(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 901 794**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **06 52004**

(51) Int Cl[8] : **C 07 D 233/88** (2006.01), A 61 Q 5/10, A 61 K 8/49

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 01.06.06.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 07.12.07 Bulletin 07/49.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

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

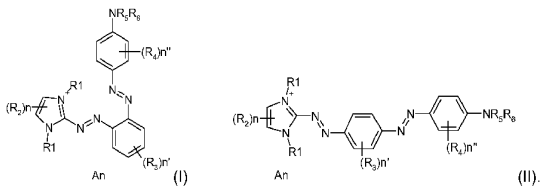
(72) **Inventeur(s) :** GREAVES ANDREW et DAVID HERVE.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** L'OREAL.

(54) COMPOSITION POUR LA COLORATION DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN COLORANT DIRECT DIAZOIQUE A MOTIF 2-IMIDAZOLIUM.

(57) La présente invention a pour objet une composition pour la coloration des fibres kératiniques comprenant au moins un colorant direct diazoïque cationique choisi parmi les composés de formule (I) ou (II) suivante, leurs formes mésomères, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide et leurs solvates:



L'invention permet d'obtenir des colorations résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, notamment aux shampooings.

L'invention permet également d'obtenir des colorations bleues ou violettes, notamment des colorations bleues peu chromatiques, qui conduisent à des nuances fondamentales et / ou naturelles.

Par ailleurs, les colorants directs utiles dans le cadre de l'invention sont stables à la lumière et dans les conditions de coloration éclaircissante classiques, en particulier en présence d'un agent oxydant et / ou d'ammoniac.

FR 2 901 794 - A1

COMPOSITION POUR LA COLORATION DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN COLORANT DIRECT DIAZOÏQUE CATIONIQUE A MOTIF 2-IMIDAZOLIUM

La présente invention a pour objet une composition pour la coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant direct diazoïque cationique à motif 2-imidazolium.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs. Ces composés sont des molécules colorées et 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 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 qui résultent de l'utilisation de colorants directs sont des colorations temporaires ou semi-permanentes car la 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.

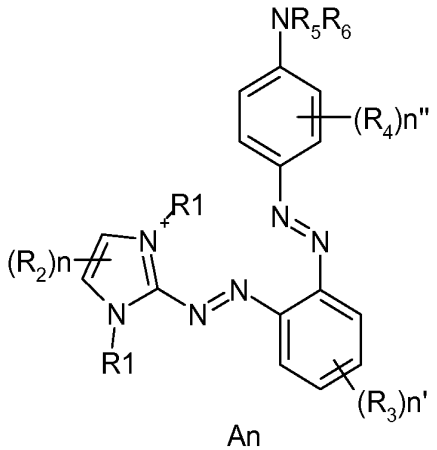
Certains colorants directs peuvent être instables dans les conditions de coloration éclaircissante classiques et / ou présenter des propriétés de photostabilité insuffisantes.

Il existe en particulier peu de colorants directs bleus ou violets qui ne présentent pas ces inconvénients. Or ces colorants ont l'intérêt de permettre l'obtention de nuances fondamentales et / ou naturelles.

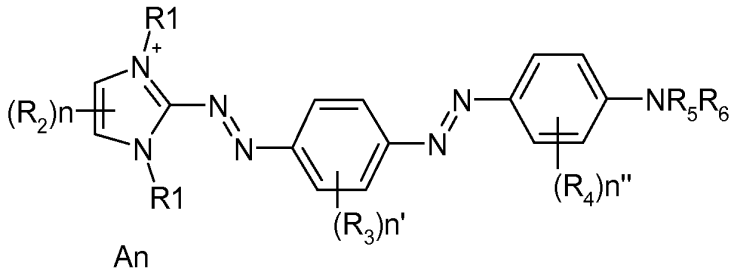
Le but de la présente invention est de fournir des colorants directs ne présentant pas les inconvénients des colorants directs existants.

En particulier, l'un des buts de la présente invention est de fournir des colorants directs bleus ou violets, stables en milieu oxydant ou à la lumière, qui permettent d'obtenir des colorations résistantes dans le temps aux agressions extérieures telles que la lumière, les intempéries, les lavages, la transpiration, les frottements.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition pour la coloration des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct diazoïque cationique à motif 2-imidazolium choisi parmi les composés de formule (I) ou (II) suivante, leurs formes mésomères, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide et leurs solvates :



An (I)



An (II)

dans lesquelles :

- les radicaux **R_1** représentent, indépendamment l'un de l'autre :

  - une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_8, linéaire ou ramifiée, saturée, acyclique, éventuellement substituée, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes et / ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, CO, SO, SO_2, ou leurs combinaisons ; la

chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo et étant obligatoirement rattachée à l'atome d'azote quaternisé ou non du cycle imidazolium par l'intermédiaire d'un atome de carbone ;

- un radical phényle éventuellement substitué ;
- un radical benzyle éventuellement substitué ;

● les radicaux **R_2** représentent, indépendamment l'un de l'autre :

- un radical alkyle en C_1-C_4, linéaire, éventuellement substitué par un radical amino ou un radical hydroxyle ;
- un radical phényle éventuellement substitué ;
- un atome d'halogène ;

● les radicaux **R_3** représentent, indépendamment les uns des autres :

- un radical alkyle en C_1-C_4, linéaire, éventuellement substitué par un radical amino ou un radical hydroxyle ;
- un radical hydroxyle ;
- un radical alcoxy en C_1-C_4 ;
- un radical mono ou polyhydroxyalcoxy en C_1-C_4 ;
- un radical amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_4, identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un radical hydroxyle ;
- un groupement R_aCO-NR_a'- dans lequel le radical R_a représente un radical alkyle en C_1-C_4 ; le radical R_a' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4
- un groupement $(R_b)_2N$-CO- dans lequel les radicaux R_b représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupement $(R_c)_2N$-CO-NR_c- dans lequel les radicaux R_c représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupement $(R_d)_2N$-SO_2- dans lequel les radicaux R_d représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

- un groupement R_eSO_2-NR_e- dans lequel les radicaux R_e représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un radical cyano ;
- un atome d'halogène, de préférence le chlore et le fluor ;

● les radicaux **R_4** représentent, indépendamment les uns des autres :

- un radical alkyle en C_1-C_4, linéaire ;
- un radical hydroxyle ;
- un radical alcoxy en C_1-C_4 ;
- un radical mono ou polyhydroxyalcoxy en C_1-C_4 ;
- un radical amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_4, identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un radical hydroxyle ; les deux radicaux alkyle pouvant former, ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote tel qu'un cycle pyrrolidine, morpholine ou pipéridine, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux méthyle, hydroxyle, amino, mono ou diméthylamino ;
- un groupement R_aCO-$NR_{a'}$- dans lequel le radical R_a représente un radical alkyle en C_1-C_4 ; le radical R_a' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupement $(R_b)_2N$-CO- dans lequel les radicaux R_b représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupement $(R_c)_2N$-CO-NR_c- dans lequel les radicaux R_c représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupement $(R_d)_2N$-SO_2- dans lequel les radicaux R_d représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

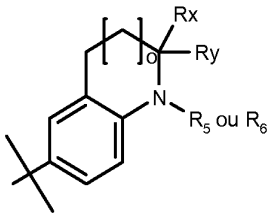
- un groupement R_eSO_2-NR_e- dans lequel les radicaux R_e représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un radical cyano ;
- un atome d'halogène, de préférence le chlore et le fluor ;

● les radicaux **R_5** et **R_6**, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_8, linéaire ou ramifiée, saturée, acyclique, éventuellement substituée, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes et / ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, SO, SO_2, ou leurs combinaisons ; la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo et étant obligatoirement rattachée à l'atome d'azote par l'intermédiaire d'un atome de carbone ;
- un radical (R_fSO_2-) dans lequel le radical R_f représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et / ou amino ;

les radicaux R_5 et R_6 pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;

l'un des radicaux R_5 et R_6 pouvant former avec l'atome d'azote auquel il est rattaché et avec un radical R_4 situé en ortho du groupement NR_5R_6 un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de formule (III) suivante :

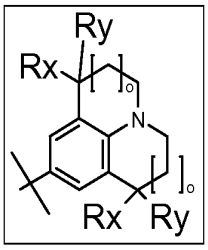


(III)

dans laquelle :

- o est un entier égal à 0 ou 1 ;
- Rx et Ry représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

les radicaux R_5 et R_6 pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés et chacun avec un radical R_4 situé en ortho du groupement NR_5R_6 un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de formule (IV) suivante :



(IV)

dans laquelle :

- o est un entier égal à 0 ou 1 ;
- Rx et Ry représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- **n** est un entier compris entre 0 et 2 ; lorsque n est inférieur à 2, le ou les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène ;
- **n'** est un entier compris entre 0 et 4, de préférence entre 0 et 2 ; lorsque n' est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène ;
- **n''** est un entier compris entre 0 et 4, de préférence entre 0 et 3 ; lorsque n'' est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène ;

l'électroneutralité des composés de formule (I) ou (II) étant assurée par un ou plusieurs anions An cosmétiquement acceptables, identiques ou non.

La présente invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre la composition conforme à la présente invention.

La présente invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments pour la mise en œuvre du procédé conforme à l'invention.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation pour la coloration des fibres kératiniques de la composition conforme à l'invention.

La présente invention a également pour objet de nouveaux colorants directs diazoïques cationiques.

La présente invention permet d'obtenir des colorations résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, notamment aux shampooings.

La présente invention permet également d'obtenir des colorations bleues ou violettes, notamment des colorations bleues peu chromatiques, qui conduisent à des nuances fondamentales et / ou naturelles.

Par ailleurs, les colorants directs utiles dans le cadre de l'invention sont stables à la lumière et dans les conditions de coloration éclaircissante classiques, en particulier en présence d'un agent oxydant et / ou d'ammoniac.

A moins d'une indication différente, les bornes des gammes de valeurs qui sont données ci-dessous sont incluses dans ces gammes.

Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

- un radical alkyle ou la partie alkyle d'un radical est linéaire ou ramifié ;
- un radical alkyle ou la partie alkyle d'un radical est dit substitué lorsqu'il comprend au moins un substituant choisi parmi les groupements :
  - hydroxyle ;
  - alcoxy en C_1-C_4, mono ou polyhydroxyalcoxy en C_1-C_4 ;
  - amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_4, identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un radical hydroxyle, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- une chaîne hydrocarbonée est dite substituée lorsqu'elle comprend au moins un substituant choisi parmi les groupements :
  - hydroxyle ;
  - alcoxy en C_1-C_4, mono ou polyhydroxyalcoxy en C_1-C_4 ;

▪ amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_4, identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un radical hydroxyle, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;

- un radical aryle ou hétéroaryle ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical est dit substitué lorsqu'il comprend au moins un substituant porté par un atome de carbone choisi parmi :

▪ un radical alkyle en C_1-C_{16}, de préférence en C_1-C_8, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C_1-C_2, mono ou polyhydroxyalcoxy en C_1-C_4, alkylcarbonylamino en C_1-C_4, amino substitué par deux radicaux alkyle en C_1-C_4, identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un radical hydroxyle, les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;

▪ un atome d'halogène tel que le chlore, le fluor ou le brome ;

▪ un radical hydroxyle ;

▪ un radical alcoxy en C_1-C_2 ; un radical mono ou polyhydroxyalcoxy en C_1-C_4 ;

▪ un radical amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_4, identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un radical hydroxyle ou amino substitué par deux radicaux alkyle en C_1-C_2 éventuellement substitués ;

▪ un radical $-NR_a'-COR_a$ dans lequel le radical R_a représente un radical alkyle en C_1-C_4 ; le radical $R_{a'}$ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

▪ un radical $(R_b)_2N-CO-$ dans lequel les radicaux R_b, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 ;

▪ un radical $R_eSO_2-NR_e-$ dans lequel les radicaux R_e représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, un radical phényle ;

▪ un radical $(R_d)_2N\text{-}SO_2$- dans lequel les radicaux R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

- la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique ou est dit substitué lorsqu'il comprend au moins un substituant porté par un atome de carbone choisi parmi les groupements :

▪ hydroxyle ;

▪ alcoxy en C_1-C_4 ; mono ou polyhydroxyalcoxy en C_1-C_4.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les radicaux R_1 sont choisis parmi un radical alkyle en C_1-C_4, éventuellement terminé par un hydroxyle. A titre d'exemple, les radicaux R_1 représentent un radical méthyle ; un radical éthyle ou un radical 2-hydroxyéthyle.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, n est égal à 0 ou les radicaux R_2 sont choisis parmi un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un radical amino ou un radical hydroxyle. A titre d'exemple, les radicaux R_2 sont choisis parmi un radical méthyle ; un radical éthyle ; un radical 2-hydroxyéthyle ; un radical 3-aminopropyle.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les radicaux R_3 sont choisis parmi un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un atome d'halogène ; un radical amino éventuellement substitué ; un groupement $R_aCO\text{-}NR_{a'}$- dans lequel le radical R_a représente un radical alkyle en C_1-C_4 ; le radical R_a' représente un atome d'hydrogène ; un radical hydroxyle. A titre d'exemple, les radicaux R_3 sont choisis parmi un radical méthyle ; un radical méthoxy ; un atome de chlore ; un radical hydroxyle ; un radical méthylcarbonylamino.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les radicaux R_4 sont choisis parmi un radical alkyle ; un radical hydroxyle ; un radical alcoxy ; un radical mono ou di(alkyl)amino en C_1-C_4 ; un radical di(hydroxyalkyl)amino en C_1-C_4 ; un atome d'halogène ; un groupement $R_aCO\text{-}NR_a$'- dans lequel le radical R_a représente un radical alkyle en C_1-C_4 et le radical R_a' représente un atome d'hydrogène. A titre d'exemple, les radicaux R_4 sont choisis parmi un radical méthyle ; un radical hydroxyle ; un radical

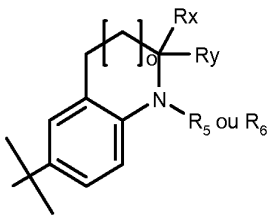
éthylamino ; un radical diméthylamino ; un radical di(2-hydroxyéthyl)amino ; un atome de chlore ; un radical méthylcarbonylamino.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les radicaux R_5 et R_6, identiques ou différents, représentent :

- un radical alkyle en C_1-C_4, éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle ;
- un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et / ou amino.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les radicaux R_5 et R_6 forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote, comme par exemple un noyau pyrrolidine, pipérazine, homopipérazine, pipéridine.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, l'un des radicaux R_5 ou R_6 forme avec l'atome d'azote auquel il est rattaché et avec un radical R_4 situé en ortho du groupement NR_5R_6 un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de formule (III) suivante :

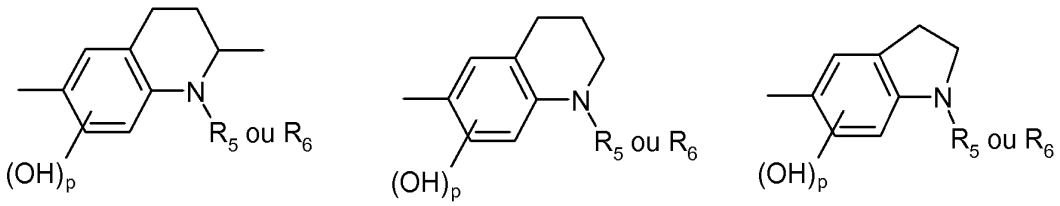


(III)

dans laquelle :

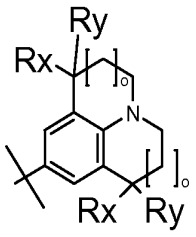
- o est un entier égal à 0 ou 1 ;
- Rx et Ry représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

A titre d'exemples de cycles de formule (III), on peut citer les cycles suivants :



avec p = 0 ou 1

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les radicaux R_5 et R_6 forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés et chacun avec un radical R_4 situé en ortho du groupement NR_5R_6 un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de formule (IV) suivante :

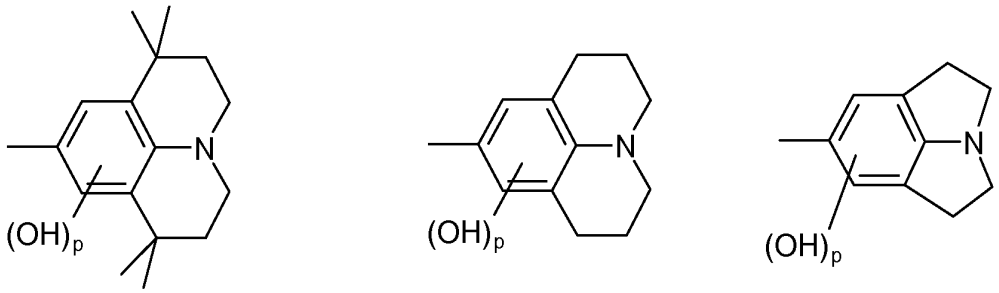


(IV)

dans laquelle :

- o est un entier égal à 0 ou 1 ;
- Rx et Ry indépendamment les uns des autres, représentent un hydrogène ou un méthyle.

A titre d'exemples de cycles de formule (IV), on peut citer les cycles suivants :



avec p = 0 ou 1

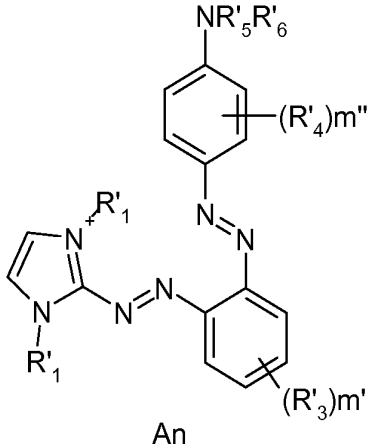
Dans les composés de formule (I) ou (II), An représente un anion ou un mélange d'anions, organiques ou minéraux, permettant d'équilibrer la ou les charges des composés de formule (I) ou (II), par exemple choisi parmi un

halogénure tel qu'un ion chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkylsulfate pour lequel la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, est en C_1-C_6, comme l'ion méthylsulfate ou éthylsulfate ; les carbonates et hydrogénocarbonates ; les sels d'acides carboxyliques tels que le formiate, l'acétate, le citrate, le tartrate, l'oxalate ; les alkylsulfonates pour lesquels la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, est en C_1-C_6, comme l'ion méthylsulfonate ; les arylsulfonates pour lesquels la partie aryle, de préférence phényle, est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 tel que par exemple le 4-toluylsulfonate ; les alkylsulfonyles tel que le mésylate.

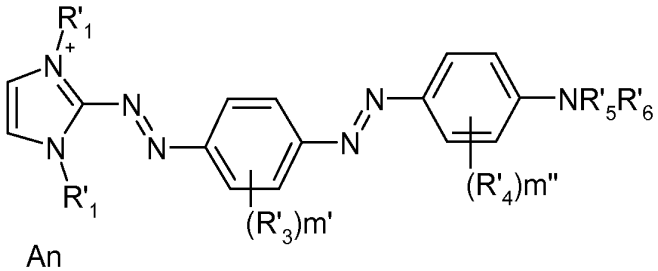
Les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) ou (II), peuvent être à titre d'exemples les sels d'addition avec un acide organique ou minéral tel que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique ou les acides (alkyl- ou phényl-) sulfoniques tels que l'acide p-toluènesulfonique ou l'acide méthylsulfonique.

Les solvates des composés de formule (I) ou (II), représentent les hydrates de tels composés et / ou l'association d'un composé de formule (I) ou (II), avec un alcool linéaire ou ramifié en C_1-C_4 tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol.

Dans le cadre de la présente invention, les colorants directs de formule (I) ou (II) sont de préférence choisis parmi les colorants directs de formule (I') ou (II') suivante :



(I')

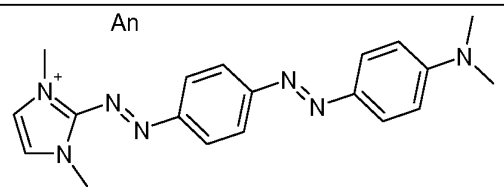
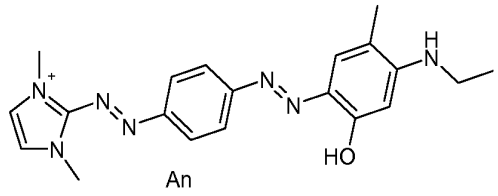
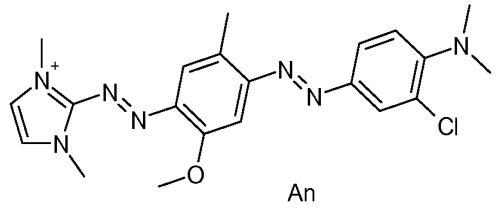
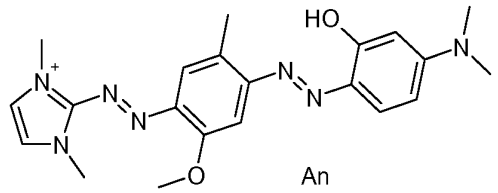
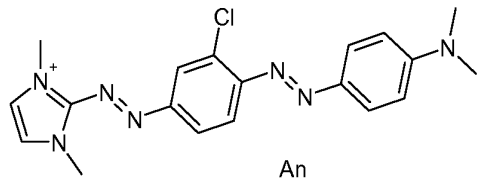
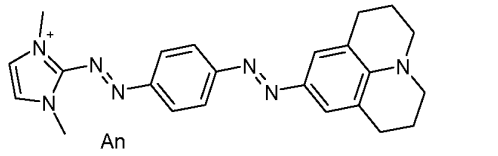
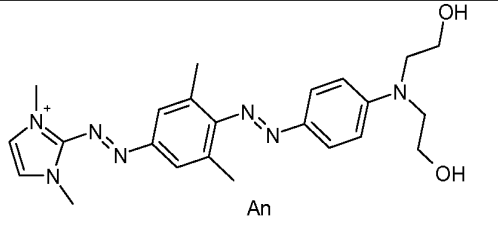


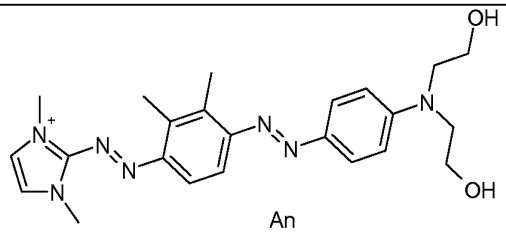
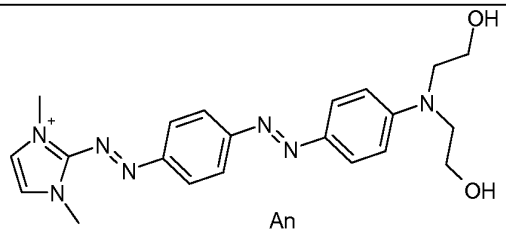
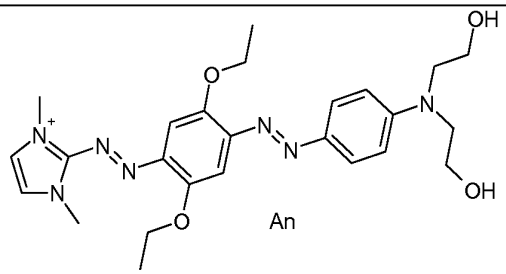
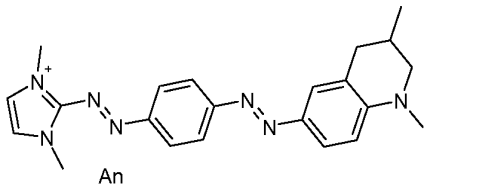
(II')

dans lesquelles :

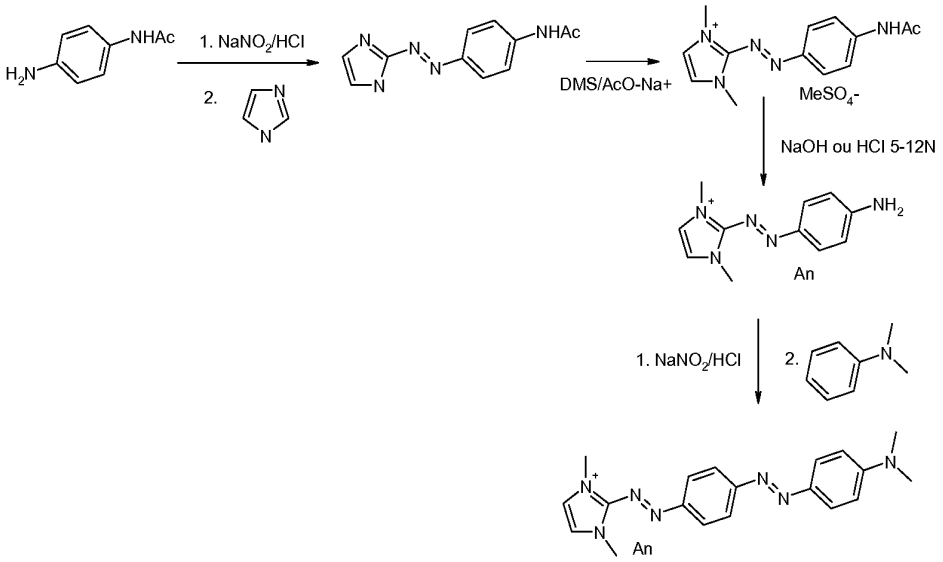
- les radicaux **R'$_1$** représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical 2-hydroxyéthyle ;
- les radicaux **R'$_3$** représentent, indépendamment les uns des autres, un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical méthylcarbonylamino ;
- m' représente un entier égal à 0, 1 ou 2 ;
- les radicaux **R'$_4$** représentent, indépendamment les uns des autres, un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical hydroxyle ; un radical alcoxy ; un radical mono ou di(alkyl)amino ; un radical di(hydroxyalkyl)amino ; un atome d'halogène tel que le chlore ; un radical alkyl(C_1-C_4)carbonylamino ;
- m'' représente un entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
- les radicaux **R'$_5$** et **R'$_6$** représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ; ou forment avec un ou deux radicaux R'$_4$ situé(s) en ortho du groupement NR'$_5$R'$_6$ et le noyau benzénique auquels ils sont rattachés un cycle de formule (III) ou (IV).

A titre d'exemples de colorants directs de formule (I) ou (II), on peut citer les composés présentés dans le tableau ci-dessous, An étant tel que défini précédemment :

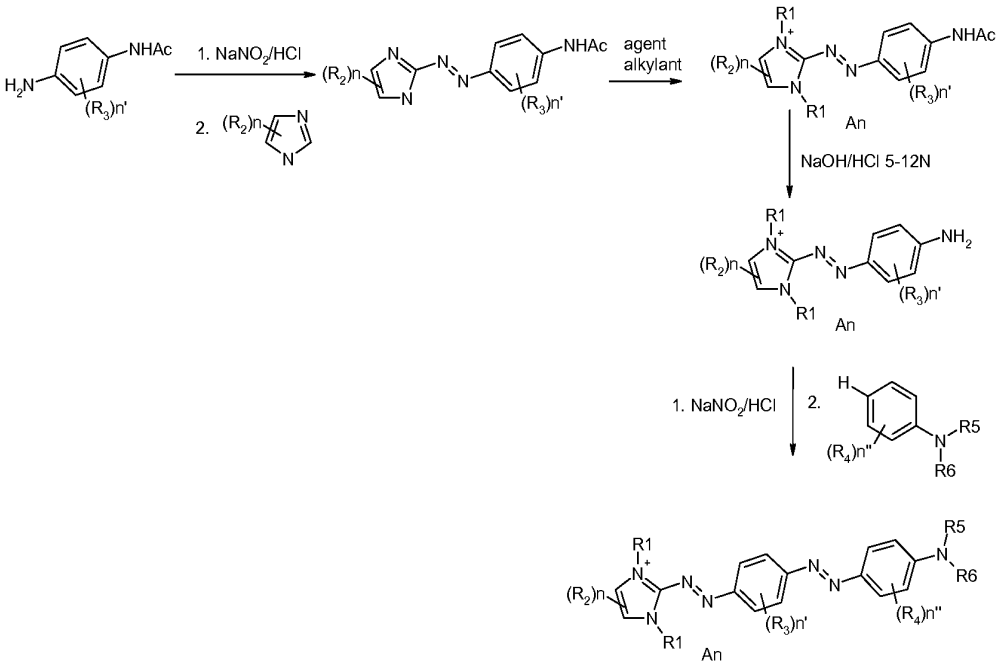
Colorant 1	
Colorant 2	
Colorant 3	
Colorant 4	
Colorant 5	
Colorant 6	
Colorant 7	

Colorant 8	
Colorant 9	
Colorant 10	
Colorant 11	

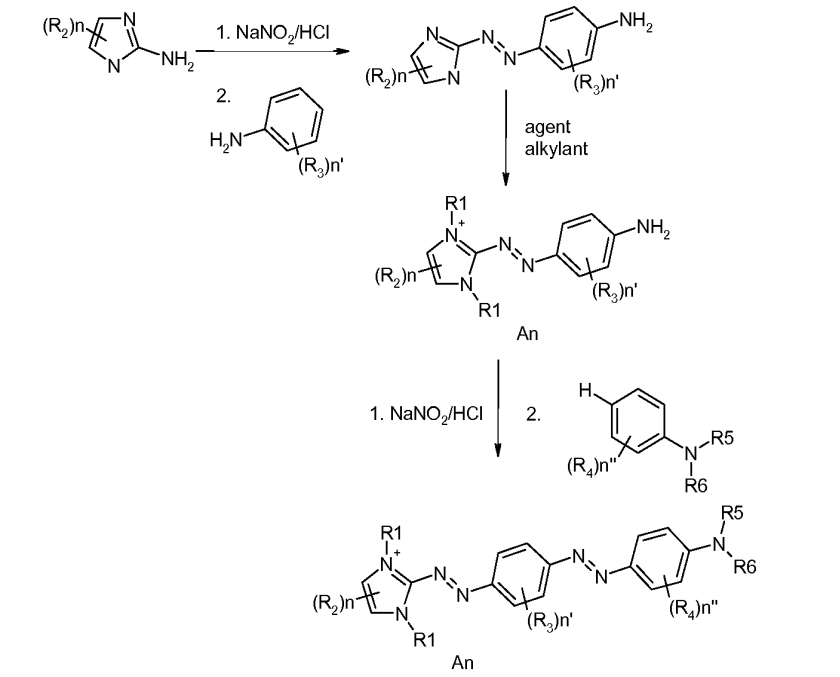
Les colorants directs de formule (I) ou (II) utiles dans le cadre de l'invention peuvent par exemple être préparés selon le mode de synthèse tel que décrit dans le brevet US 3 173 907 et détaillé ci-dessous.

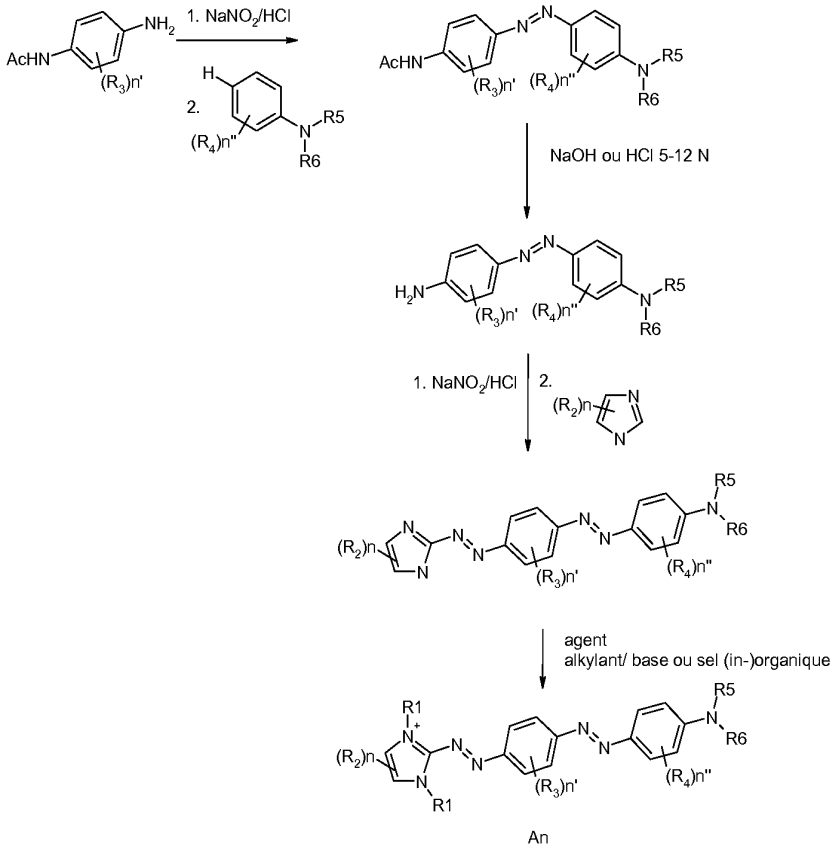


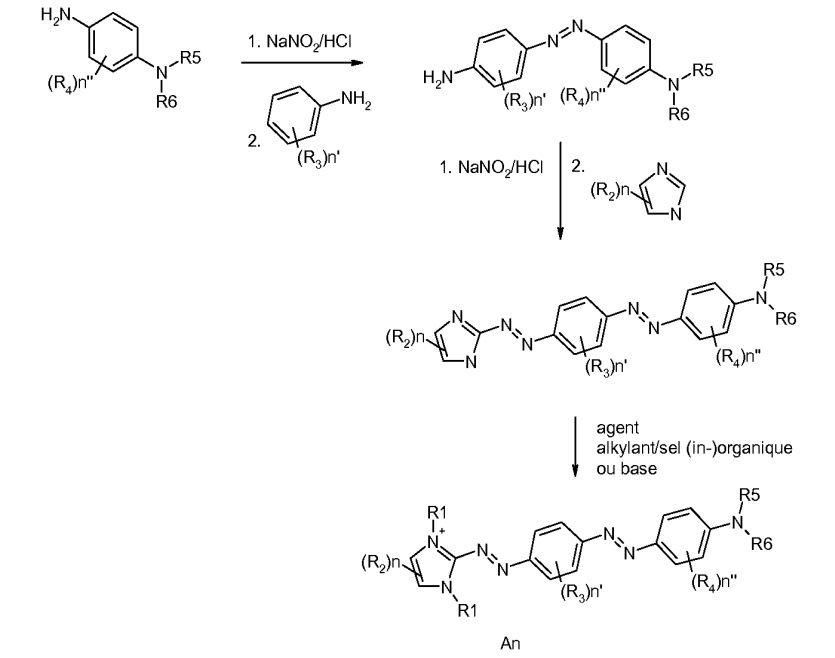
Ils peuvent en particulier être synthétisés selon le mode opératoire suivant :

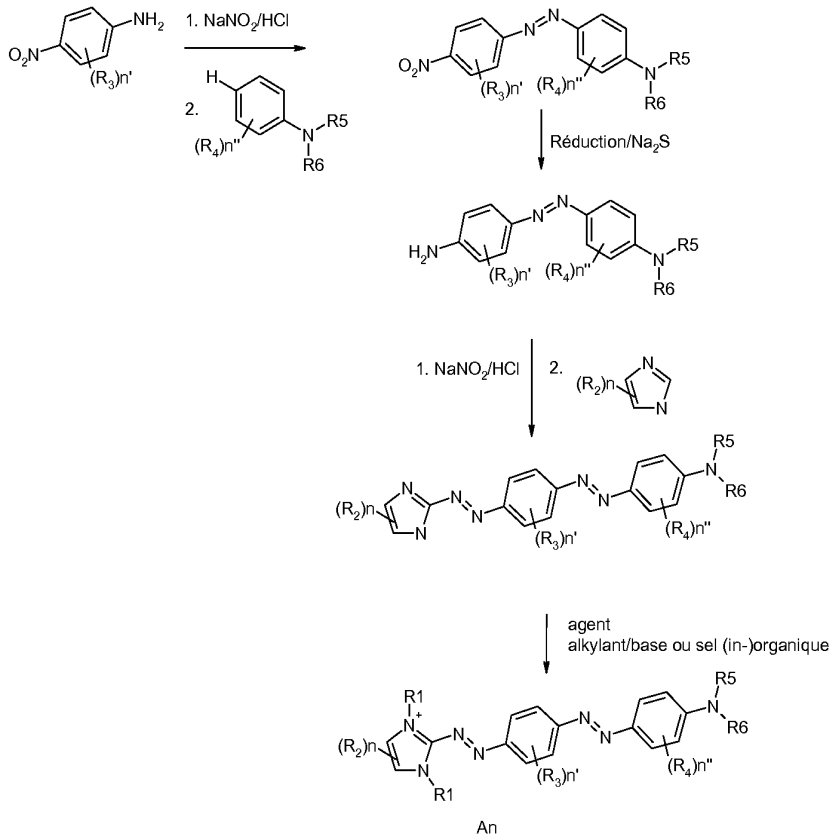


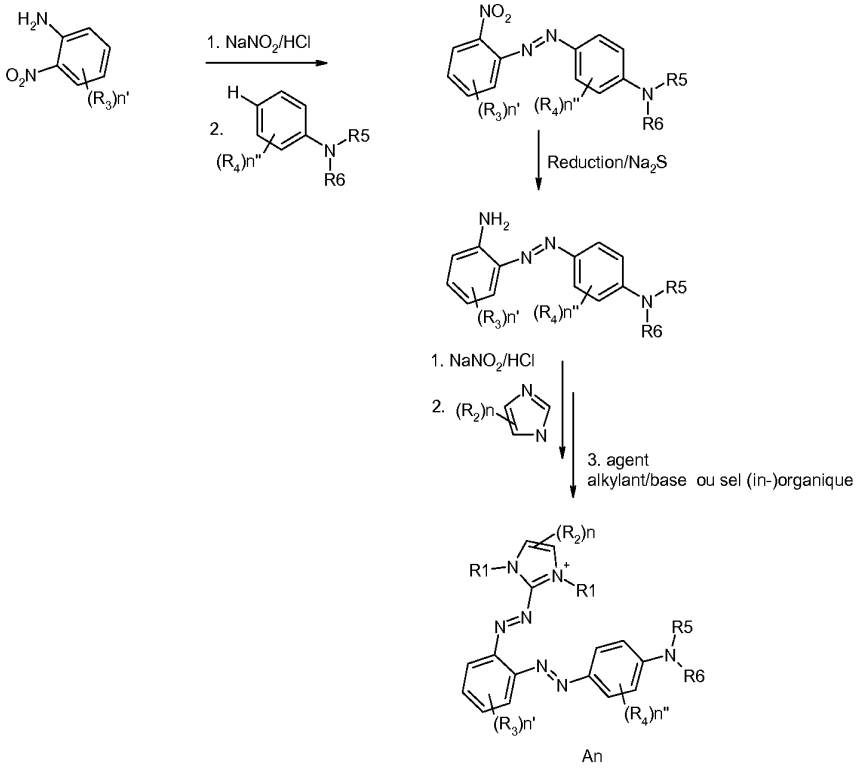
Les colorants directs de formule (I) ou (II) utiles dans le cadre de l'invention peuvent aussi être préparés selon les modes de synthèse tels que décrits ci-dessous.

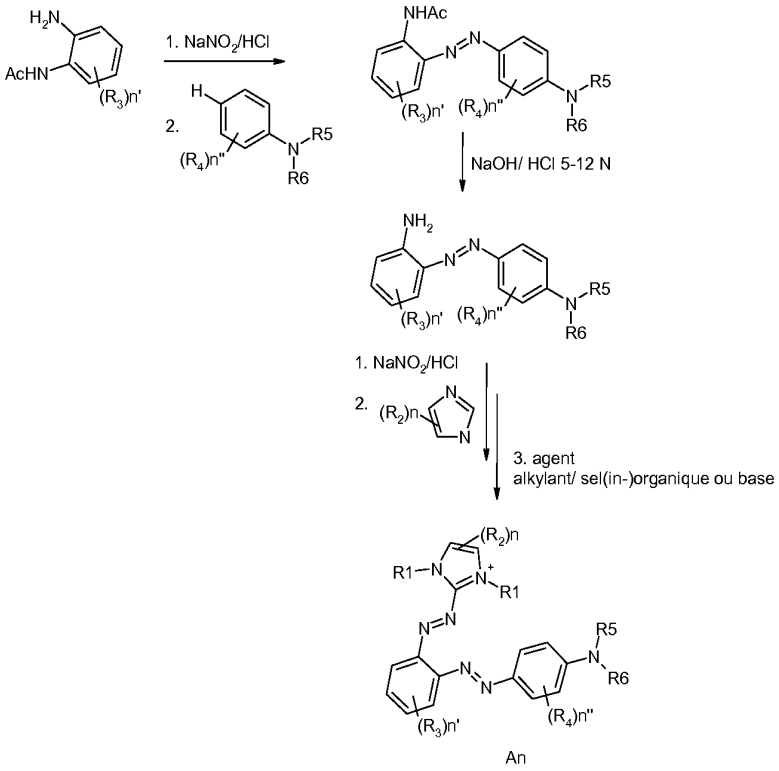

1. NaNO2/HCl
2.
agent
alkylant
An
1. NaNO2/HCl
2.
An


1. NaNO2/HCl
2.
NaOH ou HCl 5-12 N
1. NaNO2/HCl
2.
agent
alkylant/ base ou sel (in-)organique
An


1. NaNO2/HCl
2.
1. NaNO2/HCl
2.
agent
alkylant/sel (in-)organique
ou base
An


1. NaNO2/HCl
2.
Réduction/Na2S
1. NaNO2/HCl
2.
agent
alkylant/base ou sel (in-)organique
An


1. NaNO2/HCl
2.
Reduction/Na2S
1. NaNO2/HCl
2.
3. agent
alkylant/base ou sel (in-)organique
An


1. NaNO2/HCl
2.
NaOH/ HCl 5-12 N
1. NaNO2/HCl
2.
3. agent
alkylant/ sel(in-)organique ou base
An

La réaction de diazotisation d'une amine aromatique (ou d'un 2-aminoimidazole ou leurs derivés) se fait en présence d'un réactif de diazotation tel que le nitrite de sodium en milieu acide (un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique ou un acide organique tel que l'acide acétique). La fonction amine est alors transformée en sel de diazonium. D'autres réactifs peuvent être plus adaptés si le sel de diazonium considéré est peu stable en milieu aqueux ; on citera par exemple les nitrites d'alkyle, tel que le nitrite d'amyle, ou l'acide nitrosylsulfurique. Ces réactifs sont des équivalents formels de l'acide nitreux. Le sel de diazonium peut être engagé dans l'étape suivante directement (utilisation du mélange réactionnel), après avoir été isolé (par exemple par précipitation et essorage), ou après une modification des caractéristiques du mélange (modification de pH, dilution, concentration, ajout d'un solvant autre que le solvant initial).

Le cas échéant, les excès de réactifs de diazotation utilisés lors de la première étape peuvent être détruits en fin d'opération par l'addition dans le milieu réactionnel d'acide sulfamique ou d'urée.

L'étape qui consiste à faire réagir le sel de diazonium préalablement obtenu avec une amine aromatique (ou un imidazole ou leurs dérivés) est possible soit en versant une solution de cette dernière dans la solution de sel de diazonium telle qu'obtenue suivant la première étape (ou bien par resolubilisation du sel de diazonium isolé), soit, à l'inverse, en versant la solution de sel de diazonium dans la solution de l'amine aromatique (ou de l'imidazole ou de leurs dérivés). Le pH du milieu réactionnel est ajusté par ajout d'une base car la réaction dite de couplage s'effectue normalement à un pH plus élevé que celui de l'étape de diazotation. La base peut être introduite dans le milieu réactionnel, avant, mais de préférence en même temps ou après la mise en présence de l'amine aromatique et du sel de diazonium. L'enchaînement de ces deux réactions conduit à la formation d'un azoïque.

La réaction de diazotation s'effectue de préférence dans un solvant polaire (a-)protique acidifié, tel que l'eau acidifiée par de l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide sulfurique, en présence le cas échéant d'un co-solvant tel que l'alcool éthylique, le THF ou le dioxane, à pH inférieur à 6. La

température est inférieure à 40 °C, de préférence inférieure à 15 °C. Le temps de réaction est compris entre une minute et vingt-quatre heures.

Le couplage du sel de diazonium ainsi formé et de l'amine aromatique peut s'effectuer dans le même solvant, auquel on peut ajouter un co-solvant, le pH pouvant être remonté par l'addition au milieu de réaction d'une base organique ou minérale telle que la soude. La température est maintenue inférieure à 40 °C, de préférence inférieure à 15 °C. La réaction s'effectue en une durée comprise entre 1 minute et vingt-quatre heures.

L'étape d'alkylation se fait avec un réactif d'alkylation tel qu'un sulfate d'alkyle, un halogénure d'alkyle, un alkylsulfonate d'alkyle ou un arylsulfonate d'alkyle. Il est également possible d'utiliser un oxirane pour réaliser cette alkylation.

La réaction d'alkylation s'effectue par exemple dans un solvant halogéné, par exemple le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane ou un ester, par exemple l'acétate d'éthyle, à température inférieure à 150 °C, de préférence à reflux du solvant en présence d'une base inorganique (MgO, K_2CO_3, Na_2CO_3,...) ou d'un sel organique (AcO-Na+,...).

Les colorants cationiques précipitent dans des solvants apolaires ce qui permet l'isolement et la purification.

Le ou les colorants directs utiles dans le cadre de l'invention représentent en général de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement de 0,05 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut 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 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

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 paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4 aminophenyl pyrrolidine, le 2 thiényl paraphénylène diamine, le 2-β hydroxyéthylamino 5-amino toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino,

3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques et les dérivés de type pyrazolo[1,2a]pyrazol-1-one.

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 selon l'invention peut contenir de plus un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

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

Dans la composition de la présente invention, la ou les bases d'oxydation sont en général présentes en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale, et plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids. Le ou les coupleurs sont en général présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale et plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales 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.

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins un colorant direct additionnel différents des composés de formule (I) ou (II). Celui-ci peut être choisi parmi les espèces cationiques ou non ioniques.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, azométhiniques, méthiniques, tétraazapenthaméthiniques, anthraquinoniques, naphtoquinoniques, 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,
- le1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène,
- le 1-(β-aminoéthyl)amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthyloxy) 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.

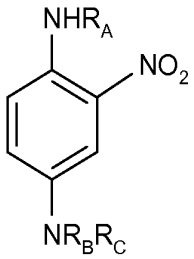
Le colorant direct additionnel peut aussi être choisi parmi les colorants directs benzéniques nitrés jaunes et jaune-verts, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1-β-hydroxyéthyloxy-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.

On peut aussi mentionner les colorants directs benzéniques nitrés bleus ou violets, 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 suivante :



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_B est un radical γ-hydroxypropyle, telles que celles décrits 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 :

- le chlorure de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium,
- le chlorure de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium,
-le méthylsulfate 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.

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.

Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

- la 2-β-hydroxyéthlyamino-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)éthanehydrazonoyl]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.

Parmi les colorants directs 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 protocatéchaldéhyde, 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.

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

Le milieu approprié pour la teinture, appelé aussi support de teinture, est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

Plus particulièrement, les solvants organiques sont choisis parmi les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl 2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol ; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C_1-C_4, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

Les solvants usuels décrits ci-dessus, s'ils sont présents, représentent habituellement de 1 à 40 % en poids, plus préférentiellement de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

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.

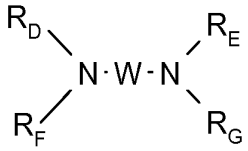
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions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

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

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

acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

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



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_D, R_E, R_F et R_G, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins un agent oxydant pour permettre un éclaircissement simultané.

L'agent oxydant peut être n'importe quel agent oxydant utilisé de façon classique dans le domaine. Ainsi, il 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.

L'invention a aussi pour objet un procédé de coloration qui comprend l'application d'une composition tinctoriale selon l'invention sur les fibres kératiniques, sèches ou humides, pendant un temps de pose suffisant pour obtenir la coloration recherchée.

Lorsque l'agent oxydant est présent, il peut soit être ajouté à la composition comprenant le ou les composés de formule (I) au moment de l'emploi, soit être appliqué directement sur la fibre kératinique.

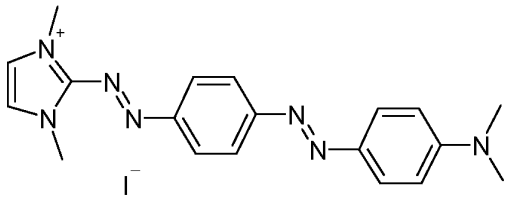
Quelle que soit la variante retenue avec ou sans agent oxydant, le temps de pose est en général compris entre quelques secondes et 30 minutes, de préférence entre 3 et 15 minutes.

La température à laquelle la composition est laissée agir, est en général comprise entre 15 et 220 °C, plus particulièrement entre 15 et 80 °C, de préférence entre 15 et 40 °C.

A l'issue du temps de pose, la composition est éliminée par un rinçage à l'eau, suivi d'un lavage avec un shampooing, puis éventuellement d'un séchage.

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

La présente invention a également pour objet les colorants directs de formule (I) ou (II) tels que définis précédemment, à l'exception du composé de formule suivante :



,

ainsi que leurs formes mésomères, leurs sels d'addition avec un acide et leurs solvates.

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

EXEMPLES

Exemples de synthèse

Colorant 1

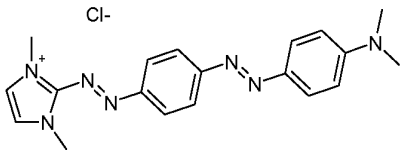
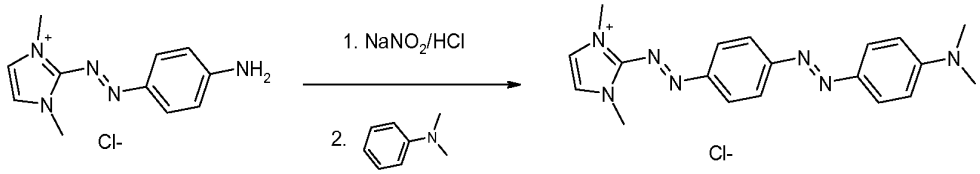


Schéma de synthèse



On refroidit à 5 °C un mélange de colorant monoazoïque (2,16 g), d'acide chlorhydrique concentrée (2 mL), d'acide acétique (1 mL) et d'eau (15 mL), puis on ajoute au goutte à goutte une solution de nitrite de sodium (0,8 g) solubilisé dans l'eau (2 mL), en maintenant une température inférieure à 5 °C. Apres 30 minutes, on ajoute de l'urée (0,1 g), puis on ajoute au goutte à goutte la solution de sel de diazonium ainsi obtenue à une solution de N,N-diméthylaniline (1,2 g), d'eau (15 mL), d'éthanol (5 mL) et d'hydrogénocarbonate de sodium (1,08 g) en maintenant une température inférieure à 5 °C. Après agitation pendant 1 heure, on ramène la solution à pH 7 à l'aide d'une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et on laisse la température remonter à la température ambiante. La solution est évaporée sous vide jusqu'au quart. On verse la solution restante dans de l'acétone (200 mL) puis le précipité obtenu est filtré. On le sèche sous vide pendant 4 jours à 40 °C. On obtient ainsi 2,6 g de cristaux marron. Les analyses indiquent que le colorant 1 a bien été obtenu (RMN, HPLC, SM).

Colorant 2

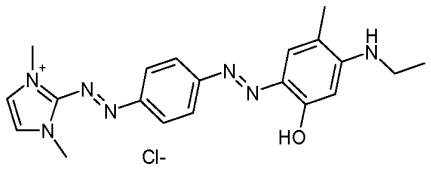
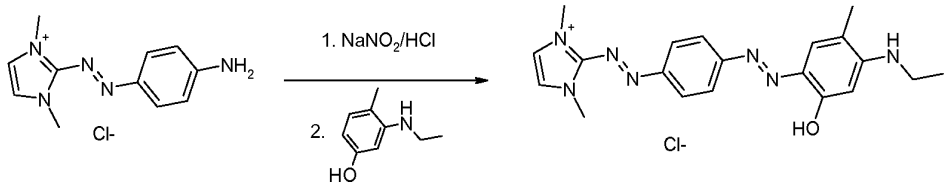


Schéma de synthèse



On refroidit à 5 °C une mélange de colorant monoazoïque (2,16 g), d'acide chlorhydrique concentré (2 mL), d'acide acétique (1 mL) et d'eau (15 mL) puis on ajoute au goutte à goutte une solution de nitrite de sodium (0,8 g) dans de l'eau (2 mL) en maintenant la température inférieure à 5 °C. Après 30 minutes d'agitation à 0 °C, on ajoute de l'urée (0,1 g) puis on verse la solution de sel de diazonium ainsi obtenue dans une solution contenant de l'éthylaminocrésol (1,51 g), de l'eau (25 mL), de l'éthanol (30 mL) et de l'hydrogénocarbonate de sodium (1,08 g) en maintenant une température inférieure à 5 °C. Après agitation pendant 1 heure, on ramène le pH à 7 à l'aide d'une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et on laisse la température remonter à la température ambiante. On évapore la solution sous vide jusqu'au quart. On verse la solution dans 300 mL d'acétone. Un précipité est obtenu. Celui-ci est filtré, puis séché sous vide. On obtient ainsi 1,6 g de cristaux noirs. Les analyses indiquent que le colorant 2 a bien été obtenu (RMN, HPLC, SM).

Colorant 3

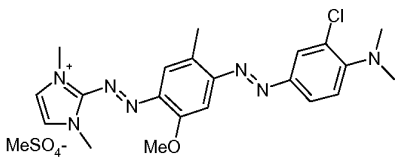
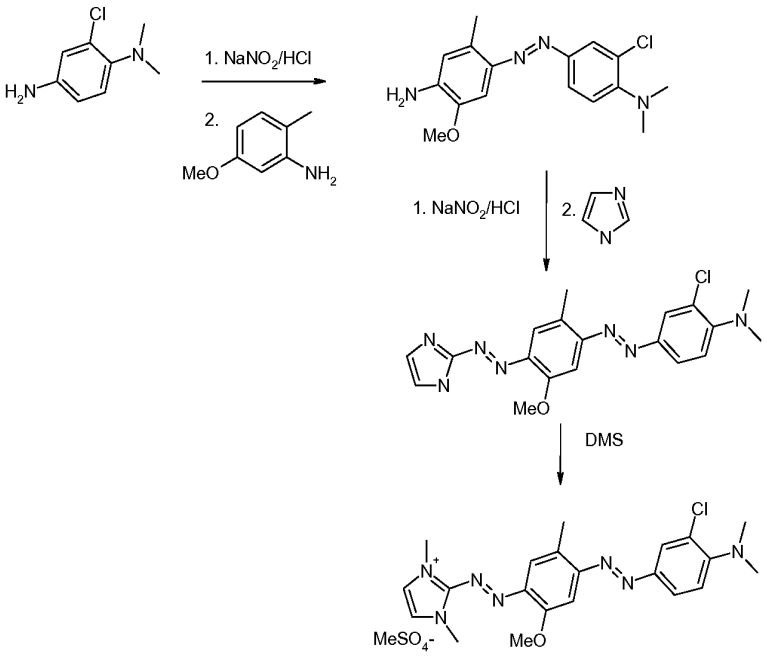
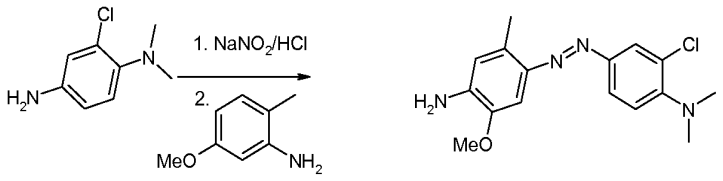


Schéma de synthèse



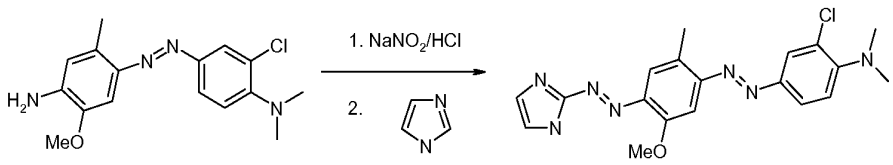
Etape 1



On refroidit à 5 °C un mélange constitué de 3-chloro-4-(diméthylamino)aniline (7 g), d'acide chlorhydrique 5 N (22 mL) et d'eau (54 mL) puis on ajoute au goutte à goutte une solution constituée de nitrite de sodium (2,83 g) solubilisé dans de l'eau (28 mL), en maintenant une température inférieure à 5 °C. Après 1 heure d'agitation, on ajoute de l'acide sulfamique (0,1 g) puis on ajoute la solution de sel de diazonium précédemment obtenue au goutte à goutte à une solution de 5-méthyl-2-méthoxyaniline (5,92 g) solubilisée dans l'eau (14 mL) et l'acide acétique (28 mL) en maintenant une température inférieure à 5 °C. Après agitation pendant 2 heures à température ambiante, on ramène le pH à 8-9 par une solution aqueuse de K_2CO_3 4 M. Après agitation pendant une heure à 0-5 °C, on ajoute de l'eau (600 mL). On extrait la phase aqueuse avec du dichlorométhane (4x200 mL), puis on combine les phases organiques. Celles-ci sont séchées sur Na_2SO_4, filtrées puis concentrées sous vide. On

obtient 14,2 g de poudre brune. On la purifie par chromatographie sur gel de silice 60 en utilisant le mélange heptane / acétate d'éthyle comme éluant. On obtient ainsi 9,33 g de produit pur. Les analyses indiquent que le produit attendu a bien été obtenu (RMN, HPLC, SM).

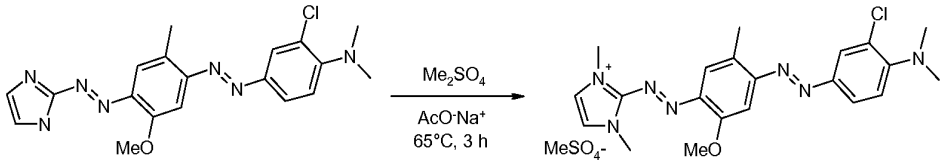
Etape 2



Au produit obtenu précédemment (0,509 g) préalablement solubilisés dans de l'acide chlorhydrique 5 N (3 mL) et de l'acétonitrile (8 mL), on ajoute au goutte à goutte une solution de nitrite de sodium (0,108 g) solubilisée dans de l'eau (1 mL) en maintenant une température inférieure à 5 °C.

Après 30 minutes, on ajoute de l'acide sulfamique (0,1 g) puis on ajoute une solution contenant de l'imidazole (0,108 g) solubilisé dans de l'eau (1 mL). Après agitation pendant 2 heures à température ambiante, on ramène le pH à 8-9 à l'aide d'une solution aqueuse de K_2CO_3 4 M. Après agitation pendant 1 heure, on ajoute de l'eau. On extrait la phase aqueuse avec du dichlorométhane (3x75 mL). Les phases organiques sont combinées, puis séchées sur Na_2SO_4. Après filtration, la phase organique est concentrée sous vide. On obtient 616 mg de poudre brun / jaune. Celle-ci est ensuite purifiée par chromatographie sur gel de silice 60 en utilisant comme éluant le mélange dichlorométhane / méthanol. On obtient ainsi 332 mg de produit pur. Les analyses indiquent que le produit attendu a bien été obtenu (RMN, HPLC, SM).

Etape 3



Au produit obtenu précédemment (100 mg) solubilisés dans du THF (2 mL) et en présence d'acétate de sodium (22,7 mg), on ajoute du diméthylsulfate (66,6 mg), puis on maintient le mélange réactionnel sous agitation à 65 °C pendant 3 heures. Par la suite, le milieu réactionnel est concentré par distillation sous vide des solvants, puis l'huile obtenue (186 mg) est purifiée par chromatographie sur gel de silice 60 en utilisant comme éluant le système binaire dichlorométhane / méthanol. On obtient ainsi 82 mg de produit pur. Les analyses indiquent que le produit attendu a bien été obtenu (RMN, HPLC).

^{1}H RMN (300 MHz, MeOD, δ ppm) : 2,70 (3H,s) ; 3,01 (6H,s) ; 3,70 (3H,s) ; 4,10 (3H,s) ; 4,18 (6H,s) ; 7,28 (1H,s) ; 7,48 (1H,s) ; 7,79 (2H,s) ; 7,89 (1H,s) ; 7,97 (1H,d) ; 8,00 (1H,s).

SM (ESI$^+$) : M^+ = 426,13.

Colorant 4

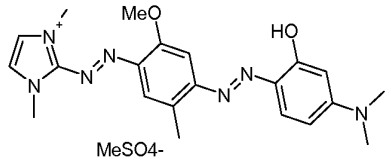
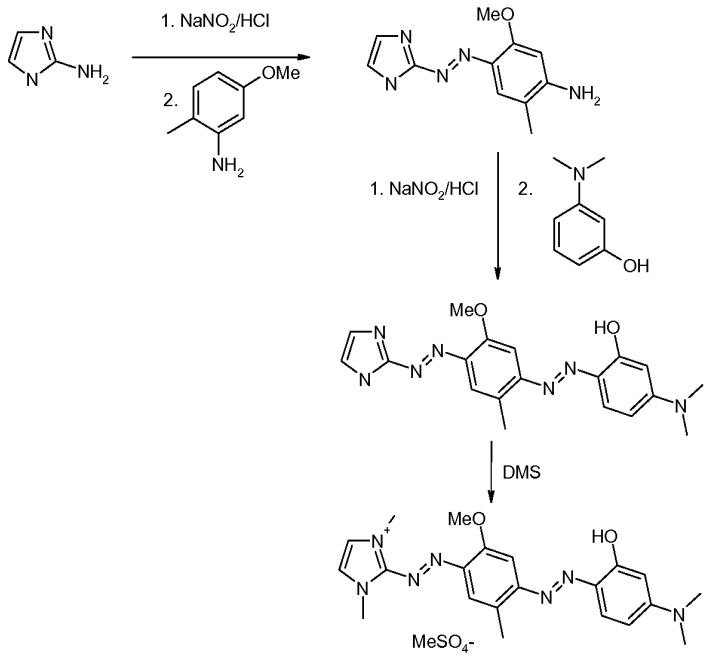
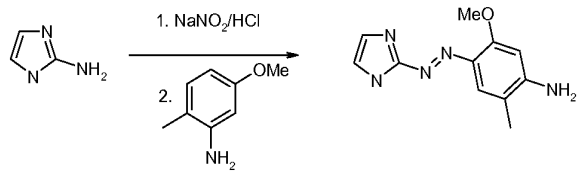


Schéma de synthèse



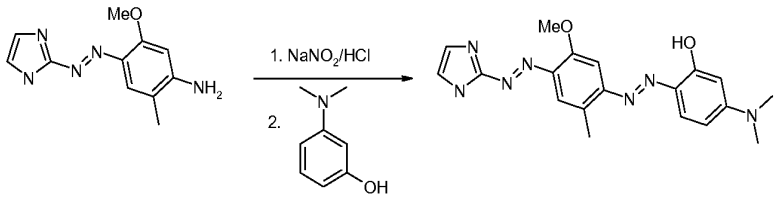
Etape 1



On refroidit à 5 °C et sous agitation un mélange contenant du 2-aminoimidazole sulfate (9,63 g), de l'acide sulfurique (29 mL) et de l'eau (38 mL), puis on ajoute au goutte à goutte une solution constituée de nitrite de sodium (5,53 g) solubilisée dans de l'eau (15 mL) en maintenant une température inférieure à 5 °C. Après une heure d'agitation, on ajoute de l'acide sulfamique (0,1 g) puis on ajoute la solution de sel de diazonium obtenue au goutte à goutte à une solution constituée de 5-méthoxy-2-méthylaniline (10 g) et d'acide acétique glacial (50 mL) en maintenant le milieu réactionnel à une température inférieure à 5 °C. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, on ramène le pH à 7-8 à l'aide d'une solution aqueuse de Na_2CO_3. Une pâte se forme. Après décantation, les jus sont retirés et la pâte est solubilisée dans de l'éthanol puis séchée sur Na_2SO_4, filtrée et enfin concentrée sous vide. On obtient 17,2 g de poudre rouge.

Le produit est retravaillé dans de l'acétone. L'insoluble est filtré puis séché sous vide. On obtient ainsi 15,9 g de poudre rouge. Les analyses indiquent que le produit attendu a bien été obtenu (RMN, HPLC).

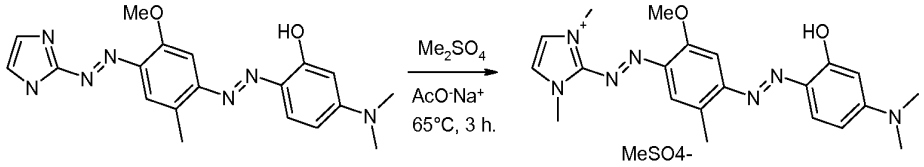
Etape 2



Au produit obtenu à l'étape précédente (2 g), on ajoute de l'acide sulfurique (12 mL) et de l'eau (20 mL). Le milieu réactionnel est refroidit à 0-5 °C puis une solution de nitrite de sodium (0,656 g) solubilisée dans de l'eau (2 mL) est ajouté au milieu réactionnel au goutte à goutte en maintenant une température

inférieure à 5 °C. Après une heure de réaction, on ajoute de l'acide sulfamique (0,1 g) puis on ajoute au goutte à goutte une solution de N,N-diméthylaminophénol (1,19 g) solubilisée dans de l'acide acétique glacial (6 mL) en maintenant une température inférieure à 5 °C. Après 2 heures d'agitation à 0-5 °C, on verse le mélange réactionnel sur de la glace et on ramène le pH à 8 à l'aide d'une solution aqueuse de Na_2CO_3. Un précipité se forme. Celui-ci est filtré, rincé avec de l'eau puis avec de l'éther diéthylique et enfin séché sous vide en présence de P_2O_5. On obtient 1,82 g de poudre violet-bleu. Cette poudre est purifiée par chromatographie sur gel de silice 60 en utilisant comme éluant le mélange binaire dichlorométhane / méthanol. On obtient ainsi 546 mg de poudre violette. La pureté HPLC est supérieure à 99 %.

Etape 3



Le produit obtenu à la précédente étape (385 mg) est solubilisé dans du THF (23 mL) en présence d'acétate de sodium (91,6 mg). On ajoute du diméthylsulfate (269 mg), puis on maintient le mélange réactionnel sous agitation à 65 °C pendant 3 heures. Par la suite, on refroidit le milieu réactionnel à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, rincé avec de l'acétate d'éthyle, puis séché sous vide. Le solide obtenu est recristallisé avec un mélange constitué de méthanol / tert-butyl méthyl éther. Après filtration, puis séchage sous vide, on obtient 155 mg d'une poudre violette. Cette nouvelle poudre est de nouveau reprise dans du pentane, filtré puis séché sous vide. On obtient ainsi 137 mg de poudre violette. La pureté HPLC est supérieure à 99 %.

Colorant 5

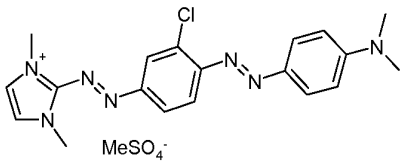
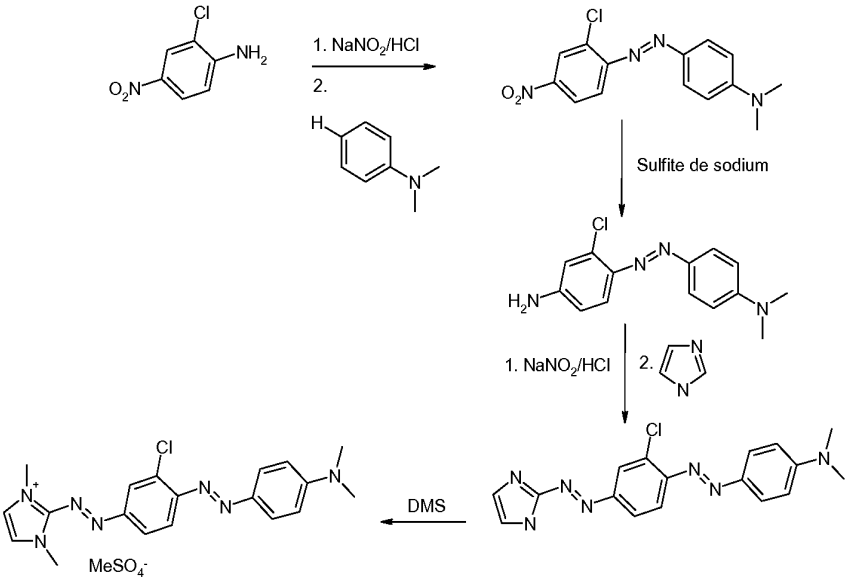
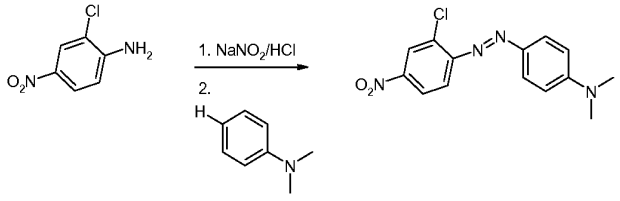


Schéma de synthèse



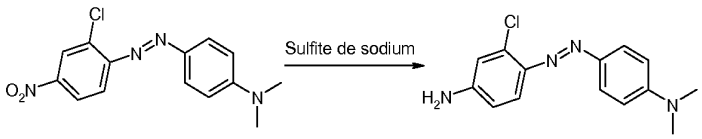
Etape 1



On refroidit à 5 °C un mélange constitué de chlorhydrate de 4-nitro-2-chloroaniline (3,5 g), d'une solution d'acide chlorhydrique 1 N (90 mL) et d'acétonitrile (50 mL) puis on ajoute au goutte à goutte une solution de nitrite de sodium (1,41 g) solubilisée dans d'eau (15 mL), en maintenant une température inférieure à 5 °C. Après 30 minutes de réaction, on ajoute de l'acide sulfamique (0,1 g) puis on verse le mélange sur une solution constituée de N,N-diméthyl aniline (2,68 mL), d'acide chlorhydrique 1 N (80 mL) et d'acétonitrile (80 mL) en maintenant le milieu réactionnel à une température inférieure à 5 °C. Après 1,5 heure d'agitation à 0-5 °C, on ramène le pH à 12 à l'aide d'une solution aqueuse de K_2CO_3 4 M. Après 1 heure d'agitation à 0-5 °C, on ajoute de l'eau (600 mL). On extrait la phase aqueuse avec du dichlorométhane (3x400 mL). Les phases organiques obtenues sont combinées, séchées sur Na_2SO_4, filtrées puis évaporées. On obtient 5 g de

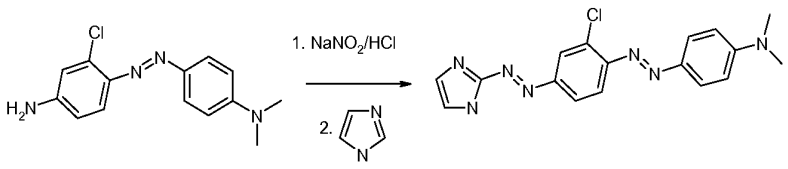
poudre noire. Celle-ci est purifiée par chromatographie sur gel de silice (40-60 µm) en utilisant comme éluant le mélange binaire heptane / acétate d'éthyle. On obtient ainsi 1,89 g de produit pur. Les analyses indiquent que le produit attendu a bien été obtenu (RMN, HPLC).

Etape 2



Le produit obtenu à l'étape précédente (0,5 g) est solubilisé dans de l'éthanol (50 mL). Du sulfite de sodium monohydrate (0,79 g) est ajouté, puis on maintient le mélange réactionnel sous agitation au reflux pendant 1 heure. Par la suite, le milieu réactionnel est concentré par distillation sous vide, et le résidu ainsi obtenu est dissout dans de l'eau. La phase aqueuse est extraite à l'aide de dichlorométhane, puis séchée sur Na_2SO_4, filtrée puis évaporée. On obtient ainsi 0,4 g de produit pur. Les analyses indiquent que le produit attendu a bien été obtenu (RMN, SM).

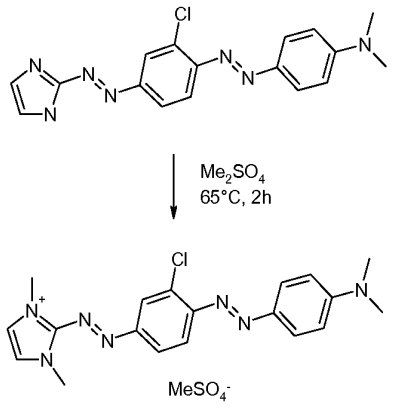
Etape 3



Au produit obtenu à l'étape précédente (0,45 g) solubilisé dans de l'acide chlorhydrique 5N (36,5 mL) et de l'acétonitrile (11,5 mL), on ajoute au goutte à goutte une solution de nitrite de sodium (0,113 g) solubilisé dans de l'eau (13 mL) en maintenant le milieu réactionnel à une température inférieure à 5 °C. Après 30 minutes de réaction, on ajoute de l'acide sulfamique (0,1 g) puis on ajoute une solution constituée d'imidazole (0,112 g) solubilisée dans de l'eau (1,2 mL). Après 4 heures d'agitation à 0-5 °C, on ramène le pH à 10 à l'aide d'une solution aqueuse de K_2CO_3 4 M. Après 1 heure d'agitation à 0-5 °C, on

ajoute de l'eau. On extrait la phase aqueuse avec du dichlorométhane (3x400 mL). Les phases organiques obtenues sont combinées, séchées sur Na_2SO_4, filtrées puis concentrées sous vide. On obtient 667 mg de produit brut. Celui-ci est purifié par chromatographie sur gel de silice 60 en utilisant comme éluant le mélange binaire dichlorométhane / méthanol. On obtient ainsi 233 mg de produit pur. Les analyses indiquent que le produit attendu a bien été obtenu (RMN, HPLC).

Etape 4



Le produit obtenu à l'étape 3 (233 mg) est solubilisé dans du THF (50 mL) en présence d'acétate de sodium (60 mg). On ajoute du diméthylsulfate (174 mg), puis on maintient le mélange réactionnel sous agitation à 65 °C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est par la suite concentré par distillation sous vide des solvants, et le résidu ainsi obtenu purifié par chromatographie sur gel de silice 60 en utilisant comme éluant le mélange binaire dichlorométhane / méthanol. On obtient ainsi 215 mg de produit. Une seconde étape de purification consiste en un réempatage du produit dans de l'heptane pendant 45 minutes. Après filtration puis séchage sous vide, 150 mg de produit pur sont obtenus Les analyses indiquent que le produit attendu a bien été obtenu (RMN, HPLC).

^{1}H RMN (300 MHz, MeOD, δ ppm) : 3,18 (6H,s) ; 3,65 (4H,s) ; 4,15 (6H,s) ; 6,84 (2H,d) ; 7,73-8,18 (7H,m).

SM (ESI$^+$): M^+ = 382,16.

Colorant 6

45

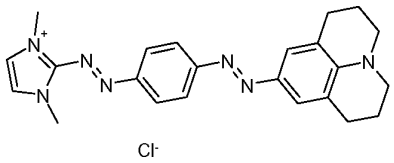
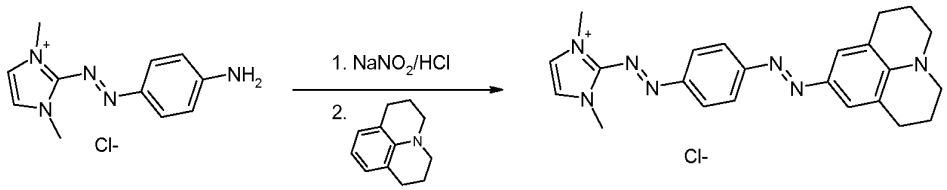


Schéma de synthèse



On refroidit à 5 °C un mélange constitué de colorant monoazoïque (2,5 g), d'acide chlorhydrique concentré (2,5 mL), d'acide acétique (2 mL) et d'eau (38 mL) puis on ajoute au goutte à goutte une solution de nitrite de sodium (0,8 g) solubilisée dans de l'eau (2 mL), en maintenant le milieu réactionnel à une température inférieure à 5 °C. Après 30 minutes de réaction, on ajoute de l'urée (0,1 g). La solution de sel de diazonium précédemment obtenu est versé au goutte à goutte dans une solution constituée de julolidine (1,73 g) solubilisée dans de l'eau (25 mL) et de l'éthanol (10 mL) en présence d'hydrogénocarbonate de sodium (2 g), en prenant soin de maintenir le milieu réactionnel à une température inférieure à 5 °C. Après une heure d'agitation, on ramène le pH à 7 à l'aide d'une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et on laisse la température revenir à l'ambiante. On évapore la solution sous vide. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice 60 en utilisant comme éluant le mélange binaire dichlorométhane / méthanol. Après évaporation sous vide, on obtient ainsi 450 mg de poudre bleue. Les analyses indiquent que le produit attendu a bien été obtenu (RMN, HPLC, SM).

Exemples de teinture

Les compositions tinctoriales suivantes sont préparées :

Composition	**1**	**2**
Colorant 1	10^{-3} mole	10^{-3} mole
Support de teinture	(1)	(2)

Support de teinture (1), pH = 7 :

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40 %	0,48 g M.A
Alkyl en C_8-C_{10} polyglucoside en solution aqueuse à 60 %	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
Na_2HPO_4	0,28 g
KH_2PO_4	0,46 g

Support de teinture (2), pH = 9,5 :

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40 %	0,48 g M.A
Alkyl en C_8-C_{10} polyglucoside en solution aqueuse à 60 %	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
NH_4Cl	4,32 g
Ammoniaque à 20 % de NH_3	2,94 g

Pour les colorations réalisées dans les conditions non éclaircissantes (sans oxydant), ces compositions sont appliquées directement sur les cheveux.

Pour les colorations réalisées dans les conditions éclaircissantes, on utilise un milieu oxydant. Dans ce cas, au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids). On obtient un pH final égal respectivement à 7 et à 9,5.

Chaque composition avec ou sans agent oxydant est appliquée sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs, à raison de 6 g de composition pour 1 g de cheveux. Après 30 minutes de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

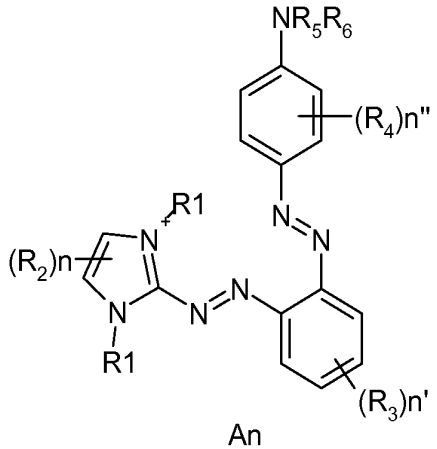
Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

	pH 7 (sans oxydant)	pH 9,5 (sans oxydant)	pH 7 (avec oxydant)	pH 9,5 (avec oxydant)
Colorant 1	Bleu peu chromatique	Bleu peu chromatique	Bleu peu chromatique	Bleu peu chromatique
Colorant 2	Bleu peu chromatique	Bleu peu chromatique	Bleu peu chromatique	Bleu peu chromatique
Colorant 3	Violet peu chromatique	Violet peu chromatique	Violet peu chromatique	Violet peu chromatique
Colorant 4	Bleu peu chromatique	Bleu peu chromatique	Bleu peu chromatique	Bleu peu chromatique
Colorant 5	Violet peu chromatique	Violet peu chromatique	Violet peu chromatique	Violet peu chromatique
Colorant 6	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu

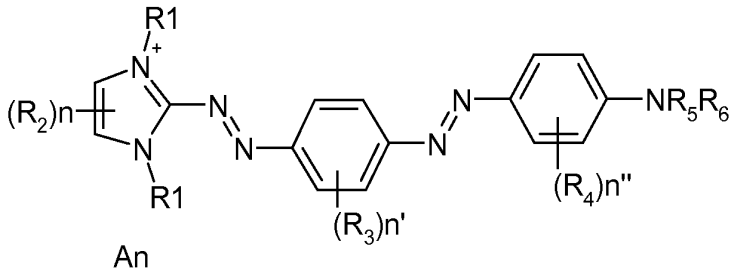
Les mèches ainsi colorées sont soumises à un test de résistance aux lavages, qui consiste à effectuer 12 shampooings (avec un shampooing standard) et à évaluer la couleur après ces 12 shampooings. Après 12 shampooings, les mèches sont toujours colorées.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la coloration des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct diazoïque cationique à motif 2-imidazolium choisi parmi les composés de formule (I) ou (II) suivante, leurs formes mésomères, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide et leurs solvates :



(I)



(II)

dans lesquelles :

- les radicaux **R_1** représentent, indépendamment l'un de l'autre :

  - une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_8, linéaire ou ramifiée, saturée, acyclique, éventuellement substituée, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes et / ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, CO, SO, SO_2, ou leurs combinaisons ; la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo et étant obligatoirement rattachée à l'atome d'azote quaternisé ou non du cycle imidazolium par l'intermédiaire d'un atome de carbone ;
  - un radical phényle éventuellement substitué ;

- un radical benzyle éventuellement substitué ;

● les radicaux **R_2** représentent, indépendamment l'un de l'autre :

- un radical alkyle en C_1-C_4, linéaire, éventuellement substitué par un radical amino ou un radical hydroxyle ;

- un radical phényle éventuellement substitué ;

- un atome d'halogène ;

● les radicaux **R_3** représentent, indépendamment les uns des autres :

- un radical alkyle en C_1-C_4, linéaire, éventuellement substitué par un radical amino ou un radical hydroxyle ;

- un radical hydroxyle ;

- un radical alcoxy en C_1-C_4 ;

- un radical mono ou polyhydroxyalcoxy en C_1-C_4 ;

- un radical amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_4, identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un radical hydroxyle ;

- un groupement R_aCO-NR_a'- dans lequel le radical R_a représente un radical alkyle en C_1-C_4 ; le radical R_a' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4

- un groupement $(R_b)_2N$-CO- dans lequel les radicaux R_b représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

- un groupement $(R_c)_2N$-CO-NR_c- dans lequel les radicaux R_c représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

- un groupement $(R_d)_2N$-SO_2- dans lequel les radicaux R_d représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

- un groupement R_eSO_2-NR_e- dans lequel les radicaux R_e représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

- un radical cyano ;

- un atome d'halogène, de préférence le chlore et le fluor ;

● les radicaux **R_4** représentent, indépendamment les uns des autres :

- un radical alkyle en C_1-C_4, linéaire ;
- un radical hydroxyle ;
- un radical alcoxy en C_1-C_4 ;
- un radical mono ou polyhydroxyalcoxy en C_1-C_4 ;
- un radical amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_4, identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un radical hydroxyle ; les deux radicaux alkyle pouvant former, ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote tel qu'un cycle pyrrolidine, morpholine ou pipéridine, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux méthyle, hydroxyle, amino, mono ou diméthylamino ;
- un groupement $R_aCO\text{-}NR_{a'}$- dans lequel le radical R_a représente un radical alkyle en C_1-C_4 ; le radical R_a' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupement $(R_b)_2N\text{-}CO$- dans lequel les radicaux R_b représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupement $(R_c)_2N\text{-}CO\text{-}NR_c$- dans lequel les radicaux R_c représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupement $(R_d)_2N\text{-}SO_2$- dans lequel les radicaux R_d représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un groupement $R_eSO_2\text{-}NR_e$- dans lequel les radicaux R_e représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un radical cyano ;
- un atome d'halogène, de préférence le chlore et le fluor ;

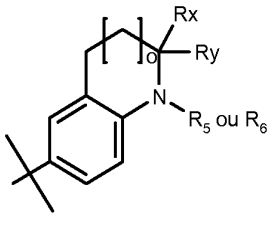
● les radicaux **R_5** et **R_6**, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;

- une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_8, linéaire ou ramifiée, saturée, acyclique, éventuellement substituée, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes et / ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, SO, SO_2, ou leurs combinaisons ; la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo et étant obligatoirement rattachée à l'atome d'azote par l'intermédiaire d'un atome de carbone ;
- un radical (R_fSO_2-) dans lequel le radical R_f représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et / ou amino ;

les radicaux R_5 et R_6 pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;

l'un des radicaux R_5 et R_6 pouvant former avec l'atome d'azote auquel il est rattaché et avec un radical R_4 situé en ortho du groupement NR_5R_6 un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de formule (III) suivante :



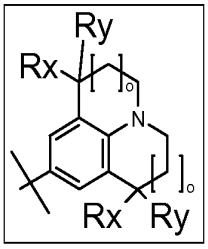
(III)

dans laquelle :

- o est un entier égal à 0 ou 1 ;
- Rx et Ry représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

les radicaux R_5 et R_6 pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés et chacun avec un radical R_4 situé en ortho du groupement

NR_5R_6 un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de formule (IV) suivante :



(IV)

dans laquelle :

- o est un entier égal à 0 ou 1 ;
- Rx et Ry représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- **n** est un entier compris entre 0 et 2 ; lorsque n est inférieur à 2, le ou les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène ;
- **n'** est un entier compris entre 0 et 4, de préférence entre 0 et 2 ; lorsque n' est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène ;
- **n''** est un entier compris entre 0 et 4, de préférence entre 0 et 3 ; lorsque n'' est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène ;

l'électroneutralité des composés de formule (I) ou (II) étant assurée par un ou plusieurs anions An cosmétiquement acceptables, identiques ou non.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les radicaux R_1 sont choisis parmi un radical alkyle en C_1-C_4, éventuellement terminé par un hydroxyle.

3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle les radicaux R_1 représentent un radical méthyle ; un radical éthyle ou un radical 2-hydroxyéthyle.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle n est égal à 0 ou les radicaux R_2 sont choisis parmi un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un radical amino ou un radical hydroxyle.

5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle les radicaux R_2 sont choisis parmi un radical méthyle ; un radical éthyle ; un radical 2-hydroxyéthyle ; un radical 3-aminopropyle.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les radicaux R_3 sont choisis parmi un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un atome d'halogène ; un radical amino éventuellement substitué ; un groupement $R_aCO\text{-}NR_{a'}$- dans lequel le radical R_a représente un radical alkyle en C_1-C_4 ; le radical R_a' représente un atome d'hydrogène ; un radical hydroxyle.

7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle les radicaux R_3 sont choisis parmi un radical méthyle ; un radical méthoxy ; un atome de chlore ; un radical hydroxyle ; un radical méthylcarbonylamino.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les radicaux R_4 sont choisis parmi un radical alkyle ; un radical hydroxyle ; un radical alcoxy ; un radical mono ou di(alkyl)amino en C_1-C_4 ; un radical di(hydroxyalkyl)amino en C_1-C_4 ; un atome d'halogène ; un groupement $R_aCO\text{-}NR_a$'- dans lequel le radical R_a représente un radical alkyle en C_1-C_4 et le radical R_a' représente un atome d'hydrogène.

9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle les radicaux R_4 sont choisis parmi un radical méthyle ; un radical hydroxyle ; un radical éthylamino ; un radical diméthylamino ; un radical di(2-hydroxyéthyl)amino ; un atome de chlore ; un radical méthylcarbonylamino.

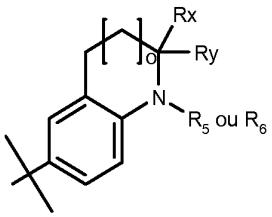
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les radicaux R_5 et R_6, identiques ou différents, représentent :

- un radical alkyle en C_1-C_4, éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle ;
- un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et / ou amino.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle les radicaux R_5 et R_6 forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement

substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle l'un des radicaux R_5 ou R_6 forme avec l'atome d'azote auquel il est rattaché et avec un radical R_4 situé en ortho du groupement NR_5R_6 un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de formule (III) suivante :

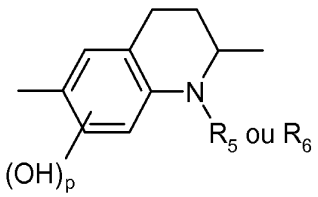


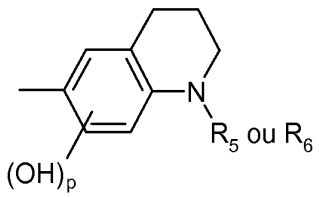
(III)

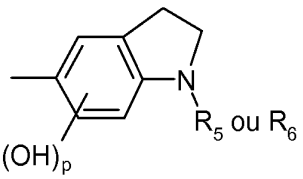
dans laquelle :

- o est un entier égal à 0 ou 1 ;
- Rx et Ry indépendamment l'un de l'autre, représentent un hydrogène ou un méthyle.

13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle l'un des radicaux R_5 ou R_6 forme avec l'atome d'azote auquel il est rattaché et avec un radical R_4 situé en ortho du groupement NR_5R_6 l'un des hétérocycles saturés ou insaturés à 5 ou 6 chaînons substitués ou non de formules suivantes :



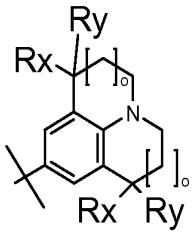




avec p = 0 ou 1

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle les radicaux R_5 et R_6 forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés et chacun avec un radical R_4 situé en ortho du groupement NR_5R_6 un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de formule (IV) suivante :

55



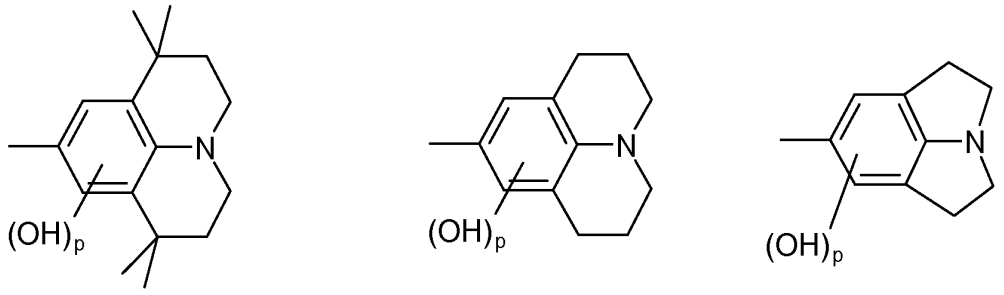
(IV)

dans laquelle :

- o est un entier égal à 0 ou 1 ;

- Rx et Ry indépendamment les uns des autres, représentent un hydrogène ou un méthyle.

15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle les radicaux R_5 et R_6 forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés et chacun avec un radical R_4 situé en ortho du groupement NR_5R_6 l'un des hétérocycles saturés ou insaturés à 5 ou 6 chaînons substitués ou non de formules suivantes :



avec p = 0 ou 1

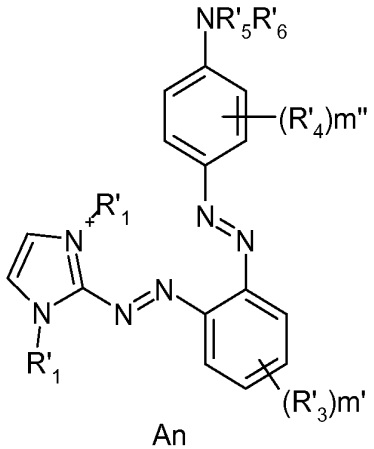
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle n' est un entier compris entre 0 et 2.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle n'' est un entier compris entre 0 et 3.

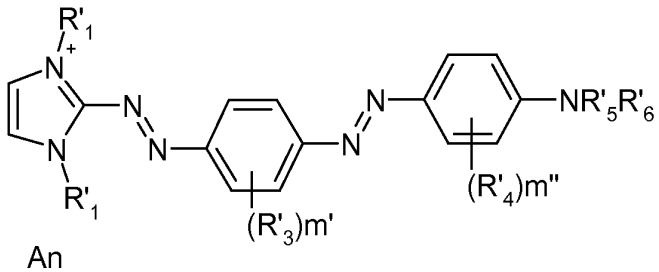
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle An représente un anion ou un mélange d'anions organiques ou minéraux choisis parmi un halogénure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkylsulfate pour lequel la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, est en C_1-C_6 ; les carbonates et hydrogénocarbonates ; les sels d'acides carboxyliques ; les alkylsulfonates pour lesquels la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, est en C_1-C_6 ; les arylsulfonates pour lesquels la partie

aryle est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 ; les alkylsulfonyles.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les colorants directs de formule (I) ou (II) sont choisis parmi les colorants directs de formule (I') ou (II') suivante :



An (I')



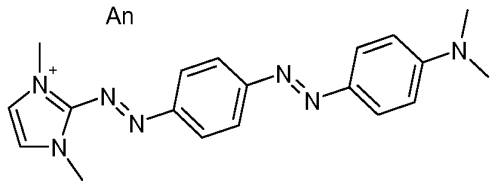
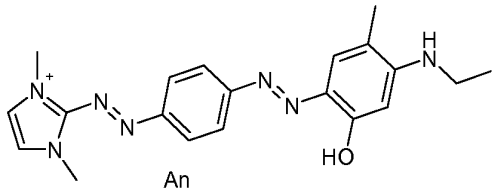
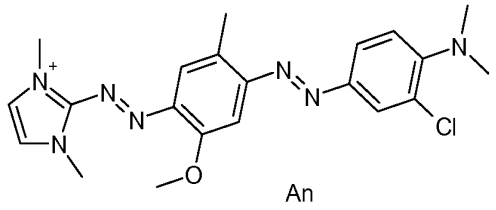
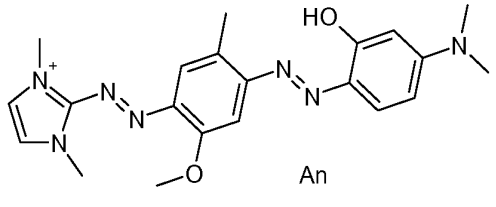
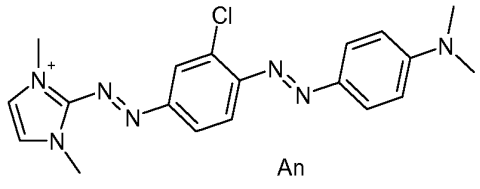
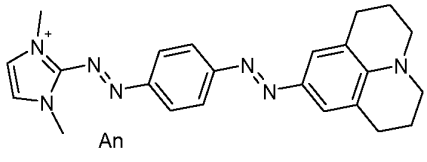
An (II')

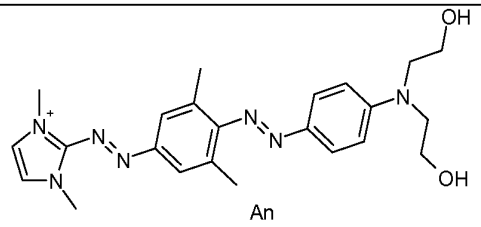
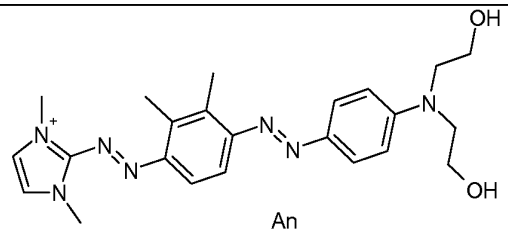
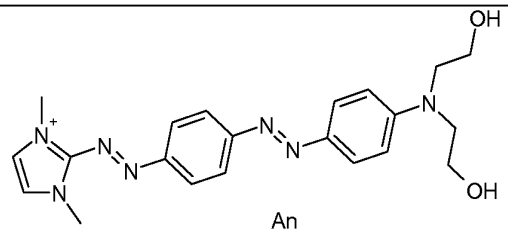
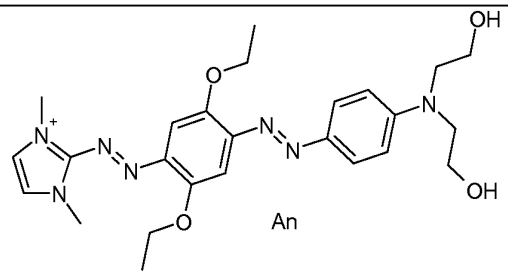
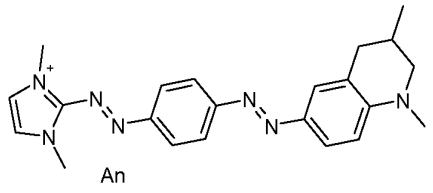
dans lesquelles :

- les radicaux **R'$_1$** représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical 2-hydroxyéthyle ;
- les radicaux **R'$_3$** représentent, indépendamment les uns des autres, un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical méthylcarbonylamino ;
- m' représente un entier égal à 0, 1 ou 2 ;
- les radicaux **R'$_4$** représentent, indépendamment les uns des autres, un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical hydroxyle ; un radical alcoxy ; un radical mono ou di(alkyl)amino ; un radical di(hydroxyalkyl)amino ; un atome d'halogène tel que le chlore ; un radical alkyl(C_1-C_4)carbonylamino ;
- m'' représente un entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;

● les radicaux **R'$_5$** et **R'$_6$** représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C_1-C_4 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ; ou forment avec un ou deux radicaux R'$_4$ situé(s) en ortho du groupement NR'$_5$R'$_6$ et le noyau benzénique auquels ils sont rattachés un cycle de formule (III) ou (IV).

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les colorants directs de formule (I) sont choisis parmi les composés présentés dans le tableau ci-dessous, An étant tel que défini à la revendication 1 ou 16 :

Colorant 1	
Colorant 2	
Colorant 3	
Colorant 4	
Colorant 5	
Colorant 6	

Colorant 7	
Colorant 8	
Colorant 9	
Colorant 10	
Colorant 11	

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les colorants directs représentent de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins une base d'oxydation choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

23. Composition selon la revendication 22, dans laquelle la ou les bases d'oxydation représentent de 0,001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

24. Composition selon la revendication 22 ou 23 comprenant au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

25. Composition selon la revendication 24, dans laquelle le ou les coupleurs représentent de 0,001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition comprend au moins un colorant direct additionnel.

27. Composition selon la revendication 26, dans laquelle le ou les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, azométhiniques, méthiniques, tétraazapentaméthiniques, anthraquinoniques, naphtoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques, indigoïdes, xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ceux dérivés du triarylméthane et les colorants naturels, seuls ou en mélanges.

28. Composition selon la revendication 26 ou 27, dans laquelle le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition comprend au moins un additif choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, les polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, les agents épaississants minéraux ou organiques, les agents antioxydants, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les parfums, les tampons, les agents dispersants, les agents de conditionnement, les agents filmogènes, les

céramides, les agents conservateurs, les agents stabilisants, les agents opacifiants.

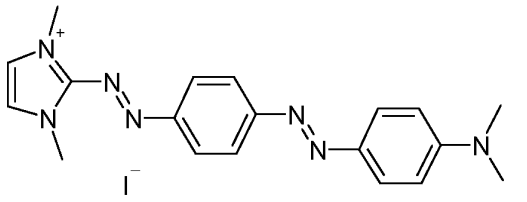
30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins un agent oxydant.

31. Composition selon la revendication 30, dans laquelle le ou les agents oxydants sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, et les enzymes.

32. Procédé de coloration des fibres kératiniques consistant à mettre en contact une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 31 avec lesdites fibres, sèches ou humides, pendant une durée suffisante pour obtenir l'effet souhaité.

33. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment renferme la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29 et un deuxième compartiment renfermant une composition oxydante.

34. Colorants directs diazoïques cationiques de formule (I) ou (II) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 20, à l'exception du composé de formule suivante :



,

ainsi que leurs formes mésomères, leurs sels d'addition avec un acide et leurs solvates.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

2901794

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 679943
FR 0652004

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	GB 2 022 099 A (HOECHST AG) 12 décembre 1979 (1979-12-12) * composé 35 *	34	C07D233/88 A61Q5/10 A61K8/49
X	US 3 102 879 A (HANS BAUMANN ET AL) 3 septembre 1963 (1963-09-03) * exemple 4 *	34	
X	DATABASE CHEMLIST 11 janvier 1996 (1996-01-11), XP002419056 extrait de STN accession no. 190741 * abrégé *	34	
D,A	US 3 173 907 A (ERWIN KLINGSBERG ET AL) 16 mars 1965 (1965-03-16) * exemple 21 *	1-34	
A	WO 2005/058840 A2 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; ELIU VICTOR PAUL [DE]; FROEHLING BEATE [DE];) 30 juin 2005 (2005-06-30) * le document en entier *	1-34	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FR 2 825 703 A (OREAL [FR]) 13 décembre 2002 (2002-12-13) * le document en entier *	1-34	C07D A61K A61Q

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
8 février 2007	Usuelli, Ambrogio

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0652004 FA 679943

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 08-02-2007
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
GB 2022099	A	12-12-1979	BE	876584 A1	28-11-1979
			DE	2822913 A1	29-11-1979
			FR	2426752 A1	21-12-1979
			IT	1115242 B	03-02-1986
			JP	1481712 C	27-02-1989
			JP	54156878 A	11-12-1979
			JP	63031591 B	24-06-1988
			US	4557732 A	10-12-1985
US 3102879	A	03-09-1963	AUCUN		
US 3173907	A	16-03-1965	AUCUN		
WO 2005058840	A2	30-06-2005	GB	2409862 A	13-07-2005
			KR	20060113953 A	03-11-2006
			MX	PA06006855 A	23-08-2006
FR 2825703	A	13-12-2002	BR	0210995 A	08-06-2004
			CN	1541207 A	27-10-2004
			EP	1399425 A1	24-03-2004
			WO	02100834 A1	19-12-2002
			JP	2005501134 T	13-01-2005
			MX	PA03011339 A	19-03-2004
			US	2004244123 A1	09-12-2004

EPO FORM P0465