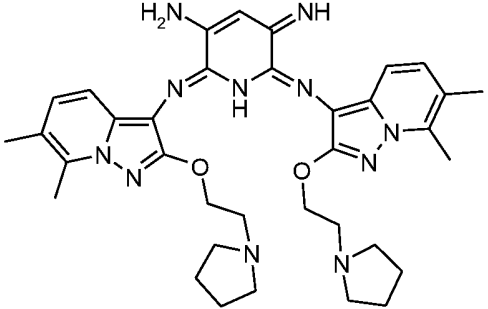
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(2-éthoxyéthoxy)éthoxy]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	 <p>2-{2-[(3-[(3-amino-6-({2-[2-(2-hydroxyéthoxy)éthoxy)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-yl)amino)-5-imino-5,6-dihydropyridin-2(1H)-ylidène]amino]pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthoxy}éthanol</p>
34	35
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(propan-2-yloxy)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-tert-butoxypyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine)</p>
36	37

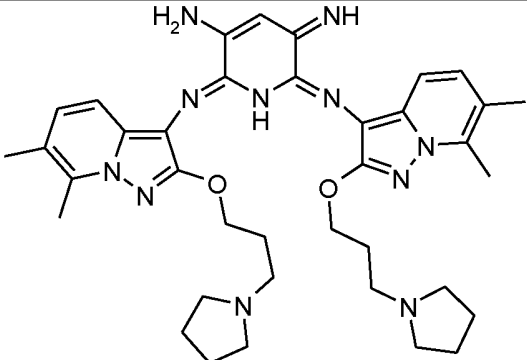
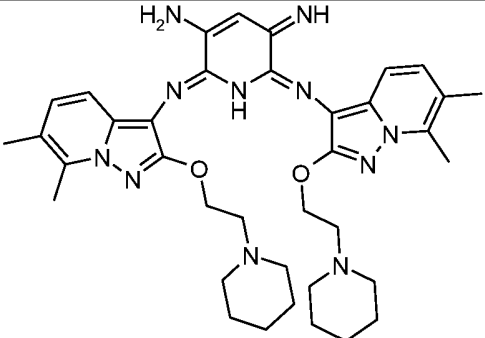
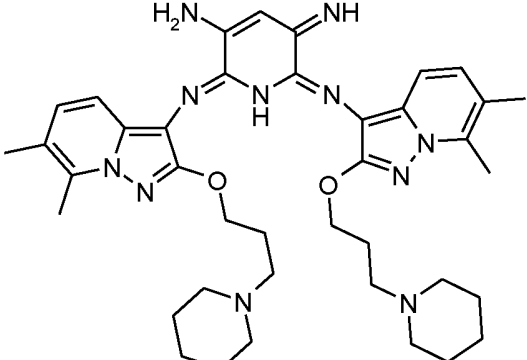
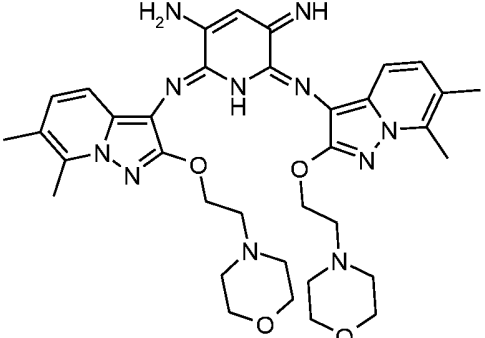
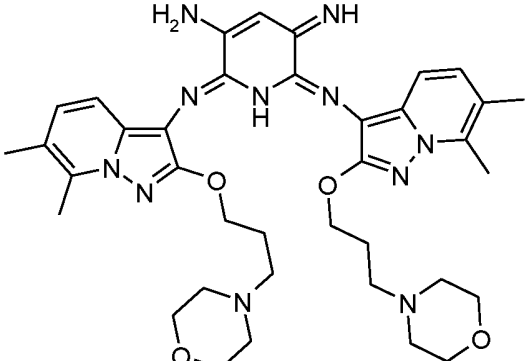
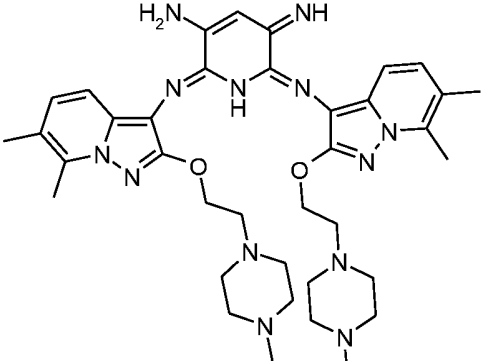
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(N2,N2-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine)</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(N2,N2-diéthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine)</p>
38	39
 <p>2,2',2'',2'''-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diylnitrilo)]tétraéthanol</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(pyrrolidin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>
40	41
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(piperidin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(morpholin-4-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>
42	43

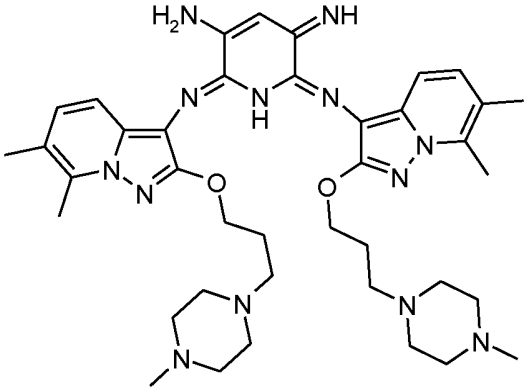
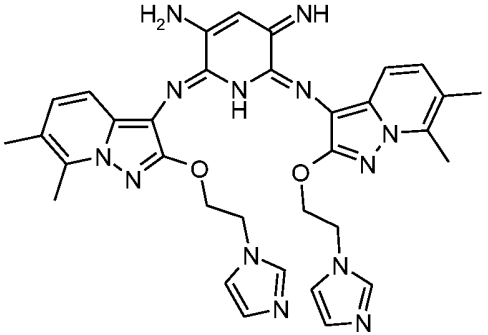
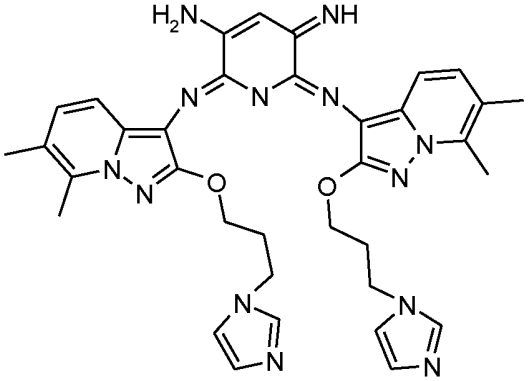
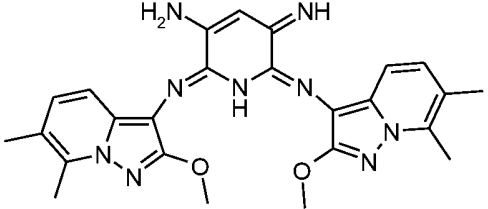
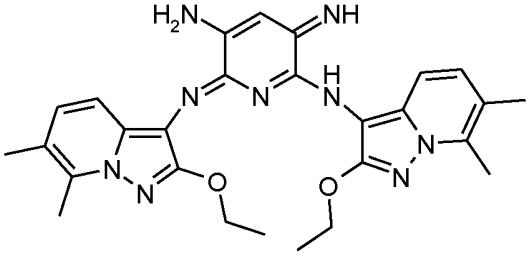
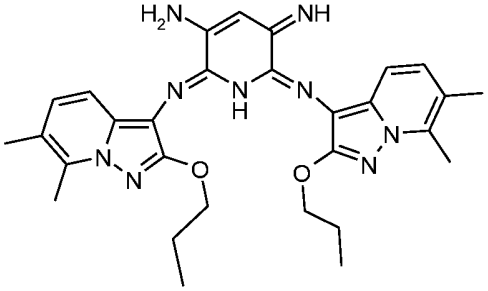
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>	 <p>1,1'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)]dipyrrolidin-3-ol</p>
<p style="text-align: center;">44</p>  <p>1,1'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)]dipyrrolidine-3,4-diol</p>	<p style="text-align: center;">45</p>  <p>2,2'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)imino]}diéthanol</p>
<p style="text-align: center;">46</p>  <p>3,3'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)imino]}dipropan-1-ol</p>	<p style="text-align: center;">47</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(diméthylamino)éthyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
<p style="text-align: center;">48</p>	<p style="text-align: center;">49</p>

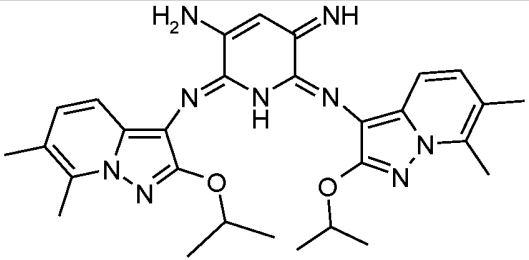
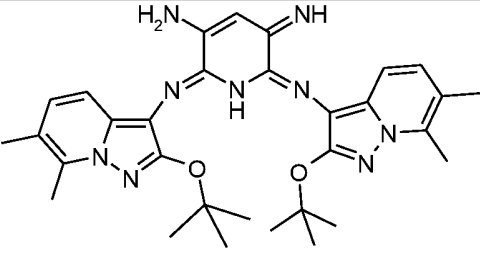
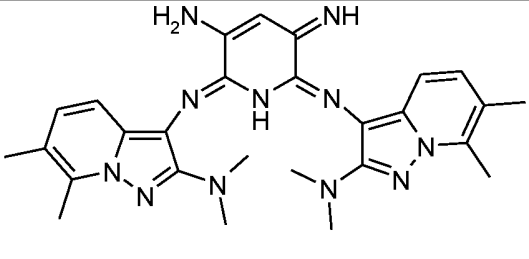
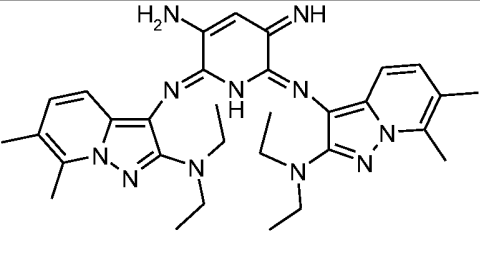
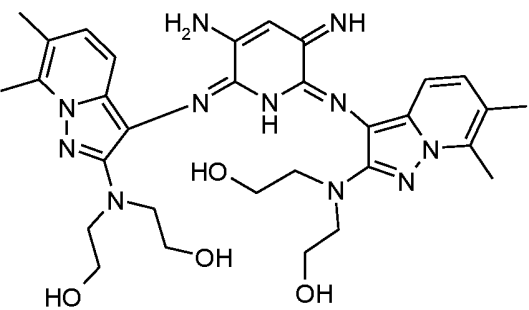
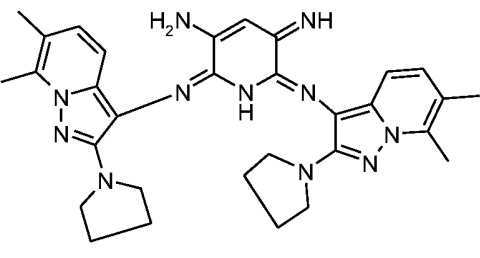
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(diméthylamino)propyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[2-(pyrrolidin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
50	51
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[3-(pyrrolidin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[2-(piperidin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
52	53
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[3-(piperidin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[2-(morpholin-4-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
54	55

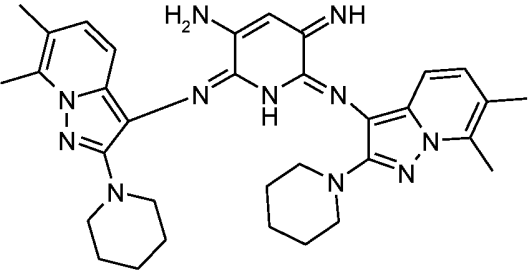
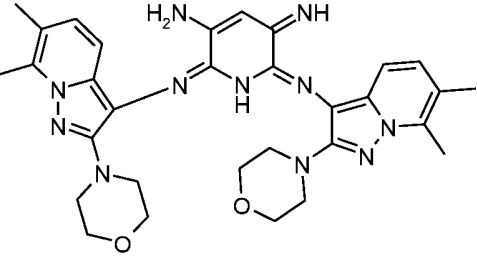
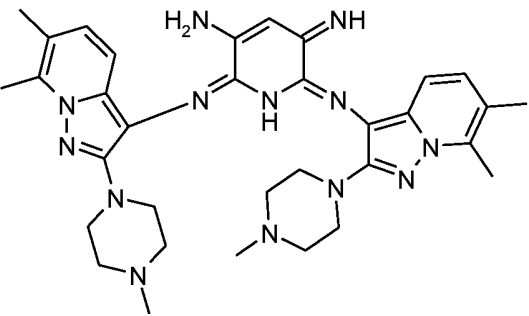
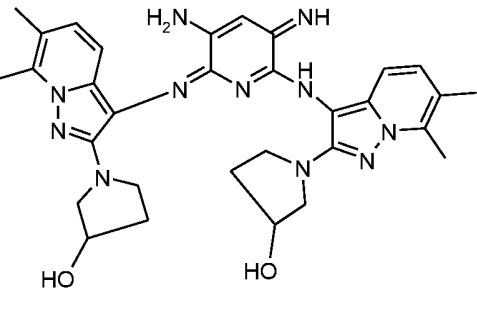
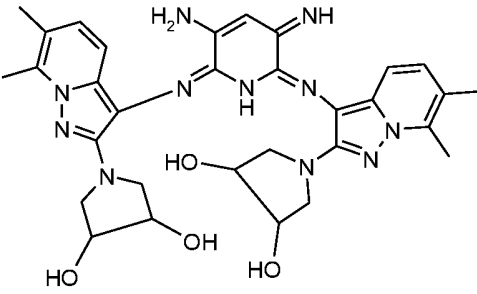
a]pyridine-2,3-diamine}	diamine}
<p style="text-align: center;">54</p>  <p style="text-align: center;">N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[3-(morpholin-4-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	<p style="text-align: center;">55</p>  <p style="text-align: center;">N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
<p style="text-align: center;">56</p>  <p style="text-align: center;">N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[3-(4-méthylpiperazin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	<p style="text-align: center;">57</p>  <p style="text-align: center;">N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(1H-imidazol-1-yl)éthyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>
58	59

 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>	 <p>2,2'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)oxy]}diéthanol</p>
60	61
 <p>3,3'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)oxy]}dipropan-1-ol</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(diméthylamino)éthoxy]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
62	63
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(diméthylamino)propyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[2-(pyrrolidin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}</p>

diamine}	
64	65
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[3-(pyrrolidin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[2-(piperidin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
66	67
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[3-(piperidin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[2-(morpholin-4-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
68	69
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[3-(morpholin-2-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[2-(piperazine-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>

4-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}	2-[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}
<p style="text-align: center;">70</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[3-(4-méthylpiperazin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	<p style="text-align: center;">71</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(1H-imidazol-1-yl)éthoxy]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>
<p style="text-align: center;">72</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(1H-imidazol-1-yl)propoxy]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}</p>	<p style="text-align: center;">73</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-méthoxy-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine)</p>
<p style="text-align: center;">74</p>  <p>N2-(2-éthoxy-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-yl)-6-[(2-éthoxy-6,7-</p>	<p style="text-align: center;">75</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-</p>

diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-yl)imino]-3-imino-3,6-dihydropyridine-2,5-diamine	2,6(1H,3H)-diylidène)bis(6,7-diméthyl-2-propoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine)
<p style="text-align: center;">76</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[6,7-diméthyl-2-(propan-2-yloxy)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>	<p style="text-align: center;">77</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-tert-butoxy-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine)</p>
<p style="text-align: center;">78</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(N2,N2,6,7-tetraméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine)</p>	<p style="text-align: center;">79</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(N2,N2-diéthyl-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine)</p>
<p style="text-align: center;">80</p>  <p>2,2',2'',2'''-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diy]nitrilo)]tetraéthanol</p>	<p style="text-align: center;">81</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[6,7-diméthyl-2-(pyrrolidin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>
82	83

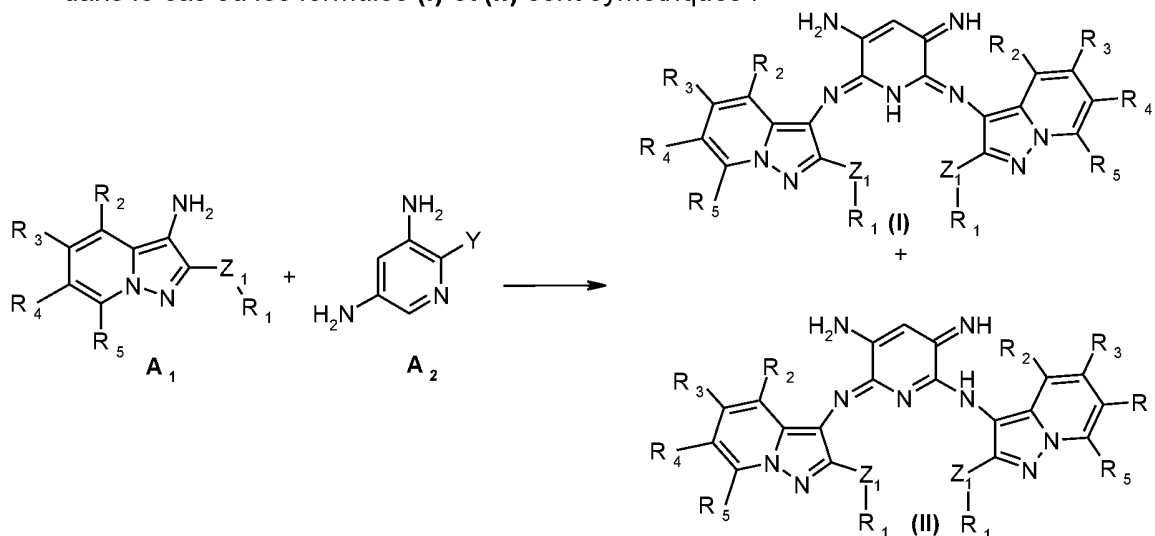
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[6,7-diméthyl-2-(piperidin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[6,7-diméthyl-2-(morpholin-4-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>
84	85
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[6,7-diméthyl-2-(4-méthylpiperazin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]</p>	 <p>1,1'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diy))}dipyrrolidin-3-ol</p>
86	87
 <p>1,1'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diy))}dipyrrolidine-3,4-diol</p>	
88	

ainsi que leurs formes leucos, leurs isomères optiques, isomères géométriques, tautomères, solvates et sels d'addition. Plus préférentiellement le composé de formule 1.

Les composés de formule (I) et (II) sont préparés à partir de réactif accessibles par les méthodes classiques connues de l'homme du métier ou à partir de composés

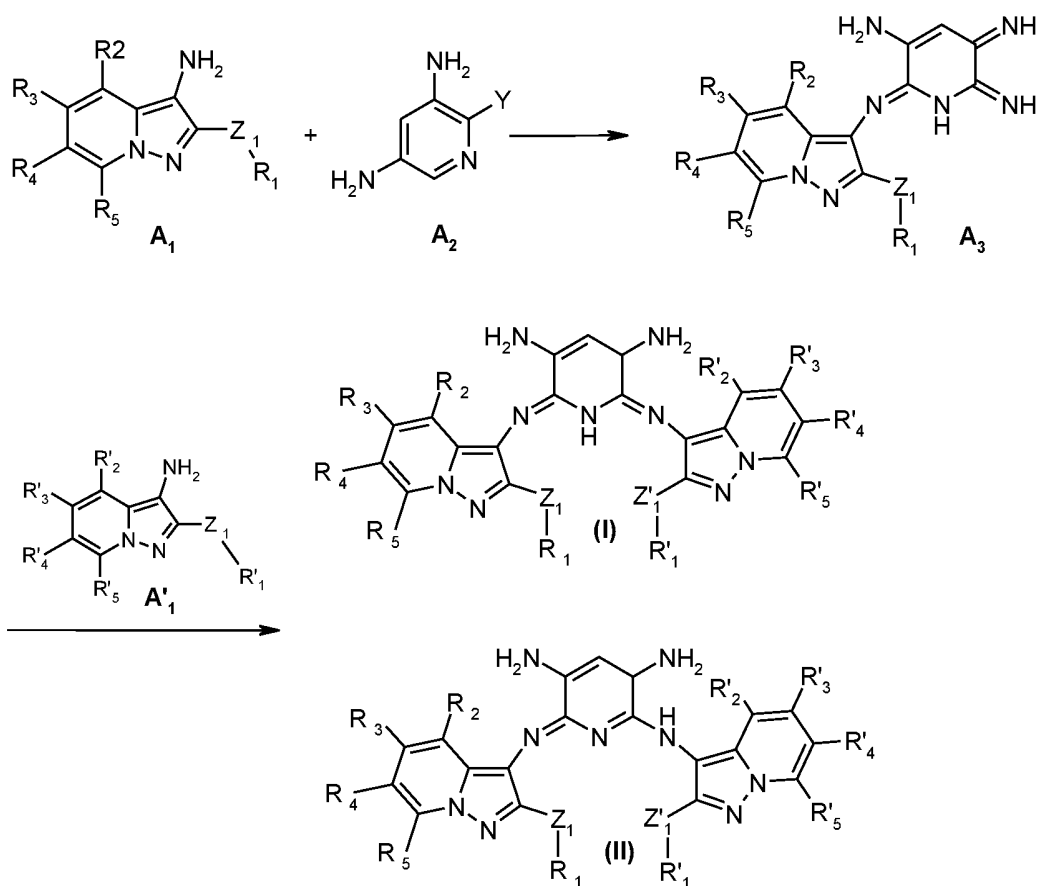
commerciaux. On peut par exemple citer le procédé de préparation selon le schéma suivant :

dans le cas où les formules (I) et (II) sont symétriques :



5 qui consiste :

- dans un premier temps, à faire réagir au moins deux équivalents molaires de composé pyrazolo[1,5-a]pyridine A₁ comprenant en position 3 un groupe amino, avec un composé pyridine A₂ libre en position 6 et comprenant en position 2 soit un atome d'hydrogène soit un groupe électrofuge,
- 10 de préférence cette réaction est réalisée i) dans un solvant protique polaire tel que dans l'eau ou un mélange eau /alcool en C₁-C₁₀ comme l'éthanol, ii) et/ou en présence d'un ou plusieurs agents alcalinisants minéraux ou organiques, tels que définis ci-après, en particulier choisi parmi la soude, la potasse, un carbonate minéral tel que le carbonate de potassium, ou un acétate, iii) et/ou en présence
- 15 d'un agent oxydant chimique tel que les peroxydes, persulfates ; iv) et/ou à une température comprise entre la température ambiante i.e. 25 °C, et la température de reflux du solvant, de préférence à température ambiante ; puis
- dans un deuxième temps, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, plus particulièrement entre 30
- 20 minutes et 24 heures si la réaction est réalisée à température ambiante ; puis les produits de réaction (I) et (II) sont éventuellement purifiés par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie ;
- étant entendu que dans les formules A₁, A₂, (I) et (II) les radicaux R₁ à R₅, et Z₁ sont tels que définis précédemment et Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe
- 25 électrofuge, de préférence un groupe électrofuge tel que halogène, (poly)halogéno (alcoxy en C₁-C₆), ou (poly)(halogéno)(alkyl en C₁-C₆)-SO₃⁻ ;
- dans le cas où les formules (I) et (II) sont symétriques ou dissymétriques :



qui consiste :

- 5

 - dans un premier temps, à faire réagir un équivalent molaire de composé pyrazolo[1,5-a]pyridine A_1 comprenant en position 3 un groupe amino, avec un composé pyridine A_2 libre en position 6 et comprenant en position 2 soit un atome d'hydrogène soit un groupe électrofuge,
- 10

 - de préférence cette réaction est réalisée i) dans un solvant protique polaire tel que dans l'eau ou un mélange eau /alcool en C_1 - C_{10} comme l'éthanol, ii) et/ou en présence d'un ou plusieurs agents alcalinisants minéraux ou organiques, tels que définis ci-après, en particulier choisi parmi la soude, la potasse, un carbonate minéral tel que le carbonate de potassium, ou un acétate, iii) et/ou en présence d'un agent oxydant chimique tel que les peroxydes, persulfates ; iv) et/ou à une température comprise entre la température ambiante i.e. 25 °C, et la température de reflux du solvant, de préférence à température ambiante ; puis
- 15

 - dans un deuxième temps, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 24 heures si la réaction est réalisée à température ambiante ; puis
 - le produit de réaction A_3 est éventuellement purifié par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie.
- 20

 - selon une variante, le composé A_3 une fois purifié réagit avec un équivalent molaire de composé pyrazolo[1,5-a]pyridine A'_1 comprenant en position 3 un groupe amino dans

les mêmes conditions que les étapes a) et b) pour conduire aux produits (I) et (II) éventuellement purifiés par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie;

5 selon une autre variante, le composé A_3 n'est pas purifié, et réagit avec un équivalent molaire de composé pyrazolo[1,5-a]pyridine A'_1 comprenant en position 3 un groupe amino dans les mêmes conditions que les étapes a) et b) pour conduire aux produits (I) et (II) éventuellement purifiés par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie;

10 étant entendu que dans les formules A_1 , A_2 , A_3 , (I) et (II), les radicaux R_1 à R_5 , Z_1 , R'_1 à R'_5 , Y et Z'_1 sont tels que définis précédemment.

Plus particulièrement, les composés de formule (I) et/ou (II) peuvent être obtenus selon le mode opératoire décrit ci-dessous.

15 Dans un réacteur, on dissout le composé A_1 dans l'eau et/ou l'éthanol à température ambiante. On ajoute ensuite le composé A_2 , suivi d'une base telle que l'ammoniaque ou la soude, la potasse, un carbonate minéral tel que le carbonate de potassium, ou un acétate de sodium ou de potassium ou d'ammonium en présence d'oxydant. L'oxydant peut être de l'air, de l'eau oxygénée ou tout autre oxydant chimique. Le milieu réactionnel se colore dès l'ajout des deux derniers réactifs. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est maintenu sous agitation pour une durée de 30 minutes à 6 jours. Le produit formé est
20 filtré puis lavé à l'eau puis éventuellement à l'isopropyléther. Le composé récupéré sous forme de poudre est séché à 20 °C sous vide jusqu'à poids constant. Dans le cas où il n'y a pas de précipitation, le composé issu de cette réaction est récupéré par évaporation du solvant et éventuellement purifié sur colonne de silice.

La caractérisation est réalisée par spectroscopie RMN et/ou spectrométrie de masse.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés de formule (I), (II), (I') ou (II') tels que définis précédemment représentent de 0,01 à 15%, plus particulièrement de 0,05 à 10% en poids, préférentiellement de 0,1 à 5 % par rapport au poids total de la composition (1).

La composition (1) de l'invention est anhydre.

30 Par « *anhydre* », on entend notamment que l'eau n'est pas ajoutée délibérément dans la composition (1) mais peut être présente à l'état de trace dans les différents composés utilisés dans la composition.

Ainsi la composition anhydre selon l'invention ne contient pas d'eau ou si elle en contient, sa quantité très faible i.e. inférieure à 5 %, mieux inférieure à 3 %, de
35 préférence inférieure à 2%, plus préférentiellement inférieur à 1% en poids par rapport au poids totale de la composition (1).

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la composition (1) comprend un ou plusieurs solvant(s) hydrotrope(s).

Par « *solvant hydrotrope* » on entend un composé organique liquide présentant un paramètre de solubilité δH de Hansen supérieur à 0 et inférieur à $16 \text{ MPa}^{1/2}$. Par solvant hydrotrope, on entend plus spécifiquement un composé susceptible d'augmenter la solubilité des composés hydrophobes dans les phases aqueuses.

5 Le ou lesdits solvant(s) hydrotrope(s) est(sont) liquide(s) et présente(nt) plus préférentiellement un paramètre de solubilité δH de Hansen compris entre 5 et $15,8 \text{ MPa}^{1/2}$, encore plus préférentiellement entre 8 et $15,8 \text{ MPa}^{1/2}$, et mieux entre 8 et $15 \text{ MPa}^{1/2}$.

10 Ces solvants hydrotropes sont liquides à la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et à pression atmosphérique (760 mm Hg, soit $1,013.105 \text{ Pa}$).

Le ou les solvant(s) hydrotrope(s) est(sont) par exemple décrit dans l'ouvrage de référence « Hansen solubility parameters A user's handbook, Charles M. HANSEN », CRC Press, 2000, pages 167 à 185, ou bien dans l'ouvrage « Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters », CRC, Press, pages 95 à 121 et pages 177
15 à 185.

Cette valeur du paramètre de solubilité δH est liée à la formation de liaisons hydrogènes. On peut rappeler, qu'il existe trois types majeurs d'interactions dans les composés organiques, les interactions non polaires, les interactions dipôle-dipôle permanent et les interactions de type liaisons hydrogène, ces dernières faisant l'objet du
20 paramètre définissant le solvant hydrotrope présent dans la composition (2) mise en œuvre conformément à l'invention.

En particulier, l'ouvrage « Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters », CRC Press, pages 95 à 121 et pages 177 à 185, donne l'équation $\delta H = (\sum -zU_h/V)^{1/2}$ où, zU_h (en J.mol^{-1}) décrit les contributions du groupe fonctionnel considéré
25 dans les paramètres de solubilité lié aux liaisons hydrogènes (valeurs en table 14, page 183), ce paramètre zU_h étant également décrit dans l'ouvrage « The relation between surface tension and solubility parameter in liquids », Bagda, E, Farbe Lack, 84, 212, 1978 ; et V est le volume de la molécule.

Il est à noter que la valeur du paramètre de solubilité δH est usuellement donnée
30 pour une température de 25°C et à pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit $1,013.105 \text{ Pa}$).

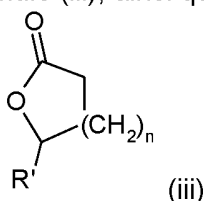
En particulier, le ou les solvants hydrotropes, sont des solvants non ioniques.

De préférence, le ou lesdits solvants hydrotropes sont choisis parmi les éthers d'alcools, les esters aliphatiques, les éthers aliphatiques, les éthers aromatiques, les
35 alcanols à substituants aryle, les lactones et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la composition (1) comprend un ou plusieurs solvan(s) hydrotrope(s) choisi(s) parmi :

• les éthers d'alcools, en particulier les éthers en $\text{C}_1\text{-C}_4$ d'alcools en $\text{C}_5\text{-C}_{30}$, saturés de préférence, linéaires ou ramifiés, éventuellement interrompus par une ou
40 plusieurs fonctions éthers non adjacentes ;

- les esters aliphatiques d'acides carboxyliques en C₁-C₄ et d'alcools mono ou polyhydroxylés en C₃-C₁₀, interrompus par une ou plusieurs fonctions éthers non adjacentes ;
- les éthers aromatiques, en particulier en C₆-C₁₀, d'alkyle en C₁-C₆ éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle,
- les éthers aryl(C₆-C₁₀)alkyle(C₁-C₆), d'alkyle en C₁-C₆ éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle,
- les alcanols à substituants aryle, de préférence pour lesquels la partie aryle est en C₆-C₁₀, avantageusement en C₆, et la partie alkyle de l'alcanol en C₁-C₄ cette partie alkyle pouvant être terminée ou interrompue par un hétéroatome, avantageusement l'oxygène ou un groupe hydroxyle, de préférence tel que l'alcool benzylique ;
- les lactones de préférence de formule (iii), ainsi que leurs mélanges, avec :



- Formule (iii) dans laquelle R' représente un hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₈, un hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄, n vaut 1, 2 ou 3 et de préférence, R' représente un hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, un hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂.

A titre d'exemples particulièrement avantageux de lactones, on peut citer la γ -butyrolactone.

- On peut encore citer certains alcanols liquides, comme par exemple le 1-pentanol.
- Encore plus préférentiellement, le ou lesdits solvants hydrotropes selon l'invention sont choisis parmi le dipropylène glycol monométhyléther acétate, le dipropylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol mono n-butyl éther (dont le nom INCI est le PPG-2 BUTYL ETHER) , le tripropylène glycol méthyléther, le propylène glycol n-butyl éther, le propylène glycol n-propyl éther, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, le 3-phényl-1-propanol, le 2-phényl-1-propanol, l'alcool benzylique, le benzyloxyéthanol, le phénoxyéthanol, et les mélanges de ces composés.

- Le ou les solvant(s) hydrotrope(s) est(sont) de préférence choisi(s) parmi les dérivés du propylène glycol et les alcools aromatiques, et leurs mélanges ; encore plus préférentiellement choisi(s) parmi les alcanols à substituants aryle et encore plus préférentiellement l'alcool benzylique et phénoxyéthanol.

- De préférence, la composition (1) selon l'invention comprend un ou plusieurs solvants hydrotropes, préférentiellement choisi(s) parmi les alcanols à substituants aryle et encore plus préférentiellement l'alcool benzylique et phénoxyéthanol

De préférence, le ou les solvant(s) hydrotrope(s) représente(nt) une teneur totale variant de 0,1 à 50 % en poids, de préférence de 1 à 40 % en poids, mieux de 5 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition (1)

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition (1) comprend en outre un solvant organique différent du ou des solvant(s) hydrotrope(s) tel(s) que défini(s) précédemment. On peut particulièrement citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols.

10 De façon préférée, la composition (1) selon l'invention comprend au moins un alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol ou l'isopropanol. De façon préférée, la composition (1) selon l'invention comprend de l'éthanol.

15 Les solvants organiques différents des solvants hydrotropes sont présents dans une teneur totale de préférence comprises entre 1 et 95 % en poids environ par rapport au poids total de la composition (1), et encore plus préférentiellement entre 5 et 80 % en poids par rapport au poids total de la composition (1).

La composition (1) peut comprendre en outre un ou plusieurs ii) tensioactifs ou iii) polymères tels que définis ci-après

20 Lorsque la composition (1) comprend un ou plusieurs ii) tensioactifs, il(s) est ou sont présents particulièrement en quantité comprise entre 0,01 % et 60 % en poids par rapport au poids total de la composition (1) de préférence entre 0,5 % et 30 % en poids et encore plus préférentiellement entre 1 % et 20 % en poids de la ou composition (1).

25 Lorsque la composition (1) comprend un ou plusieurs polymères, il(s) est ou sont présents dans ils le sont dans une teneur allant de 0,01 à 10 % en poids et de préférence de 0,1 à 5 % en poids plus préférentiellement entre 0,5 et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition (1).

Le procédé de coloration de l'invention met également en œuvre une composition (2) aqueuse.

30 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition (2) comprend au moins 5 % en poids en eau par rapport au poids total de la composition (2), plus particulièrement au moins 15 % en poids, de préférence au moins 30 % en poids, plus préférentiellement au moins 50 % en poids, encore mieux au moins 70 % en poids par rapport au poids total de la composition (2).

35 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la composition (2) comprend i) un ou plusieurs solvants hydrotropes tels que définis précédemment,

préférentiellement choisi(s) parmi les alcanols à substituants aryle et encore plus préférentiellement l'alcool benzylique et phénoxyéthanol

Dans ce mode de réalisation, le(s) solvant(s) hydrotrope(s) est ou sont présent(s) en une teneur totale allant de 0,01 à 50% en poids, de préférence de 0,1 à 30% en poids, mieux de 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition (2).

5 Plus particulièrement si la composition (1) comprend un solvant hydrotrope, la composition (2) comprend un solvant hydrotrope de préférence différent de celui contenu dans la composition (1). Plus préférentiellement la composition (1) comprend un ou plusieurs solvants organiques différents des solvants hydrotropes et la composition (2) comprend un ou plusieurs solvants hydrotropes choisis parmi les alcanols à substituants aryle tels que l'alcool benzylique et le phénoxyéthanol.

10 De préférence la composition (2) comprend un ou plusieurs solvants hydrotropes tels que définis précédemment et plus préférentiellement du phénoxyéthanol

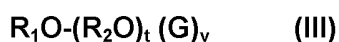
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition (2) comprend en outre ii) un ou plusieurs tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges.

15 Selon un premier mode de réalisation particulier, la composition (2) de l'invention contient au moins un tensioactif non-ionique. Parmi les tensioactifs non ioniques selon l'invention on peut citer, seuls ou mélanges, les alcools gras, les alpha-diols, les alkylphénols ces 3 types composés étant polyéthoxylés, polypropoxylés et/ou polyglycérolés, et ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 22 atomes de
20 carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les
25 amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkylglucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C₁₀-C₁₄) amines ou les oxydes de N-
30 acylaminopropylmorpholine.

Plus particulièrement, le tensioactif non ionique est choisi parmi : i) les alcools gras (poly)éthoxylés ; ii) les alcools gras glycérolés ; et iii) les alkylpolyglycosides (APG).

35 Par chaîne grasse, on entend une chaîne hydrocarbonée comprenant 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou non.

En ce qui concerne les alkylpolyglycosides, ces composés sont bien connus et peuvent être plus particulièrement représenté par la formule générale suivante :



Formule (III) dans laquelle :

40 • R₁ représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié comportant

environ de 8 à 24 atomes de carbone, un radical alkylphényle dont le radical alkyle linéaire ou ramifié comporte de 8 à 24 atomes de carbone ;

- R_2 représente un radical alkylène comportant environ de 2 à 4 atomes de carbone ;
- G représente un motif sucre comportant de 5 à 6 atomes de carbone ;
- 5 • t désigne un entier compris inclusivement entre 0 et 10, de préférence entre 0 et 4, de préférence entre 0 et 4 ; et
- v désigne un entier compris inclusivement 1 et 15.

Des alkylpolyglycosides préférés selon la présente invention sont des composés de formule (III) dans laquelle R_1 désigne plus particulièrement un radical alkyle saturé ou
 10 insaturé, linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone, t désigne une valeur allant de 0 à 3 et plus particulièrement encore égale à 0, G peut désigner le glucose, le fructose ou le galactose, de préférence le glucose. Le degré de polymérisation, i.e. la valeur de v dans la formule (III), peut aller de 1 à 15, de préférence de 1 à 4. Le degré moyen de polymérisation est plus particulièrement compris entre 1 et
 15 2 et encore plus préférentiellement de 1,1 à 1,5.

Les liaisons glycosidiques entre les motifs sucre sont de type 1-6 ou 1-4 et de préférence 1-4.

Des composés de formule (III) sont notamment représentés par les produits vendus par la société COGNIS sous les dénominations PLANTAREN® (600 CS/U, 1200 et 2000)
 20 ou PLANTACARE® (818, 1200 et 2000). On peut également utiliser les produits vendus par la société SEPPIC sous les dénominations TRITON CG 110 (ou ORAMIX CG 110) et TRITON CG 312 (ou ORAMIX® NS 10) , les produits vendus par la société B.A.S.F. sous la dénomination LUTENSOL GD 70 ou encore ceux vendus par la société CHEM Y sous la dénomination AG10 LK.

25 On peut également utiliser par exemple, l'Alkyl en C_8/C_{16} polyglucoside 1,4 en solution aqueuse à 53% commercialisé par COGNIS sous la référence PLANTACARE® 818 UP.

En ce qui concerne les tensioactifs mono ou polyglycérolés, ils comportent de préférence en moyenne de 1 à 30 groupements glycérol, plus particulièrement de 1 à 10
 30 groupements glycérol et en particulier de 1,5 à 5.

Les tensioactifs monoglycérolés ou polyglycérolés sont de préférence choisis parmi les composés de formules suivantes :



Formules dans lesquelles :

- 35 • R représente un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à 40 atomes de carbone et de préférence de 10 à 30 atomes de carbone ; m est un nombre compris entre 1 et 30, de préférence entre 1 et 10, plus particulièrement de 1,5 à 6. R peut éventuellement comprendre des hétéroatomes tels que par exemple oxygène et azote. En particulier, R peut

éventuellement comprendre un ou plusieurs groupements hydroxy et/ou éther et/ou amide. **R** désigne de préférence des radicaux alkyle et/ou alkényle en C₁₀-C₂₀, éventuellement mono ou polyhydroxylé.

On peut utiliser par exemple, l'hydroxylauryléther polyglycérolé (3.5 moles) commercialisé sous la dénomination Chimexane® NF de Chimex.

Les alcools gras (poly)éthoxylés convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools comportant de 8 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

Les alcools gras (poly)éthoxylés présentent plus particulièrement un ou plusieurs groupes hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitués, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

Le ou les alcools gras (poly)éthoxylés sont de préférence de formule suivante :



avec

- **R^a** représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄₀, ou alkényle linéaire ou ramifié en C₂-C₃₀ (préférentiellement alkyle en C₈-C₃₀) et
- **n** représente un entier compris inclusivement entre 1 et 200, préférentiellement entre 2 et 50, plus particulièrement compris inclusivement entre 2 et 30 tel que 20.

Les alcools gras (poly)éthoxylés sont plus particulièrement les alcools gras comportant de 8 à 22 atomes de carbone et oxyéthylénés par 1 à 30 moles d'oxyde d'éthylène (1 à 30 OE). Parmi eux, on peut citer plus particulièrement l'alcool laurique 2 OE, l'alcool laurique 3 OE, l'alcool décylque 3 OE, l'alcool décylque 5 OE et l'alcool oléique 20 OE.

On peut utiliser aussi des mélanges de ces alcools gras (poly)oxyéthylénés.

Parmi les tensioactifs non-ioniques on utilise de préférence les alkyl C₆-C₂₄ polyglucosides et les alcools gras (poly)éthoxylés et on utilise plus particulièrement les alkyl C₈-C₁₆ polyglucoside.

Lorsqu'il(s) est (sont) présent(s), la quantité totale de tensioactifs non ioniques va de préférence de 0,01 % et 60 % en poids par rapport au poids total de la composition (2) de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et plus particulièrement de 2 à 10% en poids rapportée au poids total de la composition de l'invention.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention la composition (2) comprend un ou plusieurs tensioactifs anioniques.

On entend par «agent tensioactif anionique», un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements -C(O)OH, -C(O)O⁻, -SO₃H, -S(O)₂O⁻, -OS(O)₂OH, -OS(O)₂O⁻, -P(O)OH₂, -P(O)₂O⁻, -P(O)O₂⁻, -P(OH)₂, =P(O)OH,

$-P(OH)O^-$, $=P(O)O^-$, $=POH$, $=PO^-$, les parties anioniques comprenant un contre ion cationique tel que ceux issus d'un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou d'une amine ou d'un ammonium.

A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycérider-sulfates, les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alpha-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-acyltaurates, les sels de monoesters d'alkyle et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques, les acyllactylates, les sels d'acides D-galactoside-uroniques, les sels d'acides alkyl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl aryl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques, et les formes non salifiées correspondantes de tous ces composés, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant un groupe phényle.

Ces composés peuvent être oxyéthylénés et comportent alors de préférence de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène.

Les sels de monoesters d'alkyle en C_6-C_{24} et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques peuvent être choisis parmi les polyglycoside-citrates d'alkyle en C_6-C_{24} , les polyglycosides-tartrates d'alkyle en C_6-C_{24} et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle en C_6-C_{24} .

Lorsque l'agent ou les agents tensioactifs anioniques sont sous forme de sel, il(s) peu(ven)t être choisi(s) parmi les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium ou de potassium et de préférence de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines et en particulier d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux tel que les sels de magnésium.

A titre d'exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer notamment les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-, di- ou tri-isopropanolamine, les sels de 2-amino-2-méthyl-1-propanol, 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol et tris(hydroxyméthyl)amino méthane.

On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

Parmi les agents tensioactifs anioniques cités, on préfère utiliser les alkyl(C_6-C_{24})sulfates, les alkyl(C_6-C_{24})éthersulfates comprenant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

En particulier, on préfère utiliser les alkyl($C_{12}-C_{20}$)sulfates, les alkyl($C_{12}-C_{20}$)éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux,

ou un mélange de ces composés. Mieux encore, on préfère utiliser le lauryl éther sulfate de sodium en particulier ceux à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène. Plus préférentiellement les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates tels que le laurylsulfate de métal alcalin tel que de sodium.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition (2) comprend
5 un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou zwitterioniques. De les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques de l'invention sont non siliconés, et sont notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22
10 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut citer en particulier les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaïnes et les alkyl(C₈-C₂₀)-amidalkyl(C₆-C₈)sulfobétaïnes.

Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes tel que la cocobétaïne, les alkyl(C₈-
15 C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaïnes tel que la cocamidopropylbétaïne, et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi la cocamidopropylbétaïne et la cocobétaïne.

Selon un mode de réalisation particulier la composition (2) comprend un ou plusieurs tensioactif(s) cationique(s), en particulier des sels d'amines grasses primaire,
20 secondaire ou tertiaire, éventuellement polyoxyalkylénées, ou des sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges. Parmi les agents tensioactifs cationiques pouvant être présents dans la composition selon l'invention, on préfère plus particulièrement choisir les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure de
25 béhényltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium, et leurs mélanges.

Lorsqu'il(s) est (sont) présent(s), le ou les tensioactif(s) représente(nt) au total particulièrement de 0,01 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition
30 (2) de préférence de 0,5 % à 30 % en poids et encore plus préférentiellement de 1 % à 20 % en poids de la ou composition (2).

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention la composition (2) comprend iii) un ou plusieurs polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, associatifs ou non, substantifs ou non,
35 de préférence épaississants.

Selon un mode de réalisation particulier la composition (2) selon l'invention contient un ou plusieurs polymères épaississants. Les polymères épaississants selon l'invention peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

A titre de polymères épaississants on peut citer les polymères épaississants non
40 associatifs à motifs sucres.

Par motif sucre on entend au sens de la présente invention un motif issu d'un carbohydrate de formule $C_n(H_2O)_{n-1}$ ou $(CH_2O)_n$ pouvant être éventuellement modifié par substitution, et/ou par oxydation et/ou par déshydratation.

Les motifs sucre pouvant entrer dans la composition des polymères épaississants de l'invention sont de préférence issus des sucres suivants : i) glucose ; ii) galactose ; iii) arabinose ; iv) rhamnose ; v) mannose ; vi) xylose ; vii) fucose ; viii) anhydrogalactose ; ix) acide galacturonique ; x) acide glucuronique ; xi) acide mannuronique ; xii) galactose sulfate ; xiii) anhydrogalactose sulfate et xiv) le fructose.

On peut notamment citer à titre de polymères épaississants de l'invention les gommes natives telles que :

- a) les exsudats d'arbres ou d'arbustes dont :
- la gomme arabique (polymère ramifié de galactose, d'arabinose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme ghatti (polymère issu d'arabinose, de galactose, de mannose, de xylose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme karaya (polymère issu d'acide galacturonique, de galactose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme tragacante (ou adragante) (polymère d'acide galacturonique, de galactose, de fucose, de xylose et d'arabinose) ;
- b) les gommes issues d'algues dont :
- l'agar (polymère issu de galactose et d'anhydrogalactose) ;
 - les alginates (polymères d'acide mannuronique et d'acide glucuronique) ;
 - les carraghénanes et les furcelleranes (polymères de galactose sulfate et d'anhydrogalactose sulfate) ;
- c) les gommes issus de semences ou tubercules dont :
- la gomme de guar (polymère de mannose et de galactose) ;
 - la gomme de caroube (polymère de mannose et de galactose) ;
 - la gomme de fenugrec (polymère de mannose et de galactose) ;
 - la gomme de tamarin (polymère de galactose, de xylose et de glucose) ;
 - la gomme de konjac (polymère de glucose et mannose) ;
- d) les gommes microbiennes dont :
- la gomme de xanthane (polymère de glucose, de mannose acétate, de mannose/acide pyruvique et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme de gellane (polymère de glucose partiellement acylé, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme de scléroglycane (polymère du glucose) ;
- e) les extraits de plantes dont :
- la cellulose (polymère du glucose) ;
 - l'amidon (polymère du glucose) et
 - l'inuline.

Ces polymères peuvent être modifiés par voie physique ou chimique. A titre de traitement physique on peut citer notamment la température.

A titre de traitements chimiques on peut citer les réactions d'estérification, d'étherification, d'amidification, d'oxydation. Ces traitements permettent de conduire à
5 des polymères qui peuvent être notamment non ioniques, anioniques ou amphotères.

De préférence ces traitements chimiques ou physiques sont appliqués sur les gommages de guar, les gommages de caroube, les amidons et les celluloses.

Les gommages de guar non-ioniques utilisables selon l'invention peuvent être modifiées par des groupements (poly)hydroxylakyle en C₁-C₆.

10 Parmi les groupements (poly)hydroxylakyle en C₁-C₆, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Ces gommages de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants tel que
15 par exemple des oxydes de propylène avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

Le taux d'hydroxylakylation varie de préférence de 0,4 à 1,2 et correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommé par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar.

20 De telles gommages de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxylakyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120 par la société RHODIA CHIMIE.

Les molécules d'amidons utilisés dans la présente invention peuvent avoir comme
25 origine botanique les céréales ou encore les tubercules. Ainsi, les amidons sont par exemple choisis parmi les amidons de maïs, de riz, de manioc, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois.

Les amidons peuvent être modifiés par voie chimique ou physique : notamment par une ou plusieurs des réactions suivantes : prégélatinisation, oxydation, réticulation,
30 estérification, étherification, amidification, traitements thermiques.

On utilisera préférentiellement des phosphates de diamidon ou des composés riches en phosphate de diamidon comme le produit proposé sous les références PREJEL VA-70-T AGGL (phosphate de diamidon de manioc hydroxypropylé gélatinisé) ou PREJEL TK1 (phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) ou PREJEL 200 (phosphate
35 de diamidon de manioc acétylé gélatinisé) par la Société AVEBE ou STRUCTURE ZEA de NATIONAL STARCH (phosphate de diamidon de maïs gélatinisé).

Selon l'invention, on peut aussi utiliser des amidons amphotères, ces amidons amphotères comprennent un ou plusieurs groupements anioniques et un ou plusieurs groupements cationiques. Les groupements anioniques et cationiques peuvent être liés
40 au même site réactif de la molécule d'amidon ou à des sites réactifs différents; de

préférence ils sont liés au même site réactif. Les groupements anioniques peuvent être de type carboxylique, phosphate ou sulfate et de préférence carboxylique. Les groupements cationiques peuvent être de type amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.

5 Les molécules d'amidons peuvent être issues de toutes les sources végétales d'amidon telles que notamment le maïs, la pomme de terre, l'avoine, le riz, le tapioca, le sorgho, l'orge ou le blé. On peut également utiliser les hydrolysats des amidons cités ci-dessus. L'amidon est de préférence issu de la pomme de terre.

10 Les polymères épaississants non associatifs de l'invention peuvent être des polymères cellulosiques ne comportant pas de chaîne grasse en C₁₀-C₃₀ dans leur structure.

Par polymère « *cellulosique* », on entend selon l'invention tout composé polysaccharidique possédant dans sa structure des enchaînements de résidus glucose unis par des liaisons β -1,4 ; outre les celluloses non substituées, les dérivés de celluloses 15 peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques.

Ainsi, les polymères cellulosiques de l'invention peuvent être choisis parmi les celluloses non substituées y compris sous une forme microcristalline et les éthers de cellulose.

20 Parmi ces polymères cellulosiques, on distingue les éthers de celluloses, les esters de celluloses et les esters éthers de celluloses.

Parmi les esters de celluloses, on trouve les esters inorganiques de cellulose (nitrates, sulfates ou phosphates de cellulose...), les esters organiques de cellulose (monoacétates, triacétates, amidopropionates, acétatebutyrates, acétatepropionates ou acétatetrimellitates de cellulose...) et les esters mixtes organique/inorganique de 25 cellulose tels que les acétatebutyratesulfates et les acétatepropionatesulfates de cellulose. Parmi les esters éthers de cellulose, on peut citer les phtalates d'hydroxypropylméthylcellulose et les sulfates d'éthylcellulose.

Parmi les éthers de cellulose non ioniques sans chaîne grasse en C₁₀-C₃₀ i.e. « *non associatifs* », on peut citer les (C₁-C₆)alkylcelluloses telles que les méthylcelluloses et les 30 éthylcelluloses (par exemple Ethocel standard 100 Premium de DOW CHEMICAL) ; les (poly)hydroxy(C₁-C₆)alkylcelluloses telles que les hydroxyméthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses (par exemple Natrosol 250 HHR proposé par AQUALON) et les hydroxypropylcelluloses (par exemple Klucel EF d'AQUALON); les celluloses mixtes (poly)hydroxy(C₁-C₆)alkyl-(C₁-C₆)alkylcelluloses telles que les hydroxypropyl- 35 méthylcelluloses (par exemple Methocel E4M de DOW CHEMICAL), les hydroxyéthyl-méthylcelluloses, les hydroxyéthyl-éthylcelluloses (par exemple Bermocoll E 481 FQ d'AKZO NOBEL) et les hydroxybutyl-méthylcelluloses.

Parmi les éthers de cellulose anioniques sans chaîne grasse, on peut citer les 40 (poly)carboxy(C₁-C₄)alkylcelluloses et leurs sels. A titre d'exemple, on peut citer les carboxyméthylcelluloses, les carboxyméthylméthylcelluloses (par exemple Blanose 7M

de la société AQUALON) et les carboxyméthylhydroxyéthylcelluloses et leurs sels de sodium.

Parmi les éthers de cellulose cationiques sans chaîne grasse on peut citer les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits
5 notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les (poly)hydroxy(C₁-C₄)alkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de
10 méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium. Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat® L 200" et "Celquat® H 100" par la Société National Starch.

Parmi les polymères épaississants non associatifs sans motifs sucre utilisables, on peut citer les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacryliques
15 réticulés, homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide seuls ou en mélanges.

Une première famille de polymères épaississants non associatifs convenable est représentée par les homopolymères d'acide acrylique réticulés.

20 Parmi les homopolymères de ce type, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société NOVEON ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA.

Les polymères épaississants non associatifs peuvent être aussi des copolymères
25 d'acide (méth)acryliques réticulés tels que le polymère vendu sous la dénomination AQUA SF1 par la société NOVEON.

Les polymères épaississants non associatifs peuvent être choisis parmi les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et leurs
copolymères réticulés d'acrylamide.

30 Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères.

La composition peut de même comprendre, à titre de polymères épaississants non
35 associatifs, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide.

A titre d'exemples d'homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit
vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les
copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous
40 le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société

HOECHST. On pourra notamment se référer aux documents FR 2 416 723, US 2798053 et US 2923692 pour ce qui a trait à la description et à la préparation de tels composés.

Parmi les polymères épaississants des phases aqueuses, on peut aussi citer les polymères associatifs non cellulosiques bien connus de l'homme de l'art et notamment de nature non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

Il est rappelé que les « *polymères associatifs* » sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.

Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe.

Par « *groupement hydrophobe* », on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Parmi les polymères associatifs de type anionique, on peut citer :

- **(a)** ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux-ci.

Parmi ces polymères associatifs anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse, et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Stearth 10), notamment ceux vendus par la société CIBA sous les dénominations SALCARE SC80® et SALCARE SC90® qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

- **(b)** ceux comportant i) au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et ii) au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé.

Des esters d'alkyles (C_{10} - C_{30}) d'acides carboxyliques insaturés utiles à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10} - C_{30} (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10} - C_{30} (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

On peut également citer le terpolymère acide acrylique/méthacrylate de lauryle/vinylpyrrolidone commercialisé sous l'appellation Acrylidone LM par la Société ISP.

- (c) les terpolymères d'anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} / maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} /maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608® par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

- (d) les terpolymères acryliques comprenant :

- i) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique [A],
- ii) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β -monoéthylénique non-tensio-actif différent de [A],
- iii) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,

tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényl benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

- (e) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'alcool en C₁-C₄.

A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22® vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné.

- 5 - (f) Les polymères amphiphiles comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe. Ces polymères peuvent être réticulés ou non-réticulés. Ils sont de préférence réticulés.

10 Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques, les acides N-(C₁-C₂₂)alkyl(méth)acrylamido-(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

15 Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

25 Les polymères de cette famille peuvent notamment être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C₆-C₂₂, et tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO 00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly-alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

35 Les polymères préférés de cette famille sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique.

40 Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly-alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la

vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

- 5 ○ « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - *Chinese Journal of Polymer Science* Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. »
- « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - *Macromolecules*, Vol. 33,
- 10 N° 10 (2000), 3694-3704 » ;
- « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - *Langmuir*, , Vol. 16, N°12, (2000) 5324-5332 » ;
- « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-
- 15 methylpropanesulfonate and associative macromonomers - *Polym. Preprint, Div. Polym. Chem.*, 40(2), (1999), 220-221».

Parmi ces polymères, on peut citer :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15
- 20 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;
- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à
- 25 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C₆-C₁₈)alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US-5089578.

On peut également citer les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

30 Parmi les polymères associatifs cationiques on peut citer :

- (I) Les polyuréthanes associatifs cationiques ;
- (II) Le composé commercialisé par la société NOVEON sous la dénomination AQUA CC et qui correspond à la dénomination INCI POLYACRYLATE-1 CROSSPOLYMER.

35 Le POLYACRYLATE-1 CROSSPOLYMER est le produit de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- un méthacrylate de di(alkyl en C₁-C₄) amino(alkyle en C₁-C₆),
- un ou plusieurs esters d'alkyle en C₁-C₃₀ et de l'acide (méth)acrylique,
- un méthacrylate d'alkyle en C₁₀-C₃₀ polyéthoxylé (20-25 moles de motif oxyde d'éthylène),
- 40 ○ un allyl éther de polyéthylèneglycol/polypropylèneglycol 30/5,

- un méthacrylate d'hydroxy(alkyle en C₂-C₆), et
 - un diméthacrylate d'éthylèneglycol.
- 5 - (III) les (poly)hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle
- 10 comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci. Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle. On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en C₈-
- 15 C₃₀, telles que les produits QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18-B® (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8® (alkyle en C₁₈) vendus par la société AQUALON, les produits CRODACEL QM®, CRODACEL QL® (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS® (alkyle en C₁₈) vendus par la société CRODA et le produit SOFTCAT SL 100® vendu par la société AQUALON.

- 15 - (IV) les Polymères polyvinylactames cationiques.

De tels polymères sont par exemple décrits dans la demande de brevet WO-00/68282.

- 20 Comme polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention, on utilise notamment les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyl diméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyl diméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryl diméthylméthacrylamidopropylammonium.

- 25 Les polymères associatifs amphotères sont choisis de préférence parmi ceux comportant au moins un motif cationique non cyclique. Plus particulièrement encore, on préfère ceux préparés à partir ou comprenant 1 à 20 moles % de monomère comportant une chaîne grasse, et de préférence 1,5 à 15 moles % et plus particulièrement encore 1,5 à 6 moles %, par rapport au nombre total de moles de monomères.

- 30 Des polymères associatifs amphotères selon l'invention sont par exemple décrits et préparés dans la demande de brevet WO 9844012.

Parmi les polymères associatifs amphotères selon l'invention, on préfère les terpolymères acide acrylique / chlorure de (méth)acrylamidopropyl triméthyl ammonium / méthacrylate de stéaryle.

- 35 Les polymères associatifs de type non ionique utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi :

- (a) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse dont on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216® ou GANEX V216® (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.
- 40

- les produits ANTARON V220® ou GANEX V220® (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.
- (b) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208®.
- (c) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.
- (d) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.
- (e) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX® proposés par la société SUD-CHEMIE.
- (f) les celluloses ou leurs dérivés, modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyls, arylalkyls, alkylaryls ou leurs mélanges où les groupes alkyls sont en C₈- et en particulier :
 - les alkylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques telles que les produits NATROSOL PLUS GRADE 330 CS et POLYSURF 67 (alkyle en C₁₆) vendus par la société AQUALON ;
 - les nonoxynylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques tels que le produit AMERCELL HM-1500 vendu par la société AMERCHOL ;
 - les alkylcelluloses non-ioniques telles que le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL ;
- (g) les dérivés de guar associatifs comme les hydroxypropylguars modifiés par une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (modifié par une chaîne alkyle en C₂₂) vendu par la société LAMBERTI ; le produit MIRACARE XC 95-3 (modifié par une chaîne alkyle en C₁₄) et le produit RE 205-146 (modifié par une chaîne alkyle en C₂₀) vendus par RHODIA CHIMIE.

De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à

la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquence par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205® à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates® 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184®.

On peut également citer le produit ELFACOS T210® à chaîne alkyle en C₁₂₋₁₄ et le produit ELFACOS T212® à chaîne alkyle en C₁₈ de chez AKZO.

Le produit DW 1206B® de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C₂₀ et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le RHEOLATE® 255, le RHEOLATE® 278 et le RHEOLATE® 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - *Colloid Polym. Sci* 271, 380.389 (1993).

Plus particulièrement encore on préfère utiliser un polyéther polyuréthane susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins trois composés comprenant (i) au moins un polyéthylèneglycol comprenant de 150 à 180 moles d'oxyde d'éthylène, (ii) de l'alcool stéarylique ou de l'alcool décylrique et (iii) au moins un diisocyanate.

De tels polyéther polyuréthanes sont vendus notamment par la société ROHM & HAAS sous les appellations ACULYN 46® et ACULYN 44® [l'ACULYN 46® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition (2) comprend un ou plusieurs polymère(s) substantif(s) non ionique(s), cationique(s) ou amphotère(s) de préférence cationique(s) ou amphotère(s). Plus particulièrement les polymères substantifs sont choisis parmi les cationiques.

5 Le caractère substantif (c'est à dire l'aptitude au dépôt sur les cheveux) des polymères est classiquement déterminé au moyen du test décrit par Richard J. Crawford, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1980, 31 - (5) - pages 273 à 278 (révélation par colorant acide Red 80).

10 Ces polymères substantifs sont notamment décrits dans la littérature dans la demande de brevet EP-A-0557203.

Parmi les polymères substantifs du type homopolymère ou copolymère d'halogénure de diméthylallylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier :

- 15 - les polymères de sels de diallyldiméthylammonium en particulier les halogénures (chlorure) de diallyldiméthylammonium comme les polyquaternium-6
- les copolymères de sels de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique, en particulier les halogénures (chlorure) de sels de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique comme celui de proportions (80/20 en poids) vendu sous la dénomination Merquat 280 Dry par la société Calgon;
- 20 - les copolymères de sels de diallyldiméthylammonium en particulier les halogénures (chlorure) de diallyldiméthylammonium et de l'acrylamide.

Parmi les polymères substantifs du type polymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier les produits qui sont dénommés dans le dictionnaire CTFA (5ème édition, 1993)

25 "Polyquaternium 37" , "Polyquaternium 32" et "Polyquaternium 35" , qui correspondent respectivement, en ce qui concerne le "Polyquaternium 37", au poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium) réticulé, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC95 par la société Allied Colloids, en ce qui concerne le "Polyquaternium 32", au copolymère réticulé de l'acrylamide et du

30 chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC92 par la société Allied Colloids, et en ce qui concerne le "Polyquaternium 35", au méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyl-diméthylacétylammonium.

35 Les polymères substantifs du type polyammonium quaternaire utilisables selon l'invention sont les suivants :

- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (α) suivante : $-(CH_3)_2N^+-(CH_2)_3-(CH_3)_2N^+-(CH_2)_6-$, $2X^-$ avec X^- , identiques ou différents, représentant un contre ion anionique tel que défini précédemment, en particulier
- 40 halogénure tel que Cl^- , ces polymères sont préparés et décrits dans le brevet français

2 270 846, on préfère les polymères à motifs récurrents de formule (α) dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 ;

- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (β) suivante :
 5 $-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3-$, 2X^- avec X^- tel que défini pour (α), ces polymères sont préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, on préfère les polymères à motifs récurrents de formule (β) dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 ;
- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (γ) suivante :
 10 $-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_p-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{G}-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_p-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, 2X^-
 dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, G peut représenter une liaison ou un groupe $-(\text{CH}_2)_r-\text{C}(\text{O})-$ dans lequel r désigne un nombre entier égal à 4 ou à 7, ces polymères sont préparés et décrits dans les brevets US 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282, on préfère les polymères à motifs récurrents de formule (γ)
 15 dont le poids moléculaire ceux dont la masse moléculaire est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000.

De préférence le ou les polymères de l'invention sont choisis parmi les polymères épaississants non associatifs et plus préférentiellement choisis parmi les polymères
 20 cellulosiques en particulier les éthers de cellulose non ionique (poly)hydroxy(C_1 - C_4)alkylcellulose tel que l'hydroxyethylcellulose (HEC), et les gommes microbiennes telles que les gomme de xanthane.

De préférence, la composition (2) comprend un ou plusieurs polymères, de préférence choisi parmi les polymères épaississants non associatifs et plus préférentiellement choisis parmi les polymères cellulosiques en particulier les éthers de
 25 cellulose non ionique (poly)hydroxy(C_1 - C_4)alkylcellulose tel que l'hydroxyethylcellulose (HEC), et les gommes microbiennes telles que les gomme de xanthane .

Lorsqu'il(s) est (sont) présent(s), le ou les polymères est ou sont présents dans la composition (2) selon l'invention dans une teneur allant de 0,01 à 10 % en poids et de préférence de 0,1 à 5 % en poids plus préférentiellement de 0,5 à 3 % en poids par
 30 rapport au poids total de la composition (2).

La composition (2) tinctoriale et celle issue du mélange de (1) et (2) utiles dans le cadre de l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous
 35 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.

Le procédé de coloration de l'invention comprend le mélange juste avant emploi de la composition (1) avec la composition (2) et l'application sur les fibres kératiniques du mélange de la composition issue du mélange (1) + (2).

Le mélange du procédé est effectué en respectant de préférence un ratio en poids composition (1) / composition (2) compris entre 10 / 1 et 1 / 10, mieux entre 1/1 et 1 / 5 tel que 1/4.

- 5 La composition (1) et/ou la composition (2) utile dans le cadre de l'invention peuvent de plus comprendre une base d'oxydation. Cette base d'oxydation peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation, par exemple les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
- 10 Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl
- 15 paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la
- 20 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)
- 25 paraphénylènediamine, la 4 aminophényl pyrrolidine, la 2 thiényl paraphénylène diamine, le 2- β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 2-(2,5-diaminophényl)éthanol, la 2-(méthoxyméthyl)benzène-1,4-diamine, le 3(-2,5-diaminophényl)propane-1-ol, le chlorure de 1-{3-[(4-aminophényl)amino]propyl}-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium et leurs sels d'addition avec un acide.
- 30 Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro
- 35 paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la 2-(2,5-diaminophényl)éthanol, la 2-(méthoxyméthyl)benzène-1,4-diamine, la 3(-2,5-diaminophényl)propane-1-ol, le chlorure de 1-{3-[(4-aminophényl)amino]propyl}-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.
- 40 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -

hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino-3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques et les dérivés de type pyrazolo[1,2a]pyrazol-1-one et les dérivés de type pyrazolopyridines tels que décrits dans les demandes de brevet européen Nos 1 792 903 et 1 792 606.

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

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

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

Parmi les dérivés de type pyrazolo[1,2a]pyrazol-1-one, on peut citer les composés comme le 2,3-diamino-6,7-dihydro,1H-5H-pyrazolo[1,2a]pyrazol-1-one.

La composition (1) et/ou (2) utile dans le cadre de l'invention peuvent contenir de plus un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

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

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre de l'invention pour les bases d'oxydation et les coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

Si la ou les bases d'oxydation sont présentes dans la composition tinctoriale (1) selon l'invention, sa ou leur quantité varie de préférence de 0,001 à 10% en poids, et plus préférentiellement de 0,005 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

S'ils sont présents, le ou les coupleurs sont en général présents en une quantité allant de 0,001 à 10% en poids, et plus préférentiellement de 0,005 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition (1) et/ou (2) utile dans le cadre de l'invention peuvent éventuellement
 5 comprendre au moins un colorant direct additionnel conventionnellement utilisé pour la teinture des fibres kératiniques. Celui-ci peut être choisi parmi les espèces anioniques, cationiques ou non ioniques.

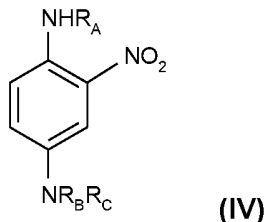
A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, azométhiniques, méthiniques, tétraazapenthaméthiniques,
 10 anthraquinoniques, naphthoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques indigoïdes, xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ceux dérivés du triarylméthane et les colorants naturels, seuls ou en mélanges.

Il peut par exemple être choisi parmi les colorants benzéniques nitrés rouges ou orangés suivants : le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(γ -hydroxypropyl)amino benzène, le N-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène, le 1-amino-3-méthyl-4-N-(β -hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β -hydroxyéthyl)amino benzène, le 1,4-diamino-2-nitrobenzène, le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène, la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine, le 1-amino-2-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino-5-chloro benzène, la 2-nitro-4-amino-diphénylamine, le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène, le 1-(β -aminoéthyl)amino-2-nitro-4-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 1-(β,γ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène, le 1-méthoxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino benzène, la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine, le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.
 20

Le colorant direct additionnel peut aussi être choisi parmi les colorants directs benzéniques nitrés jaunes et jaune-verts, on peut par exemple citer les composés choisis parmi : le 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène, le 1-méthylamino-2-nitro-5-(β,γ -dihydroxypropyl)oxy benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène, le 1-(β -aminoéthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène, le 1,3-di(β -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chlorobenzène, le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène, la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline, l'acide 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique, l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène, le 4-(β,γ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène, le 1-(β -uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène, le 1,3-diamino-4-nitrobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène, le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.
 35

On peut aussi mentionner les colorants directs benzéniques nitrés bleus ou violets,
 40 comme par exemple le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-

- nitrobenzène, le 1-(γ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β,γ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, les 2-nitroparaphénylènediamines de formule (IV) suivante :



Formule (IV) dans laquelle :

- R_B représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical β -hydroxyéthyle ou β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle ;
 - R_A et R_C , identiques ou différents, représentent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, γ -hydroxypropyle, ou β,γ -dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R_B , R_C ou R_A représentant un radical γ -hydroxypropyle et R_B et R_C ne pouvant désigner simultanément un radical β -hydroxyéthyle lorsque R est un radical γ -hydroxypropyle.
- On peut retrouver ces composés de formule (III) dans le brevet français FR 2 692 572.

Parmi les colorants directs azoïques utilisables selon l'invention, on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772, EP 714954, FR 2 822 696, FR 2 825 702, FR 2 825 625, FR 2 822 698, FR 2 822 693, FR 2 822 694, FR 2 829 926, FR 2 807 650, WO 02/078660, WO 02/100834, WO 02/100369, FR 2 844 269.

Parmi ces composés on peut tout particulièrement citer les colorants suivants : les halogénures de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium, les halogénures de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium, les halogénures ou alkyl sulfates de 1-méthyl-4-[(méthylphénylhydrazono)méthyl]-pyridinium.

On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3ème édition : Disperse Red 17, Acid Yellow 9, 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, Acid Yellow 23, Acid Orange 24, Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β -hydroxyéthyl)aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants : Disperse Red 15, 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, Basic Blue 22, Disperse Violet 15, Basic Blue 99, ainsi que les

composés suivants : la 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone, la 1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone, la 1-aminopropylaminoanthraquinone, la 5-β-hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone, la 2-aminoéthylaminoanthraquinone, la 1,4-bis-(β,γ-dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

5 Parmi les colorants aziniques, on peut citer les composés suivants : Basic Blue 17, Basic Red 2.

Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants : Basic Green 1, Acid blue 9, Basic Violet 3, Basic Violet 14, Basic Blue 7, Acid Violet 49, Basic Blue 26, Acid Blue 7.

10 Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants : la 2-β-hydroxyéthylamino-5-[bis-(β-4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone, la 2-β-hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone, la 3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine, la 3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine, la 3-[4'-N-(éthyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

Parmi les colorants de type tétraazapentaméthiniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants : le chlorure de 2-((E)-{(E)-[(1,3-diméthyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidène)hydrazono]méthyl}diazényl)-1,3-diméthyl-1H-imidazol-3-ium ; le chlorure de 2-{(E)-[(1Z)-N-(1,3-diméthyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidène)éthanehydrazono]diazényl}-1,3-diméthyl-1H-imidazol-3-ium ; le chlorure de 4-méthoxy-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(4-méthoxy-1-méthylpyridin-2(1H)-ylidène)hydrazono]éthyl}diazényl)-1-méthylpyridinium ; le chlorure de 1-méthyl-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(1-méthylpyridin-2(1H)-ylidène)hydrazono]éthyl}diazényl)pyridinium ; le chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-[(E)-{(1E)-1-[(2E)-[1-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2(1H)-ylidène]hydrazono]éthyl}diazényl]pyridinium ; le chlorure de 1-méthyl-2-((E)-{(E)-[(2Z)-(1-méthylpyridin-2(1H)-ylidène)hydrazono]méthyl}diazényl)pyridinium ; l'acétate de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-[(E)-{(E)-{(2E)-[1-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2(1H)-ylidène]hydrazono}-méthyl}diazényl]pyridinium.

30 Parmi les colorants directs additionnels naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldehyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

35 S'ils sont présents, la teneur en colorants directs additionnels dans la composition varie en général de 0,001 à 20%, et de préférence de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids de la composition.

40 Les compositions (1) et (2) utiles dans le cadre de l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture

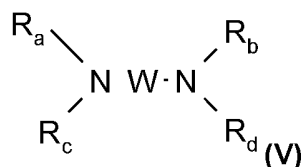
des cheveux, tels que des agents épaississants minéraux, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des argiles. Ces adjuvants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids de la composition.

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

Le pH de la composition aqueuse (2) utile dans le cadre de l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux comme par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou les acides organiques comme par exemple les composés comprenant au moins une fonction acide carboxylique comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, une fonction acide sulfonique, une fonction acide phosphonique ou une fonction acide phosphorique.

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 (V) suivante :



Formule (V) dans laquelle W est un (C₁-C₆)alkylène, linéaire ou ramifié, tel que propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Selon un mode de réalisation particulier un agent oxydant est utilisé dans le procédé de coloration. L'agent oxydant sera aussi nécessaire pour l'obtention d'un éclaircissement simultané des fibres kératiniques (coloration éclaircissante) et/ou lorsque la composition (1) et/ou (2) contien(n)ent des bases d'oxydation ou des coupleurs.

Lorsqu'un agent oxydant est mis en œuvre, il peut être présent dans la composition (2) de l'invention. Ou alors mélangé juste avant emploi avec (1) et (2). Le ou les agents oxydants peuvent aussi être appliqués séparément, en pré ou post traitement.

L'agent oxydant peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates, ainsi que les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. De préférence, l'agent oxydant sera le peroxyde d'hydrogène.

Dans le cas où l'agent oxydant ou les agents oxydants seront présents dans la composition (2) selon l'invention, sa quantité ou leur quantité variera de préférence de 1 à 95 % en poids, mieux de de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans le procédé de coloration de l'invention l'application de la composition issue du mélange des compositions (1) et (2) telles que définies précédemment peut être ou non suivie d'un rinçage.

Le temps de pose, sur les fibres kératiniques, en particulier humaines telles que les cheveux, de la composition issue du mélange des compositions (1) et (2) est généralement compris entre 3 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 40 minutes, encore plus préférentiellement entre 10 et 30 minutes.

La température d'application est généralement mise en œuvre à la température ambiante, de préférence entre 25 et 55°C.

Après application du mélange des compositions (1) et (2) sur les fibres kératiniques, pendant un temps de pose tels que défini précédemment, et à une température comprise entre 25 et 55 °C, les fibres kératiniques sont de préférence rincées, shampooinées et séchées.

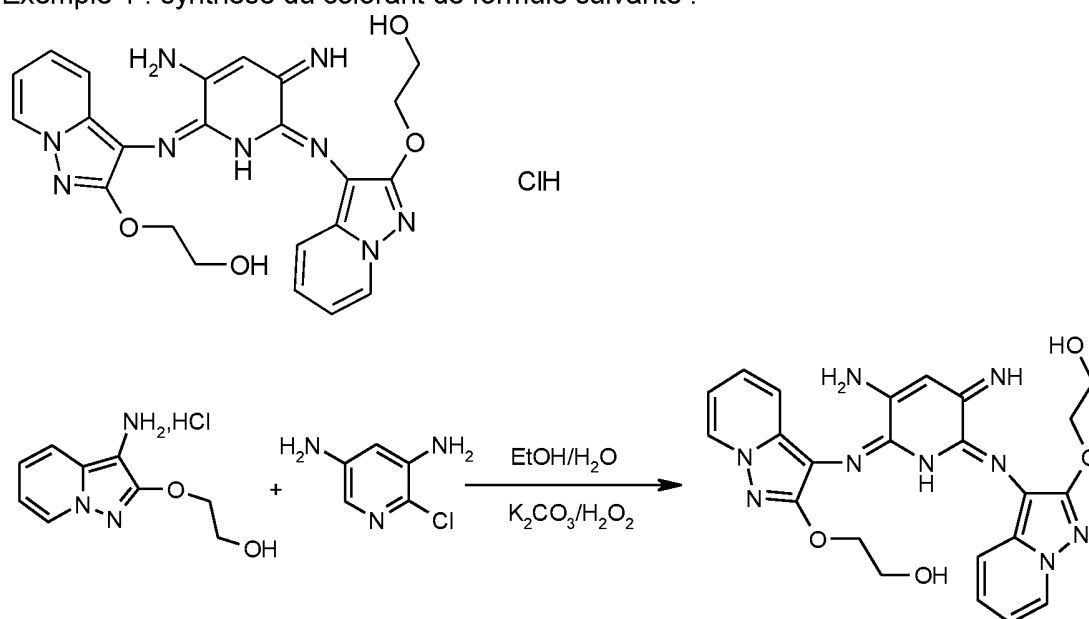
Selon un mode de réalisation particulier du procédé de coloration de l'invention i) le mélange des compositions (1) et (2) est appliqué sur les fibres kératiniques pendant un temps de pose et à une température tels que défini précédemment, ii) les fibres sont éventuellement rincées, shampooinées et séchées, puis le procédé de coloration de l'invention qui met en œuvre les étapes i) et éventuellement ii) est répété de 1 à 6 fois, de préférence de 1 à 4 fois, plus préférentiellement de 1 à 3 fois.

La présente invention a également pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou kit comprenant au moins deux compartiment séparés comprenant dans le premier compartiment la composition (1) telle que définie précédemment et un second compartiment comprenant la composition (2) telle que définie précédemment. Ledit kit permet de mettre en œuvre le procédé pour la coloration des fibres kératiniques décrit ci-dessus.

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

EXEMPLES

Exemple 1 : synthèse du colorant de formule suivante :



- 5 Dans un ballon monocol de 1 litre muni d'une garde de chlorure de calcium, on introduit 500 ml d'éthanol puis sous agitation 50 g (0,2177 mole) du chlorhydrate du 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol .

A cette solution, sont ajoutés 14,2 g (0,986 mole) de 2-chloropyridine-3,5-diamine et 60,3 ml (0,346 mole) de N-éthyl-N-(propan-2-yl)propan-2-amine.

- 10 La solution ainsi obtenue est agitée à température ambiante pendant 4 jours. Le précipité noir formé est isolé par filtration, lavé avec de l'eau puis séché au dessiccateur sous vide à 30°C en présence d'un desséchant, jusqu'à poids constant. On obtient ainsi un solide noir.

- 15 Les analyses spectrométriques montrent que le composé obtenu correspond à la structure ci-dessus.

Exemple 2

Les compositions suivantes ont été réalisées :

COMPOSITION (1)

ingrédients	% en poids (g)
Colorant de l'exemple (1)	2,44
Alcool benzylique	24,39
Ethanol	Qsp 100

COMPOSITION (2)

Ingrédients	% en poids (g)
Hydroxyethylcellulose	0,881
Gomme de Xanthane	0,377
Triéthanolamine	0,176
Phénoxyéthanol	1,258
Caprylyl Glycol	1,258
Eau	Qsp 100

Au moment de l'emploi, on mélange 20,5 g de composition (1) avec 79,5 g de composition (2). Après mélange de la composition (1) avec (2) on obtient un gel de pH = 7.

- 5 Le mélange est appliqué sur des mèches de cheveux naturels à 90% blancs.

1^{ère} application:

- 10 Après 30 mn de pose à température ambiante (27°C), les cheveux sont rincés, shampooinés, puis séchés. On obtient des cheveux de nuance « gris clair » uniforme.

Les 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} applications_sont réalisées de façon identique à la première.

On obtient alors une coloration progressive* qui après plusieurs applications consécutives tend vers un gris foncé naturel.

- 15 *Progressive, signifie qu'après chaque application on obtient un foncement et/ou une montée de couleur significatif après chaque application.

- 20 On a évalué les couleurs des mèches ainsi obtenues avec le colorant 1, utilisé dans le même support de teinture pH 7, dans le système CIE L* a* b*, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotometer CM2600D (composantes spéculaires incluses, illuminant D65, angle 10°).

Dans ce système $L^* a^* b^*$, les trois paramètres désignent respectivement L^* : l'intensité de la couleur, a^* : indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* : l'axe de couleur bleu/jaune. Pour l'intensité, plus la valeur est faible, plus la couleur est sombre et intense.

La variation de la coloration ou gain de la montée de la couleur est la différence de couleur entre les mèches de cheveux blanc naturels (BN) traitées avec la composition selon l'invention, et les mèches non-traitées, est mesurée par (ΔE) selon l'équation suivante :

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

Dans cette équation, L^* , a^* et b^* représentent les valeurs mesurées sur cheveux colorés BN selon l'invention et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées selon les mèches non-traitées.

Plus la valeur de ΔE est importante, plus le gain de montée de couleur est grand.

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après.

15

Colorant de l'exemple (1)	L	a	b	ΔE
1 ^{ère} application	36,6	0,3	4,4	33,50
2 ^{ème} application	31,6	0,2	2,8	38,73
3 ^{ème} application	28,5	0,4	2,3	41,79
4 ^{ème} application	26,5	0,2	1,4	43,98

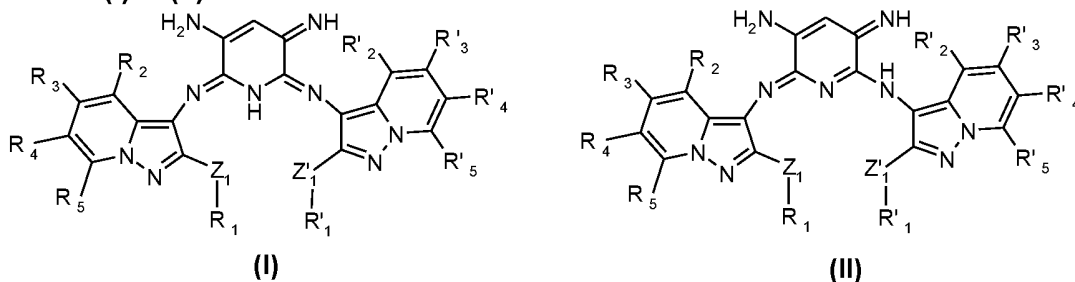
Il apparait donc que le procédé de coloration selon l'invention permet d'obtenir une coloration très performante notamment en termes de montée de couleur et d'intensité et ce dès la première application.

20

REVENDEICATIONS

1. Procédé de coloration des fibres kératiniques, notamment humaines, telles que les cheveux, qui consiste à mélanger ensemble au moins deux compositions (1) et (2), dans lequel :

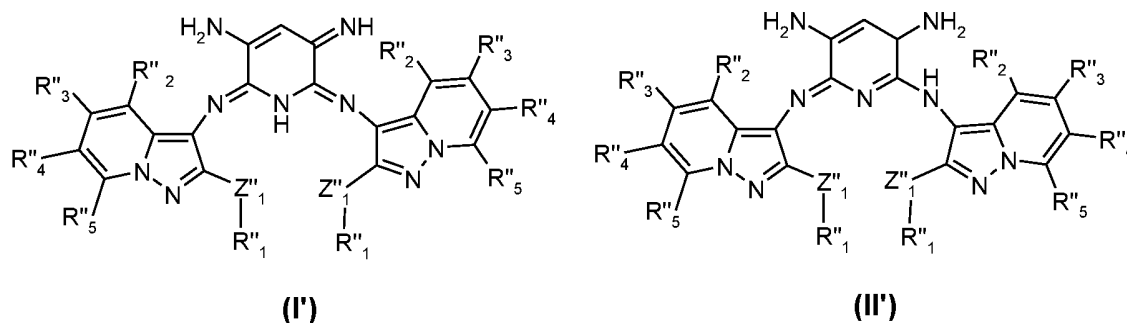
- 5 ➤ la composition (1) est anhydre et comprend un ou plusieurs colorants choisi(s) parmi les colorants de type azométhinique comprenant deux motifs pyrazolopyridines de formules (I) et (II) suivantes :



formules (I) et (II) dans lesquelles :

- 10
- Z_1 représente un atome d'oxygène ou un groupement $-N(R_6)-$;
 - Z'_1 représente un atome d'oxygène ou un groupement $-N(R'_6)-$;
- lorsque Z_1 représente $-N(R_6)-$ et/ou Z'_1 représente $-N(R'_6)-$ alors R_1 et R_6 et/ou R'_1 et R'_6 respectivement, peuvent former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle saturé, insaturé, ou aromatique, éventuellement
- 15 cationique, de 5 à 8 chaînons, éventuellement substitué ;
- R_1 , R'_1 , R_6 , et R'_6 représentent chacun indépendamment :
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C_1-C_{10} éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes non adjacents, de préférence oxygène, et/ou éventuellement
- 20 substitué de préférence par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxyle, ii) (hétéro)cycle saturé, insaturé ou aromatique, cationique ou non, de 5 à 8 chaînons, éventuellement substitué, iii) $-N(R')R''$, iv) $-N^+(R')R''R'''$ avec R' , R'' , et R''' représentant chacun indépendamment un groupe alkyle en C_1-C_6 ; un radical (hétéro)cycle saturé, insaturé ou aromatique, cationique ou non, de 5 à 8
- 25 chaînons, éventuellement substitué ;
- particulièrement R_1 et R'_1 , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (poly)hydroxy(alkyle en C_1-C_6) de préférence hydroxy(alkyle en C_1-C_6) et Z_1 et Z'_1 représentent un atome d'oxygène ;
- R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R'_2 , R'_3 , R'_4 et R'_5 représentent chacun indépendamment :
 - 30 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué,
 - un groupement choisi parmi $-NH_2$, $-N(H)R_{10}$, $-N(R_{11})R_{12}$, OH , $-OR_9$, avec R_9 et R_{10} représentant un alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, R_{11}

- et R_{12} identiques ou différents représentant un alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, R_{11} et R_{12} pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique, de 5 à 8 chaînons renfermant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes ou groupements choisis parmi N, O, S, $S(O)_2$, C(O), l'hétérocycle étant éventuellement substitué, et/ou
- 5
- R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R'_2 , R'_3 , R'_4 et R'_5 forment deux à deux avec des radicaux adjacents un (hétéro)cycle saturé ou insaturé, éventuellement substitué ; étant entendu que lorsque le composé de formule (I) ou (II) est chargé positivement, alors il comporte autant de contre-ion(s) anionique(s) que de charge cationique(s) pour arriver à l'électroneutralité de la molécule ; et
- 10
- la composition (2) est aqueuse, et comprend un ou plusieurs ingrédients choisis parmi :
- i) les solvants hydrotropes ;
 - ii) les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ;
 - 15 iii) les polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques, associatifs ou non, substantif ou non, ou leur mélanges ;
- étant entendu que la composition (2) ne comprend pas de colorant (I) ou (II).
- 20
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_1 et R'_1 sont choisis parmi les groupes suivants i) alkyle en C_1-C_6 ; ii) alkyle en C_1-C_{10} substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyles ; iii) alkyle en C_1-C_6 substitué par un ou plusieurs groupes amino ou (di)alkyl(C_1-C_4)amino tels que diméthylamino ; iv) alkyle en C_1-C_6 substitué par un hétérocycle azoté, par exemple, pipérazinyle, imidazolyle, pyrrolidinyle, morpholinyle,
- 25
- pipéridinyle ; v) $-[(CH_2)_m-O]_p-L-Y$ avec $p = 1,2,3$, de préférence 1 ou 2, $m = 1,2,3$, de préférence 2, L désignant un groupe hydrocarboné divalent en C_1-C_6 , saturé, linéaire ou ramifié, et Y désignant un groupe hydroxyle ou un atome d'hydrogène.
- 30
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les composés de formule (I) ou (II) sont tels que R_2 , R'_2 , R_3 , R'_3 , R_4 , R'_4 , R_5 et R'_5 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, tertibutyle, ou R_4 et R_5 et R'_4 et R'_5 forment ensemble un cycle de 5 à 8 chaînons.
- 35
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les composés de formule (I) ou (II) sont choisis parmi ceux de formule (I') et (II') :



formule (I') et (II') dans lesquelles :

- Z''_1 est choisi par un atome oxygène ou un groupe $-N(R''_6)-$,
lorsque Z''_1 représente $-N(R''_6)-$ alors R''_1 et R''_6 peuvent former ensemble avec
5 l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle saturé, insaturé ou
aromatique de 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué ;
- R''_1 représente un radical alkyle en C_1-C_6 , éventuellement interrompu par un ou
plusieurs atomes d'oxygène non adjacents, et/ou éventuellement substitué par :
 - un radical hydroxyle,
 - 10 - un radical dialkyl(C_1-C_4)amino,
 - un hétérocycle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en
 C_1-C_4 et/ou hydroxy et choisi parmi pyrrolidine, pipéridine, morpholine, pipérazine
et imidazole ;
 - R''_6 représente :
 - 15 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C_1-C_{10} , éventuellement substitué par un radical hydroxy ;
 - $R''_2, R''_3, R''_4, R''_5$ représentent chacun indépendamment :
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- 20 particulièrement, le ou les composés de formule (I') ou (II') sont tels que, lorsque Z''_1
représente un atome d'oxygène, R''_1 désigne un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou
ramifié, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical di(alkyl en C_1-C_4)amino(alkyle en
 C_1-C_6) ; un radical $-[(CH_2)_{m'}-O]_p-L'-Y'$ avec $p' = 1, 2, 3$, de préférence 1 ou 2, $m' = 2$ ou 3,
L' désignant un radical hydrocarboné divalent en C_1-C_6 , saturé et linéaire, et Y' désignant
25 un radical hydroxyle ou un atome d'hydrogène ; un radical alkyle substitué par un
hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle, morpholinyle, pipérazinyle et
imidazolyle, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux
alkyles en C_1-C_4 tels que méthyle, ou hydroxyle ; préférentiellement R''_1 désigne un
radical alkyle saturé en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié, tel qu'un radical méthyle, éthyle, n-
propyle, isopropyle ou tert-butyle ; un radical hydroxyalkyle en C_1-C_6 tel qu'un radical
hydroxyéthyle ou hydroxypropyle ; un radical diméthylaminoéthyle ou
30 diméthylaminopropyle ; un radical $-[(CH_2)_2-O]_p-L'-Y'$ avec $p'= 1$ ou 2, L' désignant un

radical hydrocarboné divalent en C₁-C₆ saturé et linéaire, et Y' désignant un radical hydroxyle ou un atome d'hydrogène tel que -L'-Y' désigne un radical isopropyle ou éthyle ; ou un radical éthyle ou propyle substitué par un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle, morpholinyle, pipérazinyle et imidazolyle, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₄ tels que méthyle, ou hydroxyle.

5. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel les composés (I') ou (II') sont tels que Z''₁ représente NH, R''₁ désigne un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical di(alkyl en C₁-C₄)amino(alkyle en C₁-C₆), un radical alkyle substitué par un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle, morpholinyle, pipérazinyle et imidazolyle, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₄ tels que méthyle, ou hydroxyle.

6. Procédé selon la revendication 3 dans lequel les composés (I') ou (II') sont tels que Z''₁ représente -N(R''₆)-, R''₁ et R''₆ désignent chacun indépendamment un radical alkyle en C₁-C₆ ou un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆, et de préférence, R''₁ et R''₆ sont identiques ; ou R''₁ forme avec R''₆ un cycle, ce cycle est choisi parmi les cycles pyrrolidinyle, piperidinyle, morpholinyle, piperazinyle éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₄ et/ou hydroxy.

7. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les composés de formule (I), (II), (I') ou (II') sont choisis parmi : **1** 2,2'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diylimino)]-diéthanol ; **2** 3,3'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diylimino)]dipropan-1-ol ; **3** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(diméthylamino)éthyl]-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine} ; **4** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(diméthylamino)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine} ; **5** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)-bis{N2-[2-(pyrrolidin-1-yl)éthyl]-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine} ; **6** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(pyrrolidin-1-yl)propyl]-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine} ; **7** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(piperidin-1-yl)éthyl]-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine} ; **8** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(piperidin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine} ; **9** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(morpholin-4-yl)éthyl]-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine} ; **10** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(morpholin-4-yl)-propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine} ; **11** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-

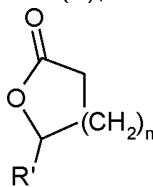
[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **12** N₃,N_{3'}-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N₂-[3-(4-méthylpiperazin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **13** N₃,N_{3'}-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N₂-[2-(1H-imidazol-1-yl)-éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **14** N₃,N_{3'}-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N₂-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **15** 2,2'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyloxy)]diéthanol; **16** 3,3'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyloxy)]dipropan-1-ol; **17** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(diméthylamino)éthoxy]-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **18** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(diméthylamino)propoxy]-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **19** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **20** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(pyrrolidin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **22** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(piperidin-1-yl)éthoxy]-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **23** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(piperidin-1-yl)propoxy]-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **24** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(morpholin-4-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **25** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(morpholin-4-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **26** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **27** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(4-méthylpiperazin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **28** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(1H-imidazol-1-yl)éthoxy]-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **29** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(1H-imidazol-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **30** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-méthoxy)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine); **31** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-éthoxy)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine); **32** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-propoxy)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine); **33** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(propan-2-yloxy)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]; **34** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(2-éthoxyéthoxy)éthoxy]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **35** 2-{2-[(3-{3-amino-6-[(2-[2-(2-hydroxyéthoxy)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-yl]amino)-5-imino-5,6-dihydropyridin-2(1H)-ylidène]amino}pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]-éthoxy}éthanol; **36** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(propan-2-yloxy)éthoxy]-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **37** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-tert-butoxy)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine); **38** N₃,N_{3'}-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(N₂,N₂-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-

- 2,3-diamine); **39** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(N2,N2-diéthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine); **40** 2,2',2'',2'''-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diylnitrilo)]tetraéthanol; **41** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(pyrrolidin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]; **42** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(piperidin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]; **43** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(morpholin-4-yl)pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-amine]; **44** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]; **45** 1,1'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)]dipyrrolidin-3-ol; **46** 1,1'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(nitrilopyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)]dipyrrolidine-3,4-diol; **47** 2,2'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)imino]}diéthanol; **48** 3,3'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo-[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)imino]}dipropan-1-ol; **49** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(diméthylamino)-éthyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **50** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(diméthylamino)-propyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **51** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[2-(pyrrolidin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **52** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[3-(pyrrolidin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **53** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[2-(piperidin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **54** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[3-(piperidin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **55** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[2-(morpholin-4-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **56** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[3-(morpholin-4-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **57** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **58** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N2-[3-(4-méthylpiperazin-1-yl)propyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **59** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[2-(1H-imidazol-1-yl)éthyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **60** N3,N3'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N2-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **61** 2,2'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo-[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)oxy]}diéthanol; **62** 3,3'-{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo-[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)oxy]}dipropan-1-ol; **63** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-

(diméthylamino)éthoxy]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine; **64** N₃,N_{3'}-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{N₂-[3-(diméthylamino)propyl]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **65** N₃,N_{3'}-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-N₂-[2-(pyrrolidin-1-yl)éthyl]pyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine}; **66** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[3-(pyrrolidin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **67** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[2-(piperidin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **68** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[3-(piperidin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **69** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[2-(morpholin-4-yl)éthoxy]-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **70** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[3-(morpholin-4-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **71** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[2-(4-méthylpiperazin-1-yl)éthoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **72** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-[3-(4-méthylpiperazin-1-yl)propoxy]pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **73** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[2-(1H-imidazol-1-yl)éthoxy]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **74** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{2-[3-(1H-imidazol-1-yl)propoxy]-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **75** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-méthoxy-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine); **76** N₂-(2-éthoxy-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-yl)-6-[(2-éthoxy-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-yl)imino]-3-imino-3,6-dihydropyridine-2,5-diamine; **77** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(6,7-diméthyl-2-propoxy)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine); **78** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis{6,7-diméthyl-2-(propan-2-yloxy)-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine}; **79** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(2-tert-butoxy-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine); **80** N₃,N_{3'}-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(N₂,N₂,6,7-tetraméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine); **81** N₃,N_{3'}-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis(N₂,N₂-diéthyl-6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-2,3-diamine); **82** 2,2',2'',2'''-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)nitrilo]]tetraéthanol; **83** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[6,7-diméthyl-2-(pyrrolidin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]; **84** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[6,7-diméthyl-2-(piperidin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]; **85** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[6,7-diméthyl-2-(morpholin-4-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]; **86** N,N'-(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[6,7-diméthyl-2-(4-méthylpiperazin-1-yl)pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-amine]; **87** 1,1'-[(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)]]dipyrrolidin-3-ol; **88** 1,1'-

{{(5-amino-3-iminopyridine-2,6(1H,3H)-diylidène)bis[nitrilo(6,7-diméthylpyrazolo[1,5-a]pyridine-3,2-diyl)}}dipyrrolidine-3,4-diol ainsi que leurs formes leucos, leurs isomères optiques, isomères géométriques, tautomères, solvates et sels d'addition.

- 5 8. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les composés de formule (I), (I'), (II), ou (II') sont présents en une quantité allant de 0,01 à 15% en poids, particulièrement de 0,05 à 10% en poids, préférentiellement de 0,1 à 5 % par rapport au poids total de la composition (1).
- 10 9..Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition (1) comprend un ou plusieurs solvant(s) hydrotrope(s) en particulier choisi(s) parmi les éthers d'alcools, les esters aliphatiques, les éthers aliphatiques, les éthers aromatiques, les alcanols à substituants aryle, les lactones et leurs mélanges ; préférentiellement choisi(s) parmi :
- 15 • les éthers d'alcools, en particulier les éthers en C₁-C₄ d'alcools en C₅-C₃₀, saturés de préférence, linéaires ou ramifiés, éventuellement interrompus par une ou plusieurs fonctions éthers non adjacentes ;
- les esters aliphatiques d'acides carboxyliques en C₁-C₄ et d'alcools mono ou polyhydroxylés en C₃-C₁₀, interrompus par une ou plusieurs fonctions éthers non adjacentes ;
- 20 • les éthers aromatiques, en particulier en C₆-C₁₀, d'alkyle en C₁-C₆ éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle,
- les éthers aryl(C₆-C₁₀)alkyle(C₁-C₆), d'alkyle en C₁-C₆ éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle,
- 25 • les alcanols à substituants aryle, de préférence pour lesquels la partie aryle est en C₆-C₁₀, avantageusement en C₆, et la partie alkyle de l'alcanol en C₁-C₄ cette partie alkyle pouvant être terminée ou interrompue par un hétéroatome, avantageusement l'oxygène ou un groupe hydroxyle, de préférence tel que l'alcool benzylique ;
- les lactones de préférence de formule (iii), ainsi que leurs mélanges, avec :



- 30 Formule (iii) dans laquelle R' représente un hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₈, un hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄, n vaut 1, 2 ou 3 et de préférence, R' représente un hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, un hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂ ;

mieux le ou les solvant(s) hydrotrope(s) est(sont) de préférence choisi(s) parmi les dérivés du propylène glycol et les alcools aromatiques, et leurs mélanges ; encore plus préférentiellement choisi(s) parmi les alcanols à substituants aryle et encore plus préférentiellement l'alcool benzylique et le phénoxyéthanol.

5

10. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition (1) comprend un ou plusieurs solvant(s) différent(s) des solvants hydrotrope(s) en particulier choisi(s) parmi i) les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; ii) les polyols et iii) les éthers de polyols ; de préférence choisi
10 parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄ ; de préférence dans une quantité comprise entre 1 et 95 % en poids environ par rapport au poids total de la composition (1), et encore plus préférentiellement entre 5 et 80 % en poids par rapport au poids total de la composition (1).

15 11. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition (2) comprend i) un ou plusieurs solvant(s) hydrotrope(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 9 ; particulièrement si la composition (1) comprend un solvant hydrotrope, et la composition (2) comprend un solvant hydrotrope différent de celui contenu dans la composition (1) ; préférentiellement la composition (1) comprend un
20 solvant différent des solvants hydrotropes et la composition (2) comprend un ou plusieurs solvants hydrotropes choisis parmi les alcanols à substituants aryle tels que l'alcool benzylique et le phénoxyéthanol.

25 12. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition (2) comprend iii) un ou plusieurs polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, associatifs ou non, substantifs ou non, de préférence choisis parmi les polymères épaississants.

30 13. Procédé selon la revendication précédente dans lequel le ou les polymères sont choisis parmi les polymères épaississants non associatifs, et plus préférentiellement choisis parmi les polymères cellulosiques en particulier les éthers de cellulose non ionique (poly)hydroxy(C₁-C₄)alkylcellulose tel que l'hydroxyethylcellulose (HEC), et les gommes microbiennes telles que la gomme de xanthane.

35 14. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel i) le mélange des compositions (1) et (2) tel que défini selon une quelconque des revendications 1 à 13 est appliqué sur les fibres kératiniques pendant un temps de pose compris entre 3 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 40 minutes, encore plus

préférentiellement entre 10 et 30 minutes et à une température de préférence comprise entre 25 et 55°C, ii) les fibres sont éventuellement rincées, shampooinées et séchées.

5 15. Procédé selon la revendication précédente dans lequel ledit procédé de coloration qui met en œuvre les étapes i) et éventuellement ii) est répété de 1 à 6 fois, de préférence de 1 à 4 fois, plus préférentiellement de 1 à 3 fois.

10 16. Dispositif ou kit comprenant au moins deux compartiments séparés l'un de l'autre comprenant dans un premier compartiment la composition (1) telle que définie dans une quelconque des revendications 1 à 10, et un deuxième compartiment comprenant la composition (2) telle que définie dans une quelconque des revendications 1, 11 à 13.


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
dépôtées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 826432
FR 1655865

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2004/031173 A1 (OREAL [FR]; VIDAL LAURENT [FR]) 15 avril 2004 (2004-04-15) * page 1, ligne 30 - page 2, ligne 8 * * page 22, ligne 25 - page 25, ligne 5; exemples 2,3 * * page 39, ligne 5 - ligne 20 * -----	1-16	A61K8/49 A61Q5/10
A	EP 2 246 038 A1 (OREAL [FR]) 3 novembre 2010 (2010-11-03) * alinéa [0007] - alinéa [0060]; revendications; exemples 1-7 * -----	1-16	
A	EP 1 634 574 A2 (OREAL [FR]) 15 mars 2006 (2006-03-15) * alinéa [0104]; revendications; exemples 2,3,5,8,9 * * alinéa [0007] - alinéa [0040] * -----	1-16	
E	WO 2016/097198 A1 (OREAL [FR]) 23 juin 2016 (2016-06-23) * page 2, ligne 5 - page 44, ligne 5; revendications; exemples 1-7 * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 décembre 2016		Loloiu, Teodora	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1655865 FA 826432**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05-12-2016

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004031173 A1	15-04-2004	AU 2003283499 A1	23-04-2004
		EP 1551825 A1	13-07-2005
		FR 2845387 A1	09-04-2004
		WO 2004031173 A1	15-04-2004

EP 2246038 A1	03-11-2010	EP 2246038 A1	03-11-2010
		ES 2527146 T3	20-01-2015
		FR 2945041 A1	05-11-2010
		JP 5916986 B2	11-05-2016
		JP 2010260860 A	18-11-2010
		JP 2016029178 A	03-03-2016
US 2010275390 A1	04-11-2010		

EP 1634574 A2	15-03-2006	AT 396702 T	15-06-2008
		EP 1634574 A2	15-03-2006
		ES 2307129 T3	16-11-2008
		FR 2874821 A1	10-03-2006

WO 2016097198 A1	23-06-2016	FR 3030522 A1	24-06-2016
		WO 2016097198 A1	23-06-2016
