

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ NOUVEAUX COLORANTS DIRECTS AZOMETHINIQUES PRESENTANT AU MOINS UNE CHARGE CATIONIQUE, COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN TEL COLORANT, PROCEDE DE MISE EN OEUVRE ET UTILISATION.

②② Date de dépôt : 16.12.16.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 22.06.18 Bulletin 18/25.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 24.05.19 Bulletin 19/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : BLAIS STEPHANE, SABELLE
STEPHANE et FADLI AZIZ.

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

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA.



Nouveaux colorants directs azométhiniques présentant au moins une charge cationique, composition cosmétique comprenant au moins un tel colorant, procédé de mise en œuvre et utilisation

5 La présente invention porte sur un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en une ou plusieurs étapes, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques, d'une composition comprenant un ou plusieurs composés de formules (I) et/ou leurs formes leucos de formule (II), ainsi que l'utilisation d'un ou plusieurs composés de formule (I) et/ou (II) pour
10 la coloration des fibres kératiniques, et un dispositif.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux, avec des compositions cosmétiques contenant un ou plusieurs colorants directs, suivant un procédé dit de « coloration directe ».

15 Le procédé classiquement mis en œuvre en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques un ou plusieurs colorants directs, ou molécules colorantes, ayant une affinité pour lesdites fibres, à les laisser pauser, puis à rincer les fibres. Les colorants directs jusqu'ici utilisés sont généralement des colorants nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des colorants nitropyridiniques, des colorants de type
20 azoïque, xanthénique, acridinique, azinique ou des colorants de type triarylméthane.

Cependant, les colorations qui en résultent 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 tenue limitée aux lavages, aux intempéries
25 ou à la transpiration.

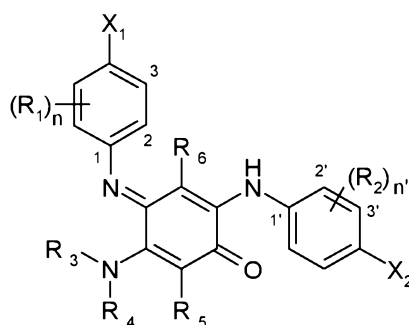
Ces colorants peuvent présenter également l'inconvénient de manquer de stabilité vis-à-vis de la lumière, en raison de la faible résistance du chromophore par rapport aux attaques photochimiques, ce qui a tendance à conduire à un affadissement dans le temps de la coloration des fibres kératiniques et/ou à un virage de couleur.

30 Il existe donc un réel besoin de disposer de colorants directs qui permettent de teindre les fibres kératiniques de manière intense, chromatique avec une bonne montée de la couleur, stable à la lumière, et/ou capable de conduire à des colorations résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les fibres telles que les intempéries, les lavages et/ou la transpiration.

35 La demanderesse a ainsi découvert de manière surprenante que des colorants directs azométhiniques présentant au moins une charge cationique de formule (I) et leurs formes leucos de formule (II) telles que définies ci-dessous, ainsi que leurs formes tautomères,

isomères optiques, isomères géométriques, leurs sels d'addition avec un acide ou une base, organique ou minéral, et/ou leurs solvates, permettaient d'atteindre ces buts.

L'invention a donc pour objet un colorant direct azométhinique de formule (I), ainsi que ses formes tautomères, isomères optiques, isomères géométriques, ses sels d'addition avec un acide ou une base, organique ou minéral, et/ou ses solvates :



(I)

Formule (I) dans laquelle :

- **n** et **n'**, identiques ou différents, représentent un entier égal à 0, 1, 2, 3, ou 4 ; de préférence **n** et **n'** représentent 0 ;
- **R₁** et **R₂**, identiques ou différents, représentent :
 - 10 - un atome d'halogène,
 - un radical (C₁-C₆)alkyle,
 - un radical (C₁-C₆)alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) amino -NH₂, iii) (C₁-C₆)alkylamino, et iv) di(C₁-C₆)alkylamino,
 - 15 - un radical (C₁-C₆)alkoxy, et
 - un radical (C₁-C₆)alkoxy, substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) amino iii) (C₁-C₆)alkylamino, et iv) di(C₁-C₆)alkylamino ;
- **X₁** et **X₂**, identiques ou différents, représentent :
 - 20 - un atome d'hydrogène
 - un radical sulfonique -SO₃H, ou sulfonate -SO₃⁻,
 - un radical carboxy -CO₂H, un radical carboxylate -COO⁻,
 - un radical alkoxy-carbonyl en C₁-C₄,
 - un radical carbamide -CO₂NH₂
 - un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non
 - 25 - aromatique, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents choisis parmi alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄;

- 35

plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, et
c) un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-
C₄, alkoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

et/ou

- 5 - éventuellement interrompue, et/ou éventuellement terminée par un ou
plusieurs hétéroatomes ou groupes divalents, identiques ou différents,
choisis parmi :
- 10 - -O-, -S-, -N(R₁₀)-, -S(O)-, -S(O)₂-, et -C(X)- avec X tel que défini
précédemment et R₁₀ représentant un atome d'hydrogène ou un
groupe (C₁-C₆)alkyle, et
- leurs associations ;
- de préférence éventuellement interrompue, et/ou éventuellement
terminée par : -O-, -NH-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-
C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, ou -N(H)-
C(NH)-NH- ;
- 15 ○ R₇, et R₈, identiques ou différents représentent :
- un atome d'hydrogène,
 - un groupe alkyle en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifié, en particulier en C₁-C₈, de
préférence en C₁-C₆, ledit groupe alkyle étant :

20 - éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou
groupes, identiques ou différents, tels que -O-, -S-, -N(R₁₀)-, -S(O)-,
-S(O)₂-, et -C(X)- avec X et R₁₀ tels que définis précédemment, ou leurs
associations ; et/ou

25 - éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou
différents choisis parmi i) hydroxy, ii) (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, iii)
ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment,
et les iv) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chainons,
aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un
hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chainons éventuellement substitué par

30 un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium,
v) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chainons,
aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques
ou différents, choisis parmi les radicaux a) ammonium -N⁺RR'R'' avec
R, R' et R'' tels que définis précédemment, b) hétérocycle cationique,

35 comprenant de 5 à 10 chainons, aromatique ou non aromatique,
éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs radicaux,
identiques ou différents, choisis parmi alkyle en C₁-C₄, de préférence
l'hétérocycle cationique est un hétéroaryle cationique éventuellement

substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium ; et c) un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

- 5 - **R₃** et **R₄** identiques ou différents, représentant :
- un atome d'hydrogène,
 - un radical (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi i) hydroxy, ii) (C₁-C₄)alkoxy, iii) amino, iv) (C₁-C₆)alkylamino et v) di(C₁-C₆)alkylamino ;
- 10 - **R₅** et **R₆**, identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :
- un atome d'hydrogène,
 - un atome d'halogène,
 - un radical (C₁-C₆)alkyle,
 - un radical (C₁-C₆)alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) amino -NH₂, iii) (C₁-C₆)alkylamino, et iv) di(C₁-C₆)alkylamino,
- 15 - un radical (C₁-C₆)alkoxy, et
- un radical (C₁-C₆)alkoxy, substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) amino iii) (C₁-C₆)alkylamino, et iv) di(C₁-C₆)alkylamino ;

étant entendu que :

- 20 - **X₁** et/ou **X₂** comportent au moins une charge cationique permanente, et
- le composé de formule (I) comprend éventuellement un ou plusieurs anions **An⁻** et éventuellement un ou plusieurs cations **M⁺** pour assurer l'électroneutralité de la molécule ;
- avec :
- 25 - **An⁻** désigne un anion, de préférence choisi parmi les ions bromure, chlorure, méthylsulfate, toluènesulfonate ou un mélange de ces ions ;
- **M⁺** représente un cation, de préférence choisi parmi sodium, potassium, magnésium, calcium et ammonium.

- 30 A titre d'exemple : lorsque seul **X₁** (respectivement **X₂**) porte une charge cationique et qu'aucun des substituants ne porte de radical SO₃⁻ ou CO₂⁻, alors les composés de formule (I) comportent un anion An⁻ de telle sorte que le composé de formule (I) correspondant est globalement neutre.

- 35 Lorsque **X₁** et **X₂** portent une charge cationique et qu'aucun des substituants ne porte de radical SO₃⁻ ou CO₂⁻, alors les composés de formule (I) comportent deux anion An⁻

monochargés tel que deux anions chlorure ou un anion di chargé tel qu'un sulfate, de telle sorte que le composé de formule (I) correspondant est globalement neutre.

Lorsque seul X_1 (respectivement X_2) porte une charge cationique et qu'un seul des substituants porte un radical SO_3^- ou CO_2^- , alors les composés de formule (I) ne comportent aucun anion An^- de telle sorte que le composé de formule (I) correspondant est globalement neutre.

Lorsque seul X_1 (respectivement X_2) porte une charge cationique et que deux substituants portent un radical SO_3^- ou CO_2^- , alors les composés de formule (I) ne comportent aucun anion An^- mais comportent un cation M^+ tel que le composé de formule (I) correspondant est globalement neutre.

Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'un ou plusieurs colorants directs azométhaniques de formule (I), tels que définis précédemment, et/ou de leurs formes leuco (II) tels que définies ci-après, éventuellement en présence d'un ou plusieurs agents oxydants chimiques, pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

La présente invention a également trait à une composition cosmétique pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant un ou plusieurs colorants directs azométhaniques de formule (I) et/ou de leurs formes leucos (II) telles que définies précédemment.

En particulier, l'invention est aussi relative à l'utilisation de ladite composition cosmétique pour la coloration des fibres kératiniques, notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

L'invention concerne en outre un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel on applique sur lesdites fibres, la composition cosmétique telle que définie précédemment, ladite application étant éventuellement suivie d'un rinçage par de l'eau et/ou d'un lavage, ledit procédé étant suivi d'un séchage à l'air ambiant ou à l'aide d'un appareil chauffant tel qu'un casque ou un sèche-cheveux ou une brosse chauffante.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé de coloration et d'éclaircissement des fibres kératiniques, notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel on applique sur lesdites fibres (i) ladite composition cosmétique exempte d'agent oxydant et (ii) une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques; les compositions (i) et (ii) étant appliquées sur lesdites fibres kératiniques séquentiellement ou simultanément pendant un temps suffisant pour obtenir l'éclaircissement souhaité, après quoi on rince les fibres, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche ou on laisse sécher les fibres résultantes.

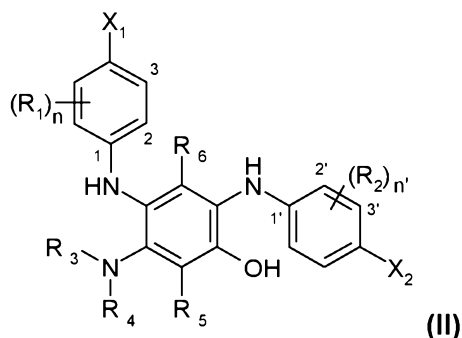
Les colorants directs azométhiniques de formule (I) selon l'invention permettent ainsi de conduire à des colorations qui sont résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques tels que les intempéries, la lumière, les lavages et la transpiration.

- 5 De plus, les colorants directs selon l'invention permettent de teindre les fibres kératiniques de manière satisfaisante, notamment en conduisant à des colorations puissantes, chromatiques, peu sélectives, et/ou avec une bonne montée de la couleur.

- Les colorants directs selon l'invention présentent en outre l'avantage d'être stables à la lumière et peuvent être utilisés en présence d'un agent oxydant ce qui facilite leur mise
10 en œuvre dans des compositions cosmétiques de teinture directe éclaircissantes à base d'agents oxydants.

En d'autres termes, les colorants directs selon la présente invention conduisent à des colorations tenaces et sont compatibles avec des compositions cosmétiques qui sont destinées à éclaircir les fibres kératiniques.

- 15 Par ailleurs, l'invention a pour objet des composés incolores ou faiblement colorés de type leuco de formule (II) suivante, qui correspondent à la forme réduite des colorants directs azométhiniques de formule (I) selon l'invention, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs formes tautomères, isomères optiques, isomères géométriques et/ou leurs solvates :



- 20 Formule (II) dans laquelle X_1 , X_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , An^- et $M^+ n$, et n' , présentent les mêmes significations que celles indiquées précédemment dans la formule (I).

- Les composés de type leuco selon l'invention conduisent, en présence d'un ou
25 plusieurs agents oxydants chimiques ou suite à une exposition à l'oxygène de l'air, aux colorants directs azométhiniques de formule (I).

Il est connu d'utiliser des colorants directs azométhiniques, pour colorer les fibres kératiniques, néanmoins ces colorants ne sont pas toujours satisfaisant en termes de propriété tinctoriale.

- 30 Les nouveaux colorants directs azométhiniques de formule (I) ou les précurseurs de colorants directs (II) ont la particularité d'être cationiques et de présenter l'avantage d'atteindre des couleurs puissantes et peu chromatiques. De plus il est possible d'obtenir

des couleurs naturelles notamment dans les noirs intenses sur des fibres kératiniques blanches à partir d'un seul colorant direct azométhinique de formule (I) ou un seul précurseur de colorant direct (II) sans avoir forcément à employer un mélange de plusieurs colorants directs, ou un mélange de plusieurs précurseurs de colorants directs, de couleurs complémentaires (principe trichromique voir par exemple WO 95/15144 et WO 95/01772). Le mélange de colorants directs présente en effet l'inconvénient de ne pas être très stable à la lumière ou au lavage de sorte qu'il est très souvent observé un virage de couleur inesthétique. Or les colorants de l'invention possèdent, une bonne stabilité vis-à-vis des agents extérieurs tels que la lumière et le lavage une fois appliqués sur les fibres kératiniques, et également une bonne stabilité en milieu oxydant.

Ainsi l'invention concerne aussi l'utilisation d'un ou plusieurs composés de type leuco de formule (II) en tant que précurseurs des colorants directs de formule (I).

En particulier, l'invention est relative à l'utilisation d'un ou plusieurs composés de type leuco de formule (II) en présence éventuellement d'un ou plusieurs agents oxydants chimiques pour la coloration des fibres kératiniques, notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Les composés de type leuco de formule (II) utilisés dans des conditions oxydantes présentent ainsi l'avantage de conduire à des colorations qui sont résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques, tels que les intempéries, les lavages, la lumière ou la transpiration.

Par ailleurs le procédé de coloration mettant en œuvre les composés de formule (II) incolores ou faiblement colorés suivi d'une étape de révélation de la couleur en présence d'agent oxydant chimique permet de réaliser de la coloration « propre » à savoir qui ne tache pas ou très peu les vêtements ou linges utilisés tels que les serviettes, pendant ledit procédé .

L'invention porte également sur un dispositif à plusieurs compartiments ou kit contenant un premier compartiment comprenant un ou plusieurs composés de formule (I) ou de type leuco de formule (II) telle que définie précédemment et un deuxième compartiment comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

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

Au sens de l'invention, sauf si indication contraire :

- Par « *anion* ou contre ion anionique » on entend un anion cosmétiquement acceptable inorganique ou organique issu de sel d'acide organique ou minéral associé à la charge cationique du colorant ; plus particulièrement l'anion est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les alkylsulfonates

5 parmi lesquels les C_1-C_6 alkylsulfonates : $Alk-S(O)_2O^-$ tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iii) les arylsulfonates : $Ar-S(O)_2O^-$ tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; iv) le citrate ; v) le succinate ; vi) le tartrate ; vii) le lactate ; viii) les alkylsulfates : $Alk-O-S(O)O^-$ tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; ix) les arylsulfates : $Ar-O-S(O)O^-$ tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; x) les alkoxysulfates : $Alk-O-S(O)_2O^-$ tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ; xi) les aryloxysulfates : $Ar-O-S(O)_2O^-$, xii) les phosphates $O=P(OH)_2-O^-$, $O=P(O^-)_2-OH$, $O=P(O^-)_3$, $HO-[P(O)(O^-)]_w-P(O)(O^-)_2$ avec w étant un entier ; xiii) l'acétate ; xiv) le triflate ; xv) les borates tels que le tétrafluoroborate ; xvi) le disulfate $S(O)_2O_2^-$; xvii) le carbonate ; et xviii) l'hydrogénocarbonate ;

10 plus particulièrement les anions cosmétiquement acceptables sont en particulier choisis parmi les halogénures, comme le chlorure, les méthosulfates ; les alkylsulfonates : $Alk-S(O)_2O^-$ tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; les arylsulfonates : $Ar-S(O)_2O^-$ tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; le citrate ; le succinate ; le tartrate ; le lactate ; les alkylsulfates : $Alk-O-S(O)O^-$ tels que le méthylsulfate ; les arylsulfates tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; le phosphate ; l'acétate ; le triflate ; les borates tels que le tétrafluoroborate ; le carbonate ; et l'hydrogénocarbonate.

20 Comme l'anion issu de sel d'acide organique ou minéral, assure l'électroneutralité de la molécule, il est entendu que lorsque l'anion comprend plusieurs charges anioniques alors le même anion peut servir à l'électroneutralité de plusieurs groupes cationiques dans la même molécule ou alors peut servir à l'électroneutralité de plusieurs molécules ; par exemple un colorant de formule (I) qui contient deux groupes cationiques et aucun radical anionique tel que SO_3^- ou COO^- peut contenir soit deux anions « monochargés » ou soit contient un anion « dichargé » tel que $S(O)_2O_2^-$ ou $O=P(O^-)_2-OH$.

30 Par « *cation ou contre-ion cationique* », on entend un cation ou un groupement cationique, organique ou inorganique, cosmétiquement acceptable issu de sel de base organique ou minérale associé à la charge anionique du colorant ; plus particulièrement le contre-ion cationique est choisi parmi i) les métaux alcalins tel que Na^+ , et K^+ , ii) les métaux alcalino-terreux tels que le Ca^{++} , et Mg^{++} , et iii) les ammoniums tels que $R_aR_bR_cR_dN^+$ avec R_a , R_b , R_c et R_d , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy, ou $(C_1-C_8)alkyle$.

- 35 - Par « *alkyle* » on entend un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de préférence en C_1-C_6 ;

- Par « *hydroxyalkyle* » on entend un groupe alkyle tel que défini précédemment substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence un groupe (C₁-C₆)alkyle substitué par un groupe hydroxy tel que hydroxyéthyle;
 - Par « *(hydroxy)alkyle* » on entend un groupe alkyle ou hydroxyalkyle tel que défini précédemment ;
 - par « *alcoxy* » on entend un groupe –O-alkyle avec alkyle tel que défini précédemment ; en particulier alcoxy désigne un groupe méthoxy ou éthoxy ;
 - par « *hétérocycle cationique* », on entend un hétérocycle, mono ou bicyclique, de préférence monocyclique, comprenant de 5 à 10 chaînons, de préférence de 5 à 8 chaînons, dont au moins un chaînon est un hétéroatome portant une charge cationique tel que N⁺, ledit hétérocycle étant insaturé ou non, aromatique ou non, et pouvant comprendre en outre au moins un hétéroatome, choisi parmi l'atome d'oxygène, d'azote et/ou de soufre ;
- Les hétérocycles cationiques aromatiques (également appelés hétéroaryles cationiques), sont de préférence, choisis parmi les imidazoliums, pyridiniums, pyrimidiniums, benzimidazoliums, benzothiazoliums, oxazoliums, benzotriazoliums, pyrazoliums, thiazoliums, triazoliums, et les benzoxazoliums ;
- Les hétérocycles cationiques non aromatiques sont en particulier des hétérocycles cationiques saturés, et de préférence sont choisis parmi les pipérazinium, pyrrolidinium, morpholinium, et les pipéridinium ;
- chacun desdits hétérocycles cationiques de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyle ;
- par « *hétérocycle non cationique* », on entend un hétérocycle non chargé de 5 à 10 chaînons, de préférence 5 à 6 chaînons, aromatique ou non, renfermant au moins un hétéroatome choisi parmi l'atome d'oxygène, d'azote et/ou de soufre, de préférence renfermant au moins un atome d'azote, et éventuellement substitué par :
 - un hétérocycle cationique de 5 à 10 chaînons tels que décrit ci-dessus, de préférence choisi parmi i) imidazolium, ii) pyridinium, iii) pipérazinium, iv) pyrrolidinium, v) morpholinium , vi) pyrimidinium, vii) thiazolium, viii) benzimidazolium, ix) benzothiazolium, x) oxazolium, benzotriazolium, xi) pyrazolium, xii) triazolium, xiii) benzoxazolium, xiv) pipéridinium ; ledit hétérocycle cationique étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyle ; et/ou
 - un radical tri(hydroxy)alkylammonium en C₁-C₄ comme par exemple triméthylammonium, triéthylammonium, diméthyléthylammonium,

diéthylméthylammonium, diisopropylméthylammonium, diéthylpropylammonium, 2-hydroxyéthyl-diéthylammonium, β -dihydroxyéthylméthylammonium, β -trihydroxyéthylammonium, diméthylhydroxyéthyl ammonium, 2-hydroxyéthyl-diméthylammonium, 2-hydroxyéthylméthyléthylammonium.

- 5 - les radicaux « *aryle* » ou « *hétéroaryle* » ou « *hétérocyclique* » peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :
- un radical alkyle en C₁-C₆, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxyle, alkoxy en C₁-C₂, (poly)-hydroxyalkoxy en C₂-C₄, acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou, les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;
 - un atome d'halogène ;
 - un groupement hydroxyle ;
 - un radical alkoxy en C₁-C₂ ;
 - un radical (poly)-hydroxyalkoxy en C₂-C₄ ;
 - un radical amino ;
 - un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins :
 - i) un groupement hydroxyle,
 - ii) un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote,
 - iii) un groupement ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', An⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C₁-C₄; et An⁻ tel que défini précédemment ;
 - iv) ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;

- un radical acylamino ($-\text{NR}-\text{C}(\text{O})-\text{R}'$) dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C_1-C_2 ;
- 5 • un radical carbamoyle ($(\text{R})_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-$) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle ;
- 10 • un radical alkylsulfonylamino ($\text{R}'-\text{S}(\text{O})_2-\text{N}(\text{R})-$) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle et le radical R' représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical phényle ; un radical aminosulfonyle ($(\text{R})_2\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-$) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle,
- 15 • un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupement cyano ;
- un groupement nitro ou nitroso ;
- un groupement polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ;
- la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être
- 20 substituée par au moins un substituant choisi parmi les groupements :
 - hydroxyle ;
 - alkoxy en C_1-C_4 , (poly)hydroxyalkoxy en C_2-C_4 ;
 - alkyle en C_1-C_4 ;
 - 25 • alkylcarbonylamino ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}')-$) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle et le radical R est un radical alkyle en C_1-C_2 , amino éventuellement substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C_1-C_4 eux-mêmes éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome
 - 30 d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
 - alkylcarbonyloxy ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C_1-C_4 , groupement amino éventuellement substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C_1-C_4 eux-mêmes éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, lesdits
 - 35 radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé

éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;

- alkoxy-carbonyle (R-G-C(O)-) dans lequel le radical R est un radical alkoxy en C₁-C₄, G est un atome d'oxygène, ou un groupement amino éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₄ lui-même éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, ledit radical alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- un groupement ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', An⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement (hydroxy)alkyle en C₁-C₄; et An⁻ tel que défini précédemment ;
- un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également être substitué par un ou plusieurs groupements oxo.

I. Colorants directs azométhiniques

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les colorants colorants directs azométhiniques sont de formule (I) et les précurseurs de colorants directs de formule (II) tels que, pris ensemble ou séparément :

- X₁ et X₂, identiques ou différents, représentent :
 - un radical -OR₈ ;
 - un radical -SR₈ ;
 - un radical -NR₈R₉ ;
 - un radical alkyle en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifié en particulier, en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₆, ledit radical alkyle étant :
 - éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi -O-, -S-, -N(H)-, -N(R₁₀)- avec R₁₀ tel que défini précédemment, -S(O)-, S(O)₂, et -C(X)- avec X représentant un atome d'oxygène ou de soufre ou N-R avec R tel que défini précédemment, ou leurs associations de préférence choisies parmi : -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH- ; et/ou
 - éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C₁-C₄, iii) amino -NH₂, iv) mono et/ou dialkylamino en C₁-C₆, v) ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R''

- tels que définis précédemment, et les vi) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, vii) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux :
- ammoniums –N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et/ou
 - hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué, de préférence un hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium;
 - un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄
- un radical alcoxy en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifié en particulier, en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₆, ledit radical alcoxy étant :
- éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi -O-, -S-, -N(R₁₀)- avec R₁₀ tel que défini précédemment, -S(O)-, S(O)₂, et -C(X)- avec X représentant un atome d'oxygène ou de soufre ou N-R avec R tel que défini précédemment, ou leurs associations de préférence choisies parmi : -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH- ; et/ou
 - éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C₁-C₄, iii) amino –NH₂, iv) mono et/ou dialkylamino en C₁-C₆, v) ammoniums –N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et les vi) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, vii) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux :
 - ammoniums –N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et/ou ;
 - hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué, de préférence un hétéroaryle cationique

éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium ;

- un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

5 avec

- **R₈** et **R₉** identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un radical (C₁-C₁₄)alkyle,

10

- éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi -O-, -S-, -N(R₁₀)- avec R₁₀ tel que défini précédemment, -S(O)-, S(O)₂, et -C(X)- avec X représentant un atome d'oxygène ou de soufre ou N-R₁₀ avec R₁₀ tel que défini précédemment, ou leurs associations de préférence choisies parmi : -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH- ; et/ou

15

- éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C₁-C₄, iii) amino -NH₂, iv) mono et/ou dialkylamino en C₁-C₆, , v) ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et les vi) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, vii) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux :

20

25

- ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment,
- hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué, de préférence un hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium ; et
- un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

30

De préférence, dans la formule (I) des colorants directs azométhiniques selon l'invention sont tels que, pris ensemble ou séparément :

35

- **X₁** et **X₂**, identiques ou différents, représentent un radical -N-R₈R₉ ;

dans lesquels R_8 et R_9 identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
 - un radical (C₁-C₈)alkyle,
- 5 ○ éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi -O-, -S-, -N(H)-, -N(R)- avec R tel que défini précédemment, -S(O)-, S(O)₂, et -C(X)- avec X représentant un atome d'oxygène ou de soufre ou N-R avec R tel que défini précédemment, ou leurs associations de préférence choisies parmi :
- 10 -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH- ; et/ou
- 15 ○ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C₁-C₄, iii) amino -NH₂, iv) mono et/ou dialkylamino en C₁-C₄, , v) ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et les vi) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, vii) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou
- 20 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux :
- ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment,
 - hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 6 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué, de préférence un hétéroaryle cationique
- 25 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium; et
- un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;
- 30 - n et n' représentent un entier égal à 0 ;
- 30 - R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical (C₁-C₆)alkyle, ou un radical (C₁-C₆)alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi hydroxy et/ou alcoxy en C₁-C₄ ; préférentiellement R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène ;
- 35 - R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ;
- 35 étant entendu que :
- X_1 et/ou X_2 comportent au moins une charge cationique permanente, et
 - le composé de formule (I) comprend un ou plusieurs anions An^- pour assurer l'électroneutralité de la molécule.

- An^- est un anion tel que défini précédemment, de préférence choisi parmi les ions bromure, chlorure, méthylsulfate, toluènesulfonate ou un mélange de ces ions ; plus préférentiellement An^- est un halogénure et encore plus préférentiellement un chlorure.

5

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, X_1 et X_2 , identiques ou différents, représentent un radical $-OR_8$ ou un radical $-NR_8R_9$, dans lesquels R_8 et R_9 identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
- 10 - un radical $(C_1-C_8)alkyle$,
 - éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi $-O-$, $-S-$, $-N(H)-$, $-N(R)-$ avec R tel que défini précédemment, $-S(O)-$, $S(O)_2$, et $-C(X)-$ avec X représentant un atome d'oxygène ou de soufre ou N-R avec R tel que défini
 - 15 précédemment, ou leurs associations de préférence choisies parmi : $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-$, $-N(H)-C(O)-N(H)-$, $-O-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-O-$, $-N(H)-C(NH)-NH-$; et/ou
 - éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi :
 - 20 ▪ les radicaux hydroxy ;
 - les hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, lesdits hétérocycles cationiques étant éventuellement substitués, de préférence un hétérocycle cationique à 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes $(C_1-C_4)alkyle$, tel que les
 - 25 imidazoliums, les pipéraziniums, les pyrrolidiniums, les morpholiniums, et les pipéridiniums, de préférence pyrrolidiniums et pipéridiniums ;
 - les ammoniums $-N^+RR'R''$, An^- avec R, R' et R'' tels que définis précédemment tels que triméthylammonium ; et
 - les hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou
 - 30 non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis notamment parmi les radicaux ammoniums $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et/ou par un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, ledit hétérocycle cationique étant éventuellement substitué, en particulier éventuellement substitué par un ou
 - 35 plusieurs groupes $(C_1-C_4)alkyle$.

De préférence, les radicaux ammoniums $-N^+RR'R''$ décrits ci-dessus sont choisis parmi triméthylammonium, triéthylammonium, diméthyléthylammonium, diéthylméthylammonium, diisopropylméthylammonium, diéthylpropylammonium, 2-

hydroxyéthyl-diéthylammonium, β -dihydroxyéthyl-méthyl-ammonium, β -trihydroxyéthyl-ammonium, diméthylhydroxyéthylammonium, 2-hydroxyéthyl-diméthylammonium, 2-hydroxyéthyl-méthyl-éthylammonium ; préférentiellement les radicaux ammoniums – N⁺RR'R'' sont choisis parmi le triméthylammonium et le 2-hydroxyéthyl-méthyl-éthylammonium ; encore plus préférentiellement, les radicaux ammonium N⁺RR'R'' désignent le triméthylammonium.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les hétérocycles cationiques sont de 5 à 10 chaînons et aromatiques et sont de préférence, choisis parmi les imidazoliums, pyridiniums, pyrimidiniums, benzimidazoliums, benzothiazoliums, oxazoliums, benzotriazoliums, pyrazoliums, thiazoliums, triazoliums, et les benzoxazoliums ; chacun desdits hétérocycles cationiques de 5 à 10 chaînons et aromatiques étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles. Selon ce mode de réalisation, les hétérocycles cationiques désignent plus préférentiellement les imidazoliums éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les hétérocycles cationiques sont de 5 à 10 chaînons et non aromatiques et sont de préférence choisis parmi les pipéraziniums, les pyrrolidiniums, les morpholiniums, les thiazoliums, et les pipéridiniums ; chacun desdits hétérocycles cationiques de 5 à 10 chaînons, non aromatiques, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyle. Selon ce mode de réalisation, les hétérocycles cationiques désignent plus préférentiellement les piperidiniums, les pyrrolidiniums, et cesdits hétérocycles cationiques non aromatiques sont éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles.

Selon une variante avantageuse de l'invention, les hétérocycles cationiques sont des imidazoliums, éventuellement substitués, notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles, tel qu'un méthyle.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, les hétérocycles cationiques sont choisis parmi les imidazoliums, les pipéraziniums, les pyrrolidiniums, les morpholiniums, et les pipéridiniums ; éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyle.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les hétérocycles non cationiques sont à 5 ou 6 chaînons et de préférence, choisis parmi les pipéridines, les pipérazines, les pyrrolidines, les morpholines, les thiazoles, les imidazoles et les pyridines, plus préférentiellement choisis parmi les pipéridines, pipérazines, les

pyrrolidines, les morpholines et les imidazoles, les hétérocycles non cationiques de 5 ou 6 chaînons pouvant être substitués notamment par :

- 5 • un radical ammonium $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' identiques ou différents, représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que méthyle, éthyle, propyle, ou 2-hydroxyéthyle, et plus préférentiellement le radical $-N^+RR'R''$ désigne un radical triméthylammonium , et/ou
- 10 • un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non aromatique, éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles.

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les hétérocycles non cationiques sont à 5 ou 6 chaînons et non aromatiques, de préférence choisis parmi les pipérazines, les pyrrolidines, les morpholines, les pipéridines, et sont plus préférentiellement choisis parmi les pyrrolidines ou les pipéridines, encore plus préférentiellement les pyrrolidines; lesdits hétérocycles non cationiques de 5 ou 6 chaînons pouvant être substitués notamment par :

- 20 • un radical ammonium $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' identiques ou différents, représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que méthyle, éthyle, propyle, ou 2-hydroxyéthyle, et plus préférentiellement le radical $-N^+RR'R''$ désigne un radical triméthylammonium , et/ou
- 25 • un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non aromatique, éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles.

30 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les hétérocycles non cationiques sont à 5 ou 6 chaînons et aromatiques, de préférence choisis parmi les imidazoles, pyridines, pyrimidines, benzimidazoles, benzothiazoles, oxazoles, benzotriazoles, pyrazoles, thiazoles, triazoles, benzoxazoles ; lesdits hétérocycles non cationiques de 5 ou 6 chaînons pouvant être substitués notamment par :

- 35 • un radical ammonium $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' identiques ou différents, représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que méthyle, éthyle, propyle, ou 2-hydroxyéthyle, et plus préférentiellement le radical $-N^+RR'R''$ désigne un radical triméthylammonium ,et/ou
- un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non aromatique, éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles.

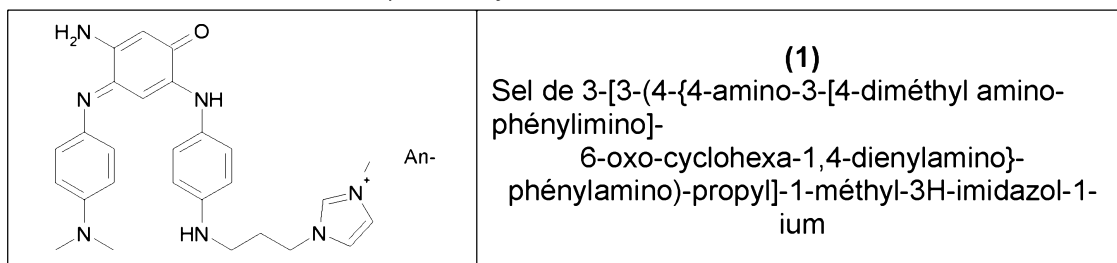
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les hétérocycles non cationiques renferment au moins un hétéroatome choisi parmi O et N, et sont substitués par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents, tri(hydroxy)alkylammoniums en C₁-C₄ choisis parmi triméthylammonium, triéthylammonium, diméthyléthylammonium, diéthylméthylammonium, diisopropylméthyl-ammonium, diéthylpropylammonium, 2-hydroxyéthyl-diéthylammonium, β-di-hydroxyéthylméthyléthylammonium, β-tri-hydroxyéthylammonium, diméthylhydroxyéthyl ammonium, 2-hydroxyéthyl-diméthylammonium, 2-hydroxyéthylméthyléthylammonium, préférentiellement les hétérocycles non cationiques renferment au moins un hétéroatome choisi parmi O et N, et sont substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, tri(hydroxy)alkylammoniums en C₁-C₄ choisis parmi triméthylammonium, 2-hydroxyéthylméthyléthylammonium, et encore plus préférentiellement un ou plusieurs radicaux triméthylammonium.

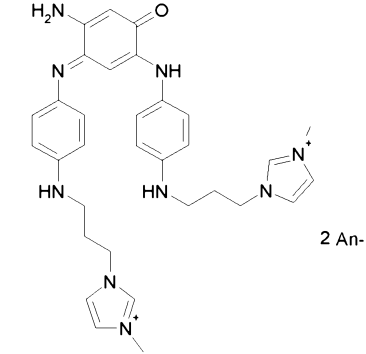
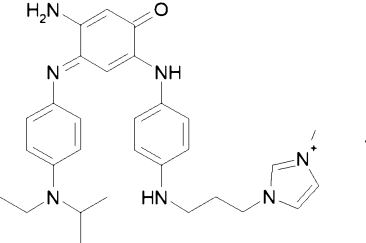
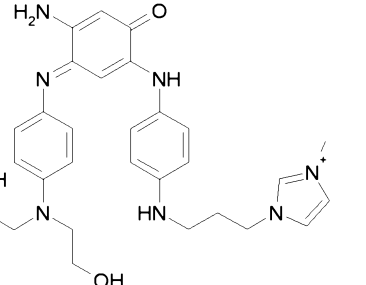
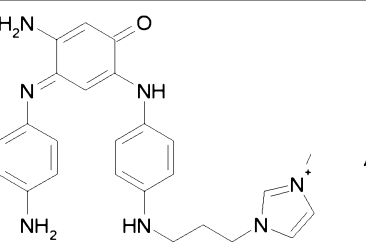
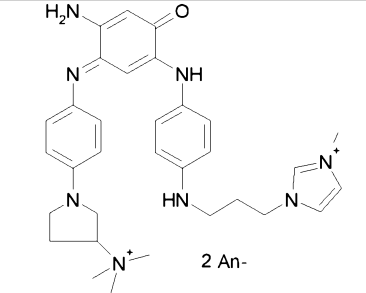
Selon une variante avantageuse de l'invention, les hétérocycles non cationiques sont des pyrrolidines substituées notamment par :

- un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, de préférence un radical triméthylammonium, et/ou
- un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (hydroxy)(C₁-C₄)alkyle.

Les composés de formule (I) peuvent être directement mis en œuvre pour réaliser une coloration capillaire.

De préférence, les colorants directs azométhiniques de formule (I) selon l'invention sont choisis parmi les composés (1) à (13) suivants ainsi que leurs formes isomères géométriques ou optiques, leurs tautomères, leurs sels d'acide ou de base organique, ou minérale, ou leurs solvates tels que les hydrates :



 2 An-	(2) Sel de 1-(3-([4-({2-amino-5-([4-([3-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)propyl]amino}phényl)amino]-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}amino)phényl]amino)propyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium
 An-	(3) Sel de 3-[3-(4-{4-Amino-3-[4-(éthyl-isopropyl-amino)-phénylimino]-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
 An-	(4) Sel de 3-{3-[4-(4-Amino-3-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylimino}-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phénylamino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
 An-	(5) Sel de 3-[3-(4-{4-Amino-3-[4-amino-phénylimino]-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
 2 An-	(6) Sel de 1-{3-([4-([4-amino-6-oxo-3-((4-[3-(triméthylammonio)pyrrolidin-1-yl]phényl}imino)cyclohexa-1,4-dien-1-yl]amino}phényl)amino)propyl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium

	(7) Sel de 1-(4-{[2-amino-4-oxo-5-({4-[3-(triméthylammonio)pyrrolidin-1-yl]phényl}amino)cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]amino}phényl)-N,N,N-triméthylpyrrolidin-3-aminium
	(8) Sel de {1-[4-(4-Amino-3-{4-[bis-(2-hydroxyéthyl)-amino]-phénylimino}-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-triméthylammonium
	(9) Sel de 3-{1-[4-(4-Amino-3-{4-[bis-(2-hydroxyéthyl)-amino]-phénylimino}-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(10) Sel de 1-[1-(4-{[2-amino-5-({4-[3-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)pyrrolidin-1-yl]phényl}amino)-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]amino}phényl)pyrrolidin-3-yl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium
	(11) Sel de {3-[4-(4-Amino-3-{4-[bis-(2-hydroxyéthyl)-amino]-phénylimino}-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phénylamino]-propyl}-triméthylammonium

	(12) Sel de 3-{{4-({2-amino-4-oxo-5-[(4-{{3-(triméthylammonio)propyl}amino}phényl)amino]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}amino)phényl]amino}-N,N,N-triméthylpropan-1-aminium
	(13) Sel de 3,3'-{{4-({4-amino-6-oxo-3-[(4-{{3-(triméthylammonio)propyl}amino}phényl)imino]cyclohexa-1,4-dien-1-yl}amino)phényl]imino}bis(N,N,N-triméthylpropan-1-aminium)

avec An⁻ tel que défini précédemment.

De préférence, les colorants directs de formule **(I)** selon la présente invention sont de structure **(1)**, **(2)**, **(3)**, ou **(4)** ainsi que leurs formes isomères géométriques ou optiques, leurs tautomères, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral ou leurs solvates tels que les hydrates.

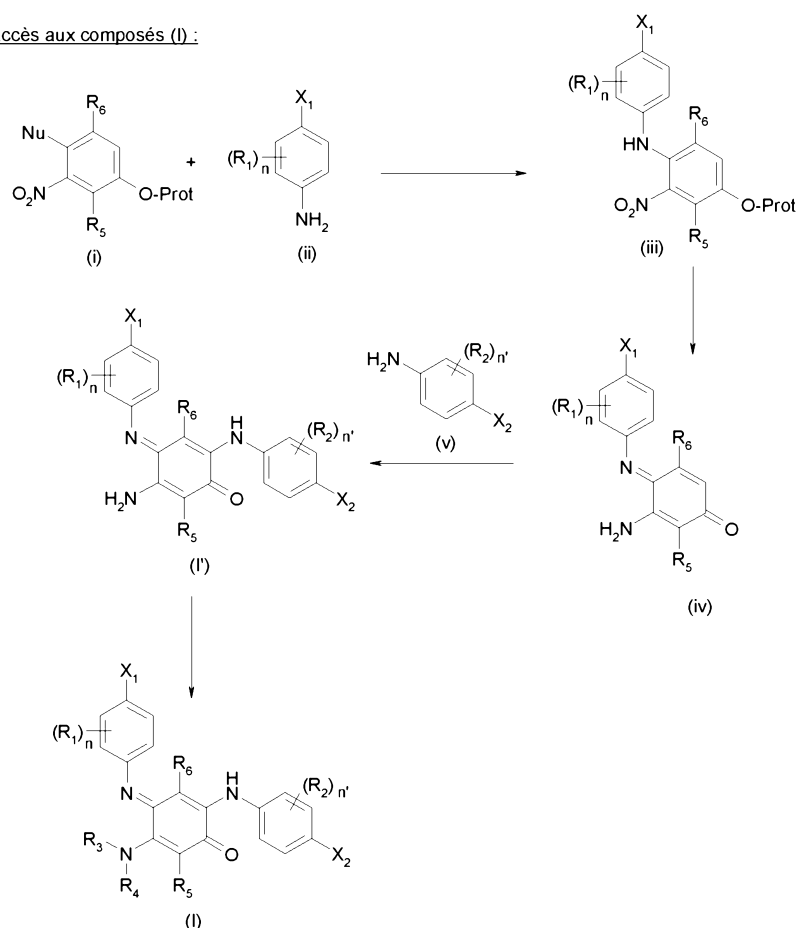
Selon l'invention, les composés de formule **(I)** peuvent être éventuellement salifiés par des acides minéraux tels que, par exemple, HCl, HBr, H₂SO₄, H₃PO₄, ou des acides organiques tels que, par exemple, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide succinique, l'acide benzènesulfonique, l'acide para-toluènesulfonique, l'acide formique, l'acide méthanesulfonique.

Selon l'invention, les composés de formule **(I)** peuvent être éventuellement sous forme de solvates par exemple un hydrate ou un solvate d'alcool, linéaire ou ramifié, tel que, par exemple, l'éthanol, l'isopropanol.

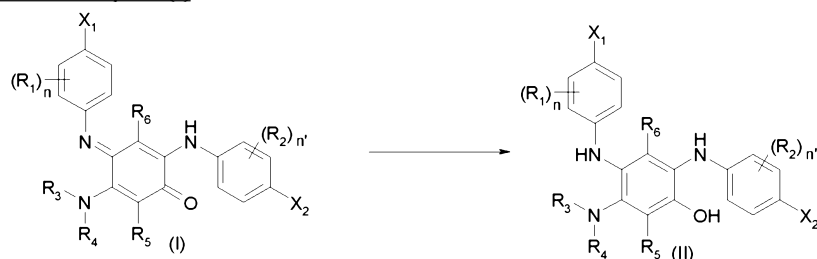
Les colorants directs azométhiniques de formule **(I)** peuvent être obtenus selon le mode opératoire décrit ci-dessous :

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation de composés de formule **(I)** et **(II)** tels que définis précédemment, selon les schémas suivants :

accès aux composés (I) :



accès aux composés (II) :



qui consiste pour les composés (I) :

- a) dans un premier temps, à faire réagir un équivalent molaire de composé nitrobenzène (i) comprenant en position 2 un groupe nucléofuge Nu et en position 5 un groupement hydroxy protégé par un groupe Prot, avec un équivalent molaire de composé aniline (ii) ; Nu, représentant un groupe nucléofuge, tel qu'un atome d'halogène comme un atome de chlore, un groupement méthylate, tosylate, mésylate ou sulfonate, et Prot, représentant un groupe protecteur d'une fonction hydroxy, tel qu'un groupe benzyl, tétrahydropyrane, ou trialkylsilyl. De préférence, cette réaction est réalisée i) dans un solvant protique polaire tel que dans l'eau ou un mélange eau /alcool en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ comme l'éthanol ou dans un solvant polaire aprotique tel que dans la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, l'acétone, l'acétonitrile, la pyridine, la N,N-

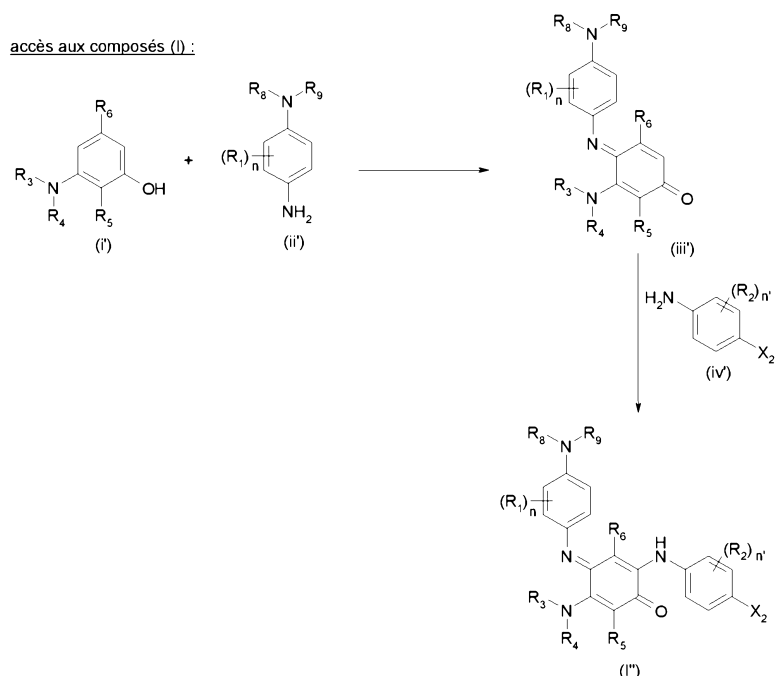
- diméthylformamide, ii) et/ou en présence d'un ou plusieurs agents alcalinisants minéraux ou organiques, tels que définis ci-après, en particulier choisi parmi la diisopropyléthylamine, la triéthylamine, la soude, la potasse, un carbonate minéral tel que le carbonate de potassium, ou un acétate, iii) et/ou à une
- 5 température comprise entre 0 °C et 75 °C, de préférence à 75 °C ; puis
- b) dans un deuxième temps, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 24 heures si la réaction est réalisée à température ambiante ; puis
- 10 c) le produit de réaction (iii) est éventuellement purifié par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie ;
- d) dans un troisième temps, d'effectuer une réaction de réduction, et en même temps une réaction de déprotection de la fonction hydroxy selon une méthode classique de la littérature, sur le composé (iii). De préférence, la réduction du composé (iii) pourra être réalisée en présence d'hydrazine, de formiate
- 15 d'ammonium, ou sous atmosphère d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur d'hydrogénation notamment à base d'un métal, par exemple le palladium, le nickel ou le rhodium, préférentiellement la réduction est réalisée avec du palladium sur charbon (Pd/C) sous atmosphère d'hydrogène. Préférentiellement, cette réaction est réalisée dans un solvant tel que les esters, comme en
- 20 particulier les acétates de (C₁-C₆)alkyle en particulier l'acétate d'éthyle, les (C₁-C₆)-alcanols (c'est-à-dire un composé de formule R-OH avec R = (C₁-C₆)-alkyle) tels que l'éthanol ou le méthanol, et leurs mélanges, encore mieux le solvant est l'éthanol, le méthanol ou un mélange des deux ; pour conduire au composé (iv). Les conditions dans lesquelles la réduction peut être effectuée, telles que la
- 25 température, la quantité de métal, la pression d'hydrogène, le temps de réaction et la concentration, peuvent être déterminées par l'homme du métier.
- Avantageusement, la réduction est réalisée à une température entre 20 et 25°C en présence d'une quantité catalytique du catalyseur d'hydrogénation, encore mieux à base de palladium tel que Pd/C, et sous une pression d'hydrogène
- 30 supérieure ou égale à 1 bar, notamment comprise entre 1 et 5 bars. La quantité de catalyseur est avantageusement inférieure à 10 % molaire par rapport à la quantité en moles du composé de formule (iii) à hydrogéner. Puis,
- e) dans un quatrième temps, faire réagir le composé (iv) avec un équivalent molaire de composé aniline (v) pour conduire au composé (I'). Le composé (I') étant un
- 35 composé de formule (I) particulier selon l'invention, où R₃ et R₄ représentent un atome d'hydrogène. De préférence, cette réaction est réalisée i) dans un solvant protique polaire tel que dans l'eau ou un mélange eau /alcool en C₁-C₁₀ comme l'éthanol, ou dans un solvant polaire aprotique tel que dans la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, l'acétone, l'acétonitrile, la pyridine, la N,N-diméthylformamide, ii)
- 40 et/ou en présence d'un ou plusieurs agents alcalinisants minéraux ou organiques,

- tels que définis ci-après, en particulier choisi parmi la diisopropyléthylamine, la triéthylamine, la soude, la potasse, un carbonate minéral tel que le carbonate de potassium, ou un acétate, iii) et/ou à une température comprise entre la température ambiante, i.e. 25 °C, et la température de reflux du solvant, de préférence à température ambiante ; puis
- 5 f) dans un cinquième temps, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 24 heures ; puis
- 10 g) le produit de réaction (I') est éventuellement purifié par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie ;
- h) selon une autre variante, le composé (iv) n'est pas purifié, et réagit avec un équivalent molaire de composé aniline (v) dans les mêmes conditions que les étapes e) et f) pour conduire au produit (I') éventuellement purifié par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie ;
- 15 i) le composé (I') pouvant être N-substitué avec des réactifs halogénés R₃-Hal et R₄-Hal avec Hal représentant un atome d'halogène de préférence Cl, ou I, de préférence en chauffant à reflux de solvant et en présence d'agent alcalin, en particulier dans un solvant polaire aprotique tel que le THF, pour conduire au composé (I) selon l'invention après filtration, élimination du précipité et
- 20 éventuellement purification par chromatographie ou recristallisation ;
- étant entendu que dans les formules (i), (ii), (iii), (iv), (v), (I) et (II), les radicaux X₁, X₂, R₁ à R₉, n et n' sont tels que définis précédemment.

25 Ledit procédé consistant pour les composés (II) à effectuer une réaction de réduction sur les composés (I), des approches synthétiques se rapprochant de ce schéma sont décrites dans les demandes de brevet FR2056799, FR2047932, FR2165965 et FR2262023.

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

30 Selon une variante de l'invention, les composés de formules (I), dans lesquelles n et n' représentent un entier égal à 0, et X₁ représente un groupement -NR₈R₉, peuvent être préparés selon le procédé de préparation suivant :



qui consiste :

- a) dans un premier temps, à faire réagir, à l'air libre, un équivalent molaire de composé 1-amino-5-hydroxybenzène (i') avec un équivalent molaire de composé paraphénylènediamine (ii'). Le pH de la solution est ajusté à un pH alcalin (pH supérieur à 7) à l'aide d'agents alcalinisant tels que décrits précédemment, et optionnellement un excès de peroxyde d'hydrogène est ajouté à la solution. De préférence, cette réaction est réalisée i) dans un solvant protique polaire tel que dans l'eau ou un mélange eau /alcool en C₁-C₁₀ comme l'éthanol ou dans un solvant polaire aprotique tel que dans la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, l'acétone, l'acétonitrile, la pyridine, la N,N-diméthylformamide, ii) et/ou en présence d'un ou plusieurs agents alcalinisants minéraux ou organiques, tels que définis ci-après, en particulier choisi parmi la diisopropyléthylamine, la triéthylamine, la soude, la potasse, un carbonate minéral tel que le carbonate de potassium, ou un acétate, iii) et/ou à une température comprise entre 0 °C et 75 °C, de préférence à 25 °C ; puis
- b) dans un deuxième temps, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 24 heures si la réaction est réalisée à température ambiante ; puis
- c) le composé de formule (iii') est éventuellement purifié par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie ;
- d) dans un troisième temps, d'effectuer une réaction entre le composé (iii') et un équivalent molaire de composé aniline (iv'), selon les mêmes conditions réactionnelles, et les mêmes préférences, que dans l'étape a) ;

- e). Les composés (I'') correspondant à des composés particuliers de formule (I) dans lesquels n et n' représentent un entier égale à 0 et X_1 représente un groupement $-N(R_8)-R_9$;
- 5 f) ledit procédé consistant pour les composés (II''), selon cette variante, à effectuer une réaction de réduction sur les composés (I').

II. Composition cosmétique

10 La présente invention porte aussi sur une composition cosmétique, en particulier pour la teinture des fibres kératiniques, plus particulièrement des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant un ou plusieurs colorants directs de formule (I) tels que définis précédemment.

15 De préférence, la composition cosmétique comprend un ou plusieurs colorants directs azométhiniques de formule (I) choisis parmi les composés (1) à (13) tels que définis précédemment, leurs formes isomères géométriques ou optiques, leurs tautomères, leurs sels d'acide ou de base organique ou minéral ou leurs solvates tels que les hydrates, ainsi que leurs mélanges.

20 Encore plus préférentiellement, la composition cosmétique comprend un ou plusieurs colorants directs azométhiniques de formule (I) choisis parmi les composés (1), (2), (3), ou (4).

25 Selon un mode de réalisation particulier, la composition cosmétique selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques, en particulier choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases (avec leurs cofacteurs éventuels) parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases, de préférence, l'agent oxydant chimique est du peroxyde d'hydrogène.

30 Le ou les colorants directs tels que définis précédemment peuvent être présents dans la composition cosmétique selon l'invention dans une teneur allant de 0,001 % à 10 % en poids, de préférence dans une teneur allant de 0,005 % à 6 % en poids, préférentiellement dans une teneur allant de 0,1 à 1 % par rapport au poids total de la composition cosmétique.

35 La composition cosmétique selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs colorants additionnels choisis parmi les colorants d'oxydation.

Les colorants d'oxydation sont généralement choisis parmi une ou plusieurs bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs agents de couplage.

À titre d'exemple, les bases d'oxydation sont choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et les sels d'addition correspondants.

Parmi les para-phénylènediamines qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl-para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl-para-phénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthylaniline, 4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, la 2- β -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la 2-fluoro-para-phénylènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-para-phénylènediamine, la N-éthyl-N-(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-para-phénylènediamine, la N-phényl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl-para-phénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et la 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines susmentionnées, on préfère en particulier la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-bis(β -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine et la 2- β -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

Parmi les bis(phényl)alkylènediamines qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple le N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis(4'-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(4'-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-méthylphényl)éthylènediamine et le 1,8-bis(2,5-diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane et les sels d'addition correspondants.

Parmi les para-aminophénols qui sont mentionnés, on trouve par exemple le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-

chlorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthylphénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthylaminométhyl)phénol et le 4-amino-2-fluorophénol et les sels d'addition correspondants avec un acide.

- 5 Parmi les ortho-aminophénols qui peuvent être mentionnés, on trouve par exemple le 2-aminophénol, le 2-amino-5-méthylphénol, le 2-amino-6-méthylphénol et le 5-acétamido-2-aminophénol et les sels d'addition correspondants.

Parmi les bases hétérocycliques qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple les dérivés de pyridine, de pyrimidine et de pyrazole.

- 10 Parmi les dérivés de pyridine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés par exemple décrits dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, par exemple la 2,5-diaminopyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-aminopyridine et la 3,4-diaminopyridine et les sels d'addition correspondants.

- D'autres bases d'oxydation de pyridine qui sont utiles dans la présente invention sont
- 15 les bases d'oxydation de 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine ou les sels d'addition correspondants décrits, par exemple, dans la demande de brevet FR 2 801 308. Des exemples qui peuvent être mentionnés comprennent la pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-acétylaminopyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, l'acide 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine-2-carboxylique, la 2-
- 20 méthoxypyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)méthanol, le 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)éthanol, le 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)éthanol, le (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-2-yl)méthanol, la 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine, la 7-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine,
- 25 la 5-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)(2-hydroxyéthyl)-amino]éthanol, le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)(2-hydroxyéthyl)-amino]éthanol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-4-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-6-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ol, la 2- β -hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
- 30 la 2-(4-diméthylpipérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; et les sels d'addition correspondants.

Plus particulièrement, les bases d'oxydation qui sont utiles dans la présente invention sont choisies parmi les 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyridines et de préférence substituées sur l'atome de carbone 2 par :

- 35 a) un groupe (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, ledit groupe alkyle pouvant être substitué par au moins un groupe hydroxy, amino, imidazolium ;
- b) un groupe hétérocycloalkyle contenant 5 à 7 chaînons et 1 à 3 hétéroatomes, éventuellement cationique, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₆)alkyle, tel qu'un groupe di(C₁-C₄)alkylpipérazinium ; ou

c) un groupe (C₁-C₆)alcoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tels qu'un groupe β -hydroxyalcoxy et les sels d'addition correspondants.

Parmi les dérivés de pyrimidine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits, par exemple, dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou la demande de brevet WO 96/15765, tels que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, 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 leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'un équilibre tautomère existe.

Parmi les dérivés de pyrazole qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et les demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FRA-2 733 749 et DE 195 43 988, tels que le 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole, le 3,4-diaminopyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phénylpyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazinopyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-*tert*-butyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-*tert*-butyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropylpyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthylpyrazole, le 3,4,5-triaminopyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triaminopyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylaminopyrazole, le 3,5-diamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-1-méthylpyrazole et les sels d'addition correspondants. On peut également utiliser le 4,5-diamino-1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

Un 4,5-diaminopyrazole sera utilisé de préférence et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou un sel correspondant.

Les dérivés de pyrazole qui peuvent également être mentionnés comprennent les diamino-N,N-dihydropyrazolopyrazolones et en particulier ceux décrits dans la demande de brevet FR-A-2 886 136, tels que les composés suivants et les sels d'addition correspondants : la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, la 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-

1,2-dihydropyrazol-3-one, la 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

On utilisera de préférence la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel correspondant.

- 5 On utilisera de préférence le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel correspondant comme bases hétérocycliques.

- La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs agents de couplage avantageusement choisis parmi ceux traditionnellement utilisés dans la coloration de fibres kératiniques.

Parmi ces agents de couplage, on peut en particulier mentionner les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage à base de naphtalène et les agents de couplage hétérocycliques ainsi que les sels d'addition correspondants.

- 15 On peut par exemple mentionner le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy)propane, la 3-uréidoaniline, le 3-uréido-1-diméthylaminobenzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthylindole, la 2-amino-3-hydroxypyridine, la 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylènedioxybenzène, le 2,6-bis(β -hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxyindoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, la 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, la 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one, le 2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl[3,2-c]-1,2,4-triazole et le 6-méthylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, le 3-aminophénol, le 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, les sels d'addition correspondants avec un acide et les mélanges correspondants.

- 30 En général, les sels d'addition de bases d'oxydation et d'agents de couplages qui peuvent être utilisés dans le contexte de l'invention sont en particulier choisis parmi les sels d'addition avec un acide, tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

- 35 La/les base(s) d'oxydation représente(nt) chacune avantageusement 0,001% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence 0,005% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition et de la composition prête à l'emploi.

La/les agent(s) de couplage, s'ils sont présents, représente(nt) chacun avantageusement 0,001% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence 0,005% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition et de la composition prête à l'emploi.

- 5 La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre b) un ou plusieurs colorants directs additionnels synthétiques ou naturels, différents des composés de formule (I) et/ou (II) choisis parmi les espèces cationiques, anioniques et non ioniques, de préférence les espèces cationiques ou non ioniques, soit comme colorants uniques soit en plus du/des colorant(s) d'oxydation additionnels.
- 10 Des exemples de colorants directs additionnels appropriés qui peuvent être mentionnés comprennent les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ; les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants porphyrine ; les colorants phthalocyanine et les colorants directs naturels, seuls
- 15 ou sous forme de mélanges.

Les colorants directs additionnels sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (IIIa) et (III'a), les colorants cationiques azo (IVa) et (IV'a) et les colorants cationiques diazo (Va) ci-dessous :

$\text{Het}^+-\text{C}(\text{R}^a)=\text{N}-\text{N}(\text{R}^b)-\text{Ar}, \text{An}^-$ (IIIa)	$\text{Het}^+-\text{N}(\text{R}^a)-\text{N}=\text{C}(\text{R}^b)-\text{Ar}, \text{An}^-$ (III'a)	$\text{Het}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}, \text{An}^-$ (IVa)
$\text{Ar}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'', \text{An}^-$ (IV'a)	et	$\text{Het}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}, \text{An}^-$ (Va)

- 20 dans lesquelles formules (IIIa), (III'a), (IVa), (IV'a) et (Va) :

- **Het⁺** représente un radical cationique hétéroaryle, portant de préférence une charge cationique endocyclique, tel qu'imidazolium, indolium ou pyridinium, éventuellement substitué, de préférence, par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)-alkyle, tels que méthyle ;
- 25 • **Ar⁺** représente un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, portant une charge cationique exocyclique, de préférence ammonium, en particulier tri(C₁-C₈)alkylammonium tel que triméthylammonium ;
- **Ar** représente un groupe aryle, en particulier phényle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un ou plusieurs groupes donneurs d'électrons, tels que i) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s)
- 30 alkyle par un groupe hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-

aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou, en variante, **Ar** représente un groupe julolidine ;

- **Ar'** représente un groupe (hétéro)arylene divalent éventuellement substitué, tel que phénylène, en particulier para-phénylène, ou naphthalène, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle ou (C₁-C₈)alcoxy ;
- **Ar''** représente un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué, tel que phényle ou pyrazolyle, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- **R^a** et **R^b**, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₈)alkyle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un groupe hydroxyle ;

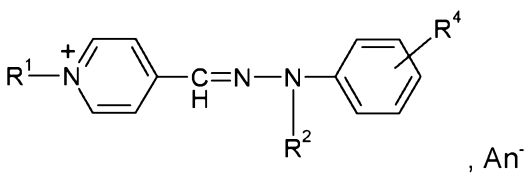
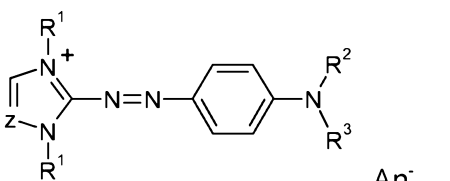
ou, en variante, le substituant **R^a** avec un substituant de **Het⁺** et/ou **R^b** avec un substituant de **Ar** et/ou **R^a** avec **R^b** forment, ensemble avec les atomes qui les portent, un (hétéro)cycloalkyle ;

en particulier, **R^a** et **R^b** représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, qui est éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;

- **An⁻** représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.

On peut en particulier mentionner les colorants cationiques azo et hydrazono portant une charge cationique endocyclique des formules (IIIa), (III'a) et (IVa) telles que définies précédemment. Plus particulièrement, ceux des formules (IIIa), (III'a) et (IVa) dérivés des colorants décrits dans les demandes de brevet WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

De préférence, la partie cationique est dérivée des dérivés suivants :

 , An⁻	 , An⁻
(IIIa-1)	(IVa-1)

formules (IIIa-1) et (IVa-1) avec :

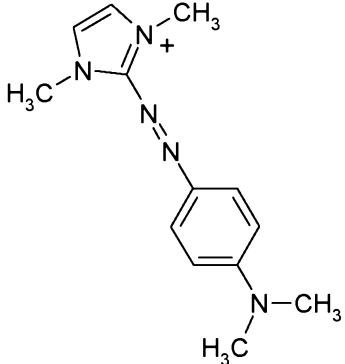
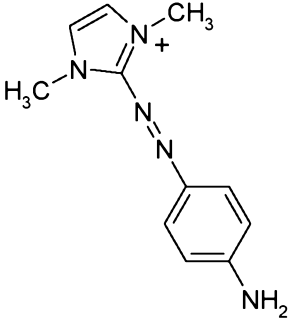
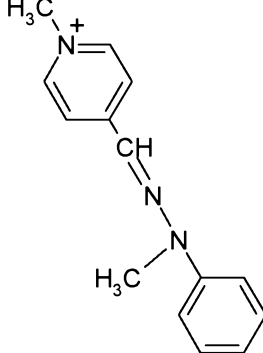
- **R¹** représentant un groupe (C₁-C₄)-alkyle tel que méthyle ;
- **R²** et **R³**, qui sont identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)-alkyle, tel que méthyle ; et
- **R⁴** représentent un atome d'hydrogène ou un groupe donneur d'électrons, tel qu'un groupe (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué

ou (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s) alkyle par un groupe hydroxyle ; en particulier **R⁴** représente un atome d'hydrogène,

- **Z** représente un groupe CH ou un atome d'azote, de préférence CH ;

- **An⁻** représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.

- 5 En particulier, le colorant des formules (**IIIa-1**) et (**IVa-1**) est choisi parmi le Basic Red 51, le Basic Yellow 87 et le Basic Orange 31 ou des dérivés correspondants :

 An⁻	 An⁻	 An⁻
Basic Red 51	Basic Orange 31	Basic Yellow 87

- 10 Parmi les colorants directs naturels qui peuvent être utilisés selon l'invention, on peut mentionner l'acide hennotannique, 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 et l'orcéine. Les extraits ou les décoctions contenant ces colorants naturels et en particulier les cataplasmes ou les extraits à base de henné peuvent également être utilisés.

- 15 Lorsqu'ils sont présents, le(s) colorant(s) directs additionnels représentent plus particulièrement 0,001% à 10% en poids et de préférence 0,005% à 5% en poids du poids total de la composition.

- 20 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.

- 25 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (**III**) suivante : **R_aR_bN-Z-NR_cR_d** ; laquelle **Z** est un groupe (C₁-C₆)alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy ou

amino, de préférence Z = propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_a , R_b , R_c et R_d , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 .

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

Comme indiqué précédemment, l'invention concerne aussi l'utilisation de la
composition cosmétique telle que définie précédemment pour la coloration des fibres
10 kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

III. Procédé de teinture

La présente invention concerne également un procédé de coloration des fibres
15 kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en une ou plusieurs étapes, comprenant les étapes suivantes :

- soit l'application sur lesdites fibres kératiniques, d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de formule (I) précités, ladite composition pouvant comprendre ou pas, en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques
20 tels que décrits ci-avant ;
- soit l'application séquentielle sur lesdites fibres kératiniques, dans une première étape a) d'une composition comprenant un ou plusieurs composés de formule (I) précitées, puis dans une deuxième étape b) d'une composition oxydante, qui comprend un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que décrits ci-avant ;
- 25 étant entendu qu'entre l'étape a) et l'étape b), lesdites fibres peuvent être rincées, et/ou lavées puis éventuellement séchées.

De préférence, ladite composition cosmétique est appliquée pendant un temps de pose compris entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 40 minutes, et encore plus préférentiellement entre 10 et 30 minutes.

30 La composition cosmétique est généralement appliquée sur les fibres kératiniques à la température ambiante, de préférence entre 25 et 55 °C.

Selon un mode de réalisation, dans le procédé de coloration ci-dessus, on applique sur lesdites fibres, une composition qui comprend un ou plusieurs composés de formule (I) précités, puis éventuellement on rince, et/ou on lave les fibres et on sèche ou on laisse
35 sécher lesdites fibres.

Selon un mode de réalisation, la composition cosmétique, selon l'invention, est appliquée sur des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, en

présence d'un ou plusieurs agents oxydants chimiques, tels que décrits ci-avant, pendant un temps suffisant pour obtenir l'éclaircissement souhaité.

5 Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de coloration selon l'invention met en œuvre un ou plusieurs agents oxydants chimiques, tels que décrits ci-avant, séparément du composé de formule (I) dans une autre composition cosmétique. Les deux compositions cosmétiques pouvant être mélangées juste avant emploi ou être utilisées séparément.

10 Selon une variante, le procédé de coloration selon l'invention consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, une composition cosmétique prête à l'emploi qui résulte du mélange d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de formule (I) précitée et d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques, tels que décrits précédemment. La composition cosmétique prête à l'emploi qui est ainsi appliquée sur
15 les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Ainsi, la présente invention concerne également un procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux,
20 dans lequel on applique sur lesdites fibres (i) la composition cosmétique comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un ou plusieurs composés de formule (I) tels que définis précédemment, exempte d'agent oxydant chimique et (ii) une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que définis précédemment ; les compositions (i) et (ii) étant appliquées sur lesdites fibres
25 kératiniques séquentiellement ou simultanément pendant un temps suffisant pour obtenir l'éclaircissement souhaité, après quoi on rince les fibres, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche ou on laisse sécher les fibres résultantes.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions cosmétiques, en particulier celles pour la coloration
30 des cheveux et tels que définis précédemment.

Par « *séquentiellement* », on entend au sens de la présente invention que la composition oxydante est appliquée avant ou après la composition cosmétique, c'est-à-dire en pré- ou post-traitement, de préférence en pré-traitement.

35

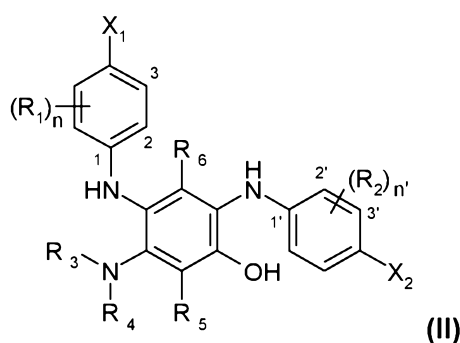
Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant chimique est tel qu'après mélange avec la composition cosmétique, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 2 et 12 environ, encore

plus préférentiellement entre 3 et 10 et encore plus particulièrement entre 4 et 9,5. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en coloration des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

5

IV. Composés de type leuco, compositions cosmétiques les contenant et procédé de teinture les mettant en œuvre

La présente invention a également trait à des composés de type leuco de formule (II) suivante, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minérale, leurs formes tautomères, isomères optiques, isomères géométriques et/ou leurs solvates :



Formule (II) dans laquelle X_1 , X_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , et R_9 , n , et n' présentent les mêmes significations que celles indiquées précédemment dans la formule (I), et étant entendu que :

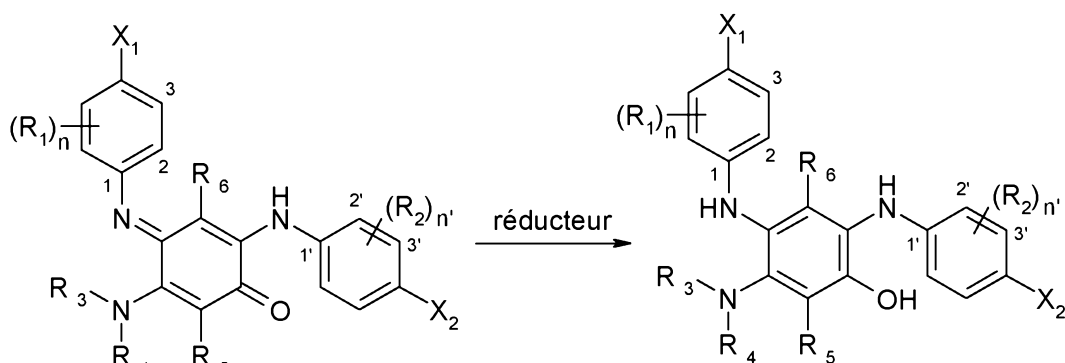
- X_1 et/ou X_2 comportent au moins une charge cationique permanente, et
- le composé de formule (I) comprend éventuellement un ou plusieurs An^- et éventuellement un ou plusieurs cations M^+ pour assurer l'électroneutralité de la molécule.

20

En particulier, les variantes préférées de n , n' , X_1 , X_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , des hétérocycles cationiques, des hétérocycles non cationiques et des radicaux ammoniums dans la formule (II) des composés de type leuco correspondent à celles indiquées dans la formule (I) des colorants directs.

Les composés de type leuco répondant à la formule (II) sont obtenus de façon générale en faisant réagir les composés de type azométhinique de formule (I) avec un agent réducteur selon le schéma réactionnel ci-dessous :

25



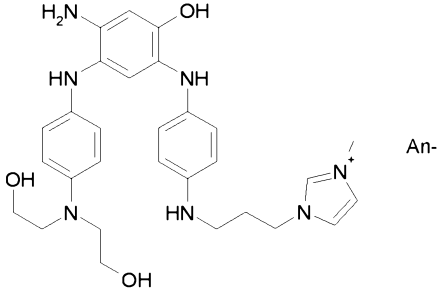
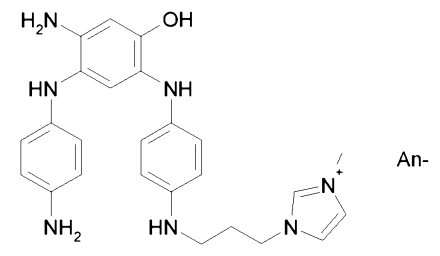
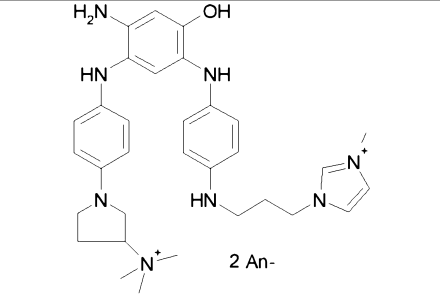
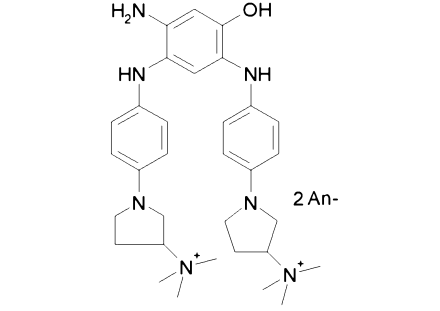
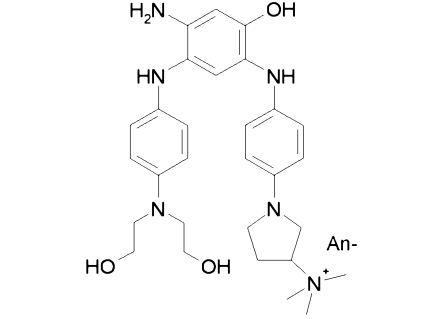
Des

approches synthétiques se rapprochant de ce schéma sont décrites dans les demandes de brevet FR2056799, FR2047932, FR2165965 et FR2262023.

5 Les composés de type leuco de formule (II) sont utilisés en tant que précurseurs des colorants directs de formule (I).

De préférence, les composés de type leuco de formule (II) sont choisis parmi les composés (1') à (13') correspondant à la forme réduite des colorants directs azométhiniques (1) à (13) tels que définis précédemment, de leurs formes isomères géométriques ou optiques, leurs tautomères, leurs sels d'acide ou de base organique ou minéral ou leurs solvates tels que les hydrates, ainsi que leurs mélanges.

	(1') Sel de 3-(3-{4-[4-amino-5-(4-diméthylamino-phénylamino)-2-hydroxy-phénylamino]-phénylamino}-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(2') Sel de 3-(3-{4-[2-hydroxy-4-amino-5-[4-(3-(1-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-propylamino)-phénylamino]-phénylamino]-phénylamino}-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(3') Sel de 3-[3-(4-{4-amino-5-[4-(éthyl-isopropyl-amino)-phénylamino]-2-hydroxy-phénylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

	(4') Sel de 3-{3-[4-(4-amino-5-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phénylamino]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(5') Sel de 3-(3-{4-[4-amino-5-(4-amino-phénylamino)-2-hydroxy-phénylamino]-phénylamino}-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(6') Sel de {1-[4-(2-amino-5-{4-[3-(1-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-propylamino]-phénylamino}-4-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-triméthyl-ammonium
	(7') Sel de {1-[4-(4-amino-5-{4-[pyrrolidin-3-yl-triméthyl-ammonium]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-triméthyl-ammonium
	(8') Sel de {1-[4-(4-amino-5-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-triméthyl-ammonium

	(9') Sel de 3-{1-[4-(4-amino-5-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(10') Sel de 3-{1-[4-(4-amino-5-{4-[pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(11') Sel de {3-[4-(4-amino-5-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phénylamino]-propyl}-triméthyl-ammonium
	(12') Sel de {3-[4-(4-amino-5-{4-[3-(triméthyl-ammonium)-propyl-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phénylamino]-propyl}-triméthyl-ammonium
	(13') Sel de {3-[4-(2-amino-5-{4-[bis-(3-(triméthyl-ammonium)-propyl)-amino]-phénylamino}-4-hydroxy-phénylamino)-phénylamino]-propyl}-triméthyl-ammonium

Avec An⁻ tel que défini précédemment.

De préférence, les colorants directs de formule (II) selon la présente invention sont de structure (1'), (2'), (3'), ou (4') ainsi que leurs formes isomères géométriques ou optiques, leurs tautomères, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral ou leurs solvates tels que les hydrates.

5

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

10

Selon l'invention, les composés de formule (II) peuvent être éventuellement sous forme de solvates par exemple un hydrate ou un solvate d'alcool, linéaire ou ramifié, tel que, par exemple, l'éthanol, l'isopropanol.

15

En particulier, l'invention est relative à une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs précurseurs de colorants directs de formule (II) tels que définis précédemment.

De préférence, la composition cosmétique comprend un ou plusieurs composés de type leuco de formule (II) choisis parmi les composés (1') à (13') tels que définis précédemment, leurs formes isomères géométriques ou optiques, leurs tautomères, leurs sels d'acide ou de base organique ou minéral ou leurs solvates tels que les hydrates, ainsi que leurs mélanges.

20

Encore plus préférentiellement, la composition cosmétique comprend un ou plusieurs colorants directs azométhiniques de formule (II) choisis parmi les composés (1'), (2'), (3'), ou (4'), mentionnés précédemment.

25

Selon une variante de l'invention, la composition cosmétique comprend un ou plusieurs composés de formule (I) et (II) tels que définis ci-avant, de préférence les composés de formule (I) et de formule (II) sont choisis parmi les composés (1) à (13) et les composés (1') à (13'), tels que décrits ci-avant.

30

Selon une autre variante de l'invention, la composition cosmétique est une composition cosmétique prête à l'emploi, notamment pour la teinture des fibres kératiniques en particulier humaines telles que les cheveux, qui résulte du mélange d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de formule (II) précitée et d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques, tels que décrits précédemment.

35

Selon une variante de l'invention, la composition cosmétique ne comprend pas d'agent oxydant chimique. Lorsque la composition cosmétique ne comprend pas d'agent oxydant chimique, la coloration des fibres kératiniques à partir des composés leucos de formule (II) est réalisée avec l'oxygène de l'air. La simple exposition à l'air des fibres kératiniques

traitées, notamment humaines telles que les cheveux, avec la composition comprenant le ou les composés de type leuco permet de générer l'espèce colorante et, par conséquent, de colorer les fibres.

Les compositions cosmétiques selon ces variantes peuvent comprendre en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques, en particulier choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases (avec leurs cofacteurs éventuels) parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases, de préférence, l'agent oxydant chimique est du peroxyde d'hydrogène

La présente invention concerne également un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en une ou plusieurs étapes, comprenant les étapes suivantes :

- soit l'application sur lesdites fibres kératiniques, d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de formule (II) précitées, ladite composition pouvant comprendre ou pas, en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que décrits ci-avant ;
- soit l'application séquentielle sur lesdites fibres kératiniques, dans une première étape a) d'une composition comprenant un ou plusieurs composés de formule (II) précitées, puis dans une deuxième étape b) d'une composition oxydante, qui comprend un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que décrits ci-avant ;

étant entendu qu'entre l'étape a) et l'étape b), lesdites fibres peuvent être rincées, et/ou lavées puis éventuellement séchées.

De préférence, ladite composition cosmétique est appliquée pendant un temps de pose compris entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 40 minutes, et encore plus préférentiellement entre 10 et 30 minutes.

La composition cosmétique est généralement appliquée sur les fibres kératiniques à la température ambiante, de préférence entre 20 et 55 °C.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne également un procédé de teinture, en une ou plusieurs étapes, dans lequel on applique sur les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de type leuco de formule (II) précitées, pendant une durée suffisante pour développer la coloration souhaitée, éventuellement après quoi on rince les fibres, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche ou on laisse sécher les fibres résultantes.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de coloration des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ne met pas en œuvre d'agent oxydant chimique. Lorsque le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent oxydant chimique, la coloration à partir des composés leucos de formule (II) est réalisée avec l'oxygène de l'air. La simple exposition à l'air des fibres kératiniques traitées, notamment humaines telles que les cheveux, avec la composition comprenant le ou les composés de type leuco permet de générer l'espèce colorante et, par conséquent, de colorer les fibres.

Selon une variante, le procédé de coloration est un procédé de coloration dans lequel on applique sur les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de type leuco de formule (II) précitée en présence d'un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que décrits précédemment, pendant une durée suffisante pour développer la coloration souhaitée, éventuellement après quoi on rince les fibres, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche ou on laisse sécher les fibres résultantes.

Selon une autre variante, le procédé de coloration est un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel on applique sur lesdites fibres, une composition cosmétique prête à l'emploi qui résulte du mélange d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de formule (II) tels que définis précédemment, et d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques, tels que décrits précédemment. La composition cosmétique prête à l'emploi qui est ainsi appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Selon une variante, le procédé de coloration est un procédé de coloration séquentiel qui consiste dans un premier temps à appliquer sur les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, sèches ou humides, une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés leucos de formule (II) telle que définie précédemment, puis, dans un second temps, de révéler la couleur en appliquant une composition oxydante comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que définis précédemment. Ce procédé permet notamment de réaliser des coloration propres, i.e. ne tachant pas ou très peu les linges et vêtement puisque la première composition met en œuvre des composés de formule (II) non colorés ou très faiblement colorés, puis la couleur est révélée une fois que lesdits composés (II) incolores ont été appliqués sur les cheveux de sorte que le tachage est évité sur les tissus pendant le procédé de coloration.

Selon une variante avantageuse, le procédé de coloration consiste à appliquer simultanément sur les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, sèches ou humides, une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés leucos de formule (II) telle que définie précédemment, et une composition oxydante
5 comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques, tels que définis précédemment.

Selon une autre variante avantageuse, le ou les agents oxydants chimiques peuvent être appliqués simultanément ou séquentiellement à la composition cosmétique comprenant les composés de type leuco de formule (II).

La composition cosmétique comprenant le ou les agents oxydants chimiques peut être
10 appliquée sur les fibres kératiniques avant, simultanément ou après la composition cosmétique comprenant les composés de type leuco de formule (II) selon l'invention.

Selon une autre variante, le procédé de coloration consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, une composition cosmétique prête à l'emploi qui résulte du mélange d'une composition cosmétique comprenant un ou
15 plusieurs composés de type leuco de formule (II) précitée et d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques, tels que décrits précédemment. La composition cosmétique prête à l'emploi qui est ainsi appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une
20 teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le temps de pose de la (ou les) composition(s) varie de 1 à 60 minutes, de préférence de 1 à 40 minutes, et encore plus préférentiellement de 1 à 30 minutes.

La composition cosmétique comprenant de tels composés de type leuco est généralement appliquée sur les fibres kératiniques à la température ambiante, de
25 préférence entre 20 et 55 °C.

V. Dispositif de teinture

La présente invention concerne en outre un dispositif à plusieurs compartiments ou
30 « kit » comprenant un premier compartiment contenant un ou plusieurs composés de formule (I) et/ou (II), et un deuxième compartiment comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que définis ci-avant.

En particulier, l'invention porte sur un dispositif à plusieurs compartiments ou « kit » de teinture comprenant un premier compartiment contenant une composition cosmétique
35 comprenant un ou plusieurs colorants directs de formule (I) tels que définis précédemment ou contenant un ou plusieurs composés de type leuco de formule (II) tels que définis précédemment, et un deuxième compartiment comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que définis précédemment.

Plus particulièrement, l'invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture comprenant un premier compartiment contenant une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants de formule (I) tels que définis précédemment exempte d'agent oxydant chimique, et un deuxième compartiment
5 contenant une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

Selon un mode de réalisation particulier, le dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture comprend un premier compartiment contenant une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de type leuco de formule (II) précitée, et un
10 deuxième compartiment contenant une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

Selon un mode de réalisation particulier, le dispositif peut comprendre au moins un compartiment comprenant une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de type leuco de formule (II) précitée. Dans ce cas, la composition comprenant
15 le ou les composés de type leuco de formule (II) est appliquée sur les fibres kératiniques qui se colorent grâce à leur exposition à l'air.

Les dispositifs mentionnés ci-avant sont appropriés pour la teinture des fibres kératiniques.

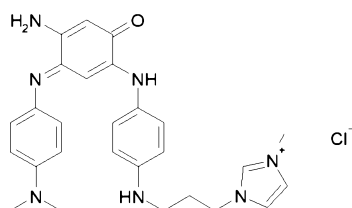
20 L'invention porte également sur l'utilisation d'un ou plusieurs composés de formule (I) et/ou (II), éventuellement en présence d'un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que définis précédemment, pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

25 Les exemples ci-après sont là pour illustrer l'invention et n'en limitent en rien la portée. Les composés ont été entièrement caractérisés par méthodes spectroscopiques ou spectrométriques classiques connues par l'homme du métier.

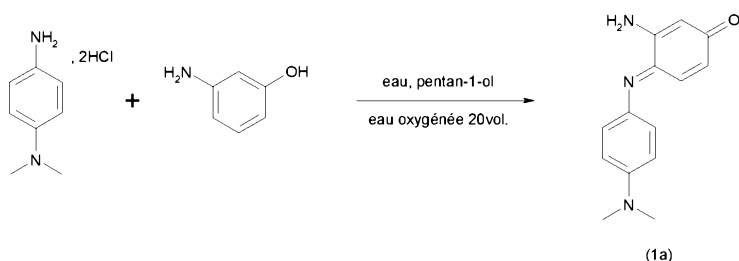
Exemples de synthèse

- Synthèse du chlorure de 3-[3-(4-{4-Amino-3-[4-diméthylamino-phénylimino]-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (a)

5



- i) Synthèse du (4)-3-amino-4-{[4-(diméthylamino)phényl]imino}cyclohexa-2,5-dien-1-one (1a)



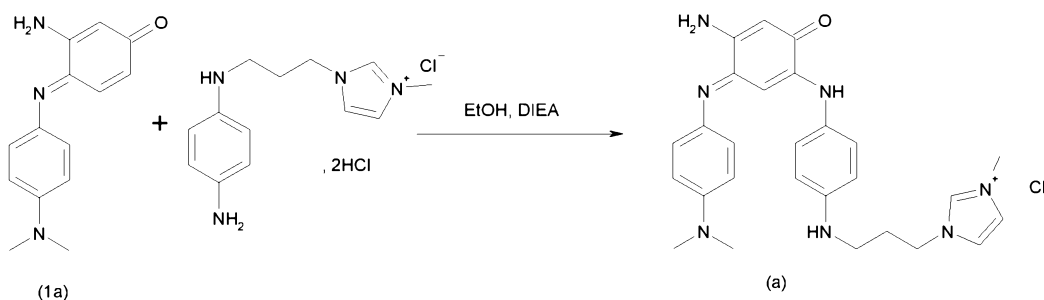
10

20 mmoles de dichlorhydrate de N,N-diméthylbenzène-1,4-diamine (4,18 g, 1 équivalent) dissous dans 50 ml d'eau sont introduits dans un ballon de 500 ml contenant 20 mmoles de 3-aminophénol dissous dans 14 ml de pentan-1-ol et 50 ml d'eau. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante puis 60 ml d'eau oxygénée à 20 volumes sont ajoutés et la réaction est suivie par CCM. Après 72 h à température ambiante, le solide formé est filtré sur fritté, lavé avec 15 ml de N,N-diméthylformamide, 3 x 15 ml d'eau, essoré et séché au dessiccateur (P₂O₅, vide, 40°C) pour conduire au composé (1a) sous forme d'un solide violet très foncé.

15

20 Les analyses RMN et spectrométrie de masse sont conformes à la structure (1a) attendue.

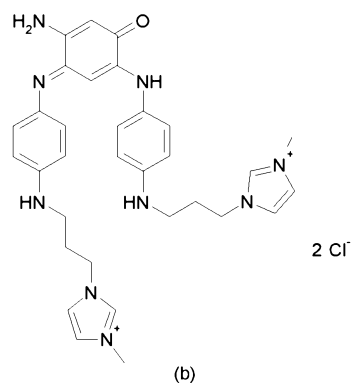
- ii) Synthèse du chlorure de 3-[3-(4-{4-amino-3-[4-diméthylamino-phénylimino]-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (a)



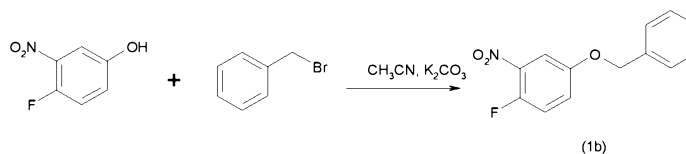
0,41 mmoles de composé (1a) (100 mg, 1 équivalent), 0,41 mmoles de dichlorhydrate de chlorure de 1-{3-[(4-aminophényl)amino]propyl}-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (141 mg, 1 équivalent) et 0,91 mmoles de N,N diisopropyléthylamine (159 μ l, 2,2 équivalents) sont introduits dans un tricol de 25 ml sous atmosphère inerte contenant 2 ml d'éthanol. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante et la réaction est suivie par HPLC. Après 24 h à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré au rotovapor. L'huile visqueuse obtenue est ensuite reprise avec 10 ml d'acétonitrile puis l'insoluble noir présent dans la solution est filtré sur fritté, lavé avec 2 x 5 ml d'acétonitrile, essoré puis séché au dessiccateur (P_2O_5 , vide, 40°C) pour conduire au composé (a) sous forme d'un solide noir.

Les analyses RMN et spectrométrie de masse sont conformes à la structure (a) attendue.

- 15 • Synthèse du dichlorure de 1-(3-{[4-({2-amino-5-[(4-{[3-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)]propyl]amino}phényl)amino]-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}amino)-phényl]amino}propyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (b)



- 20 i) Synthèse du 4-(benzyloxy)-1-fluoro-2-nitrobenzène (1b)

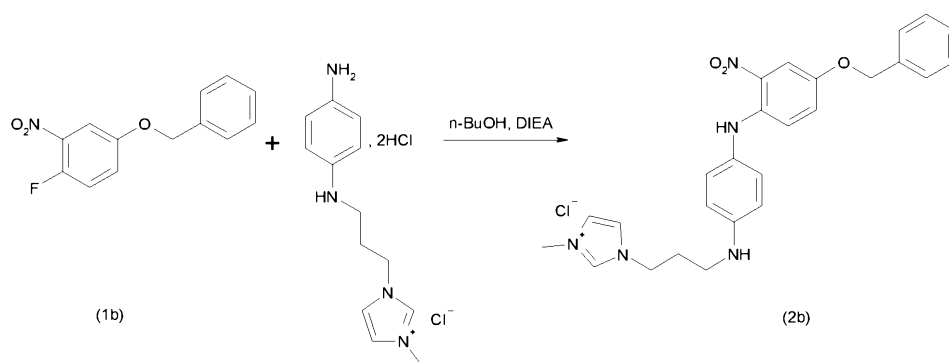


63,65 mmoles de 4-fluoro-3-nitrophénol (10,0g, 1 équivalent) sont introduits dans un tricol de 500ml contenant 150ml d'acétonitrile. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante puis sont ajoutés 66,84 mmoles de carbonate de potassium (9,23g, 1,05 équivalent) et 66,84 mmoles de bromure de benzyle (7,95 ml, 1,05 équivalent). La solution est chauffée à 80°C et la réaction est suivie par CCM (dichlorométhane/méthanol : 95/5). Après 1h à 80°C, le milieu réactionnel est versé sur de la glace. Le précipité formé est filtré sur fritté pour conduire après lavage avec de l'eau, essorage puis séchage (P₂O₅, vide, 40°C) au composé (1b) obtenu sous forme d'une poudre jaune.

10

Les analyses RMN et spectrométrie de masse sont conformes à la structure (1b) attendue.

15 ii) Synthèse du chlorure de 1-{3-[(4-{[4-(benzyloxy)-2-nitrophényl]amino}phényl)amino]propyl}-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (2b)



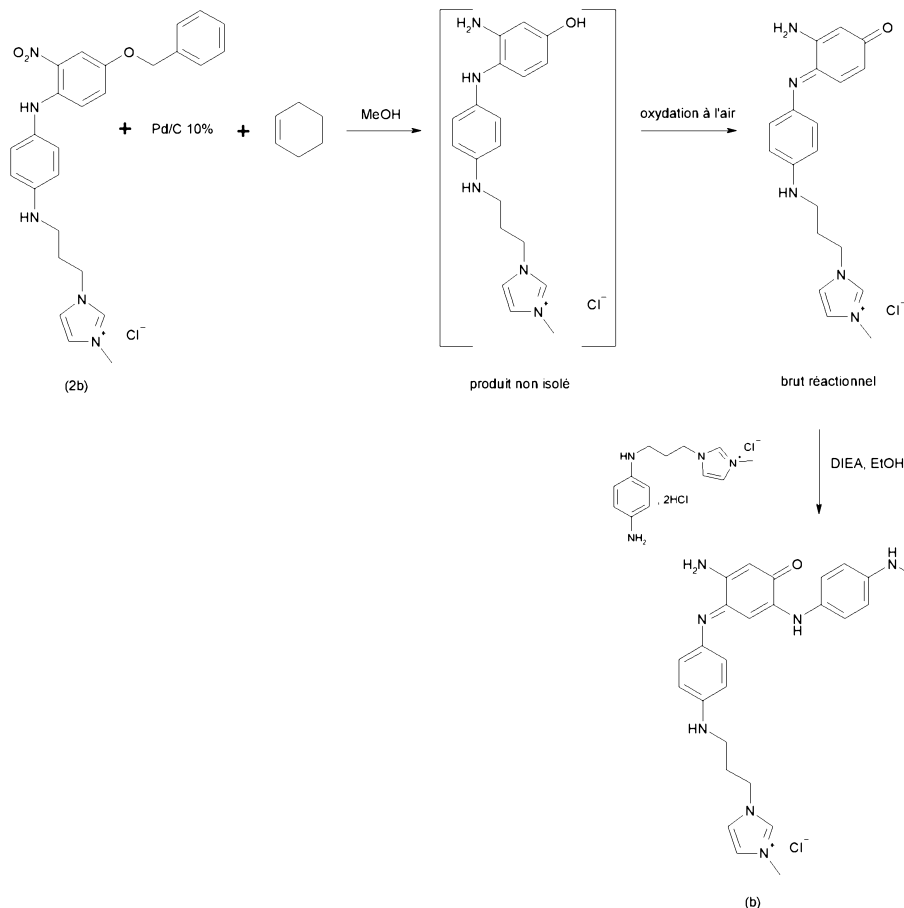
4,04 mmoles de composé (1b) (1,0g, 1 équivalent), 4,04 mmoles de dichlorhydrate de chlorure de 1-{3-[(4-aminophényl)amino]propyl}-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (1,37g, 1,0 équivalent), 12,52 mmoles de diisopropyléthylamine (2,20 ml, 3,1 équivalent) et 10 ml de butan-1-ol sont introduits dans un tricol de 50ml sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est chauffé à 110°C et la réaction est suivie par HPLC. Après 24h à 110°C, le chauffage est arrêté puis le milieu réactionnel est évaporé au rotovapor.

L'huile visqueuse obtenue est ensuite purifiée par chromatographie sur alumine neutre à l'aide d'un éluant constitué d'un mélange de dichlorométhane et de méthanol.

25 Le composé (2b) est obtenu sous forme d'un solide rouge foncé.

Les analyses RMN et spectrométrie de masse sont conformes à la structure (2b) attendue.

iii) Synthèse du dichlorure de 1-(3-{[4-{(2-amino-5-{[4-{[3-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)propyl]amino}phényl)amino]-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}amino)-phényl]amino}propyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (b)



5

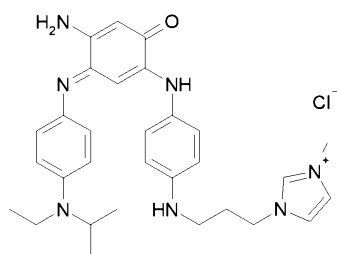
- 2,83 mmoles de composé (2b) (1,40g, 1 équivalent) et 1,0g de palladium sur charbon à 5% sont introduits dans un tricol de 100 ml sous atmosphère inerte contenant 20 ml de méthanol. Le milieu réactionnel est chauffé à 65°C puis 28,3 mmoles de cyclohexène (2,9 ml, 10 équivalents) sont ajoutés goutte à goutte et la réaction est suivie par HPLC.
- Après 2 h à 65°C, le milieu réactionnel est filtré sur un fritté garni de célite. Le filtrat est agité à température ambiante pendant 30 min puis est évaporé. L'huile visqueuse bleue foncée obtenue (1,05g, 2,83 mmoles, 1 équivalent), 2,83 mmoles de 1-{3-[(4-aminophényl)amino]propyl}-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium chloride dihydrochloride (959 mg, 1 équivalent) et 8,46 mmoles de N,N diisopropyléthylamine (1,48 ml, 3 équivalents) sont introduits dans un tricol de 100 ml sous atmosphère inerte contenant 15 ml d'éthanol. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante et la réaction est suivie par HPLC. Après 48 h à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré au rotovapor.

L'huile visqueuse obtenue est ensuite purifiée par chromatographie sur alumine neutre à l'aide d'un éluant constitué d'un mélange de dichlorométhane et de méthanol. Le composé (b) est obtenu sous forme d'un solide noir.

5 Les analyses RMN et spectrométrie de masse sont conformes à la structure (b) attendue.

- Synthèse du chlorure de 3-[3-(4-{4-Amino-3-[4-(éthyl-isopropyl-amino)-phénylimino]-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (c)

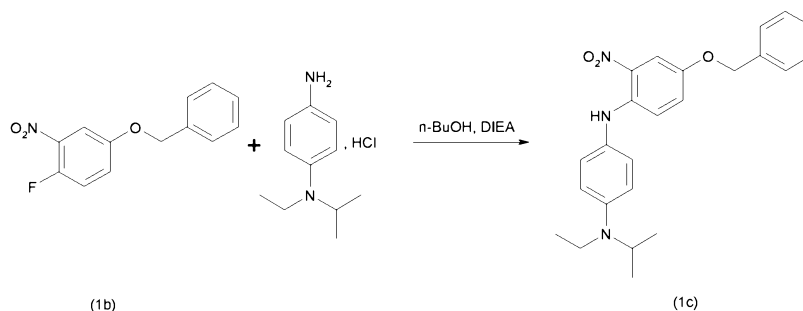
10



(c)

- i) Synthèse du N'-[4-(benzyloxy)-2-nitrophényl]-N-éthyl-N-(propan-2-yl)benzène-1,4-diamine (1c)

15



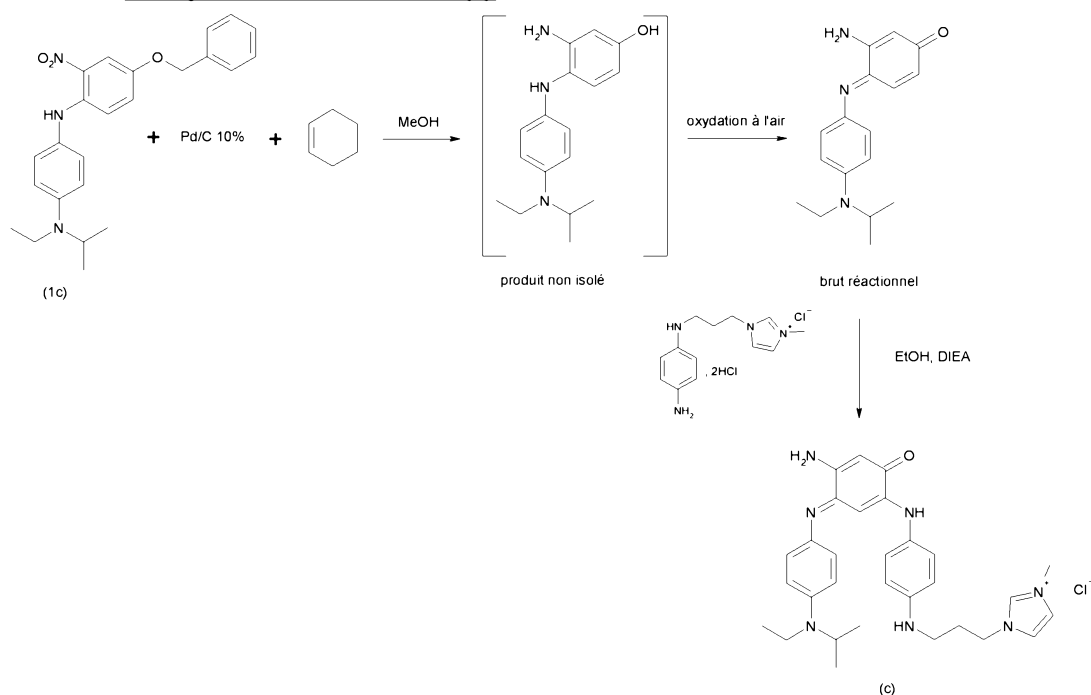
(1b)

(1c)

40,45 mmoles de composé (1b) (1,0g, 1 équivalent), 42,47 mmoles de chlorhydrate de N-éthyl-N-(propan-2-yl)benzène-1,4-diamine (9,12g, 1,05 équivalent), 84,95 mmoles de diisopropyléthylamine (14,8 ml, 2,1 équivalent) et 100 ml de butan-1-ol sont introduits dans un tricol de 500ml sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est chauffé à 110°C et la réaction est suivie par HPLC. Après 48 h à 110°C, le chauffage est arrêté puis le milieu réactionnel est agité à température ambiante. Après 3 h à température ambiante, le précipité marron foncé formé dans le milieu réactionnel est filtré sur fritté, lavé avec 3 x 200 ml d'éthanol, essoré puis séché au dessiccateur (P₂O₅, vide, 40°C) pour conduire au composé (1c) sous forme d'un solide rouge foncé.

Les analyses RMN et spectrométrie de masse sont conformes à la structure (1c) attendue.

ii) Synthèse du chlorure de 3-[3-(4-{4-Amino-3-[4-(éthyl-isopropyl-amino)-phénylimino]-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (c)

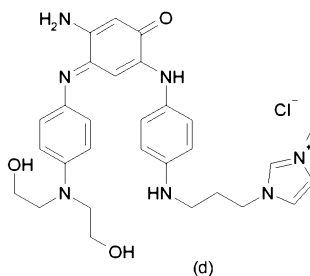


5

- 2,47 mmoles de composé (1c) (1,0g, 1 équivalent) et 0,5g de palladium sur charbon à 5% sont introduits dans un tricol de 100 ml sous atmosphère inerte contenant 20 ml de méthanol. Le milieu réactionnel est chauffé à 65°C puis 24,7 mmoles de cyclohexène
- 10 (2,5 ml, 10 équivalents) sont ajoutés goutte à goutte et la réaction est suivie par HPLC. Après 2 h à 65°C, le milieu réactionnel est filtré sur un fritté garni de célite. Le filtrat est agité à température ambiante pendant 30 min puis est évaporé. L'huile visqueuse bleue foncée obtenue (700mg, 2,47 mmoles, 1 équivalent), 2,47 mmoles de dichlorhydrate de chlorure de 1-{3-[(4-aminophényl)amino]propyl}-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (839 mg, 1
- 15 équivalent) et 5,06 mmoles de N,N diisopropyléthylamine (882 µl, 2,1 équivalents) sont introduits dans un tricol de 100 ml sous atmosphère inerte contenant 15 ml d'éthanol. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante et la réaction est suivie par HPLC. Après 48 h à température ambiante, le milieu réactionnel est évaporé au rotovapor. L'huile visqueuse obtenue est ensuite purifiée par chromatographie sur alumine neutre à
- 20 l'aide d'un éluant constitué d'un mélange de dichlorométhane et de méthanol. Le composé (c) est obtenu sous forme d'un solide noir.

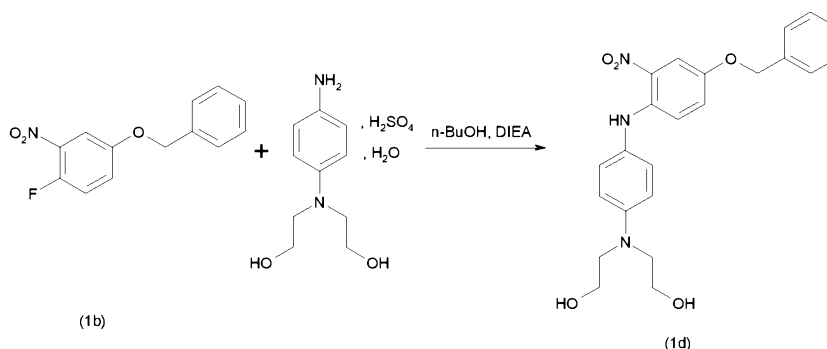
Les analyses RMN et spectrométrie de masse sont conformes à la structure (c) attendue.

- Synthèse du chlorure de 3-{3-[4-(4-Amino-3-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylimino}-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phénylamino]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (d)



5

- i) Synthèse du 2,2'-[(4-{4-(benzyloxy)-2-nitrophényl}amino)phényl]imino]-diethanol (1d)

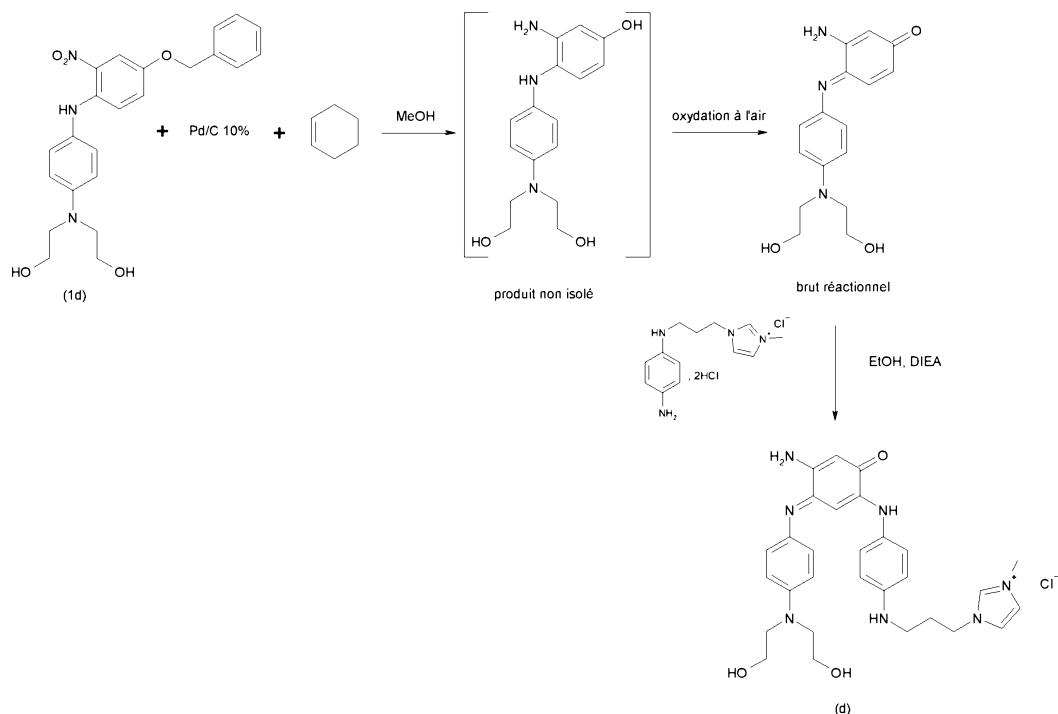


40,45 mmoles de composé (1b) (10,0 g, 1 équivalent), 40,45 mmoles de 2,2'-[(4-aminophényl)imino]diethanol sulfate hydrate (12,63 g, 1,0 équivalent), 125,24 mmoles de diisopropyléthylamine (21,8 ml, 3,1 équivalents) et 75 ml de butan-1-ol sont introduits dans un tricol de 500 ml sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est chauffé à 110°C et la réaction est suivie par HPLC. Après 48 h à 110°C, le chauffage est arrêté puis le milieu réactionnel est agité à température ambiante. Après 4 h à température ambiante, le précipité marron foncé formé dans le milieu réactionnel est filtré sur fritté, lavé avec 3 x 200 ml d'éthanol, essoré puis séché au dessiccateur (P₂O₅, vide, 40°C) pour conduire au composé (1d) sous forme d'un solide rouge foncé.

Les analyses RMN et spectrométrie de masse sont conformes à la structure (1d) attendue.

- ii) Synthèse du chlorure de 3-{3-[4-(4-Amino-3-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylimino}-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phénylamino]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (d)

25



- 35,42 mmoles de composé (1d) (15,0g, 1 équivalent) et 8,0 g de palladium sur charbon à 5% sont introduits dans un tricol de 500 ml sous atmosphère inerte contenant 150 ml de méthanol. Le milieu réactionnel est chauffé à 65°C puis 354,2 mmoles de cyclohexène
- 5 (35,9 ml, 10 équivalents) sont ajoutés goutte à goutte et la réaction est suivie par HPLC. Après 2 h à 65°C, le milieu réactionnel est filtré sur un fritté garni de célite. Le filtrat est agité à température ambiante pendant 30 min puis est évaporé.
- L'huile visqueuse bleue foncée obtenue (10,67 g, 35,42 mmoles, 1 équivalent), 35,42 mmoles de dichlorhydrate de chlorure de 1-{3-[(4-aminophényl)amino]propyl}-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (12,03g, 1 équivalent) et 74,38 mmoles de N,N diisopropyléthylamine
- 10 (12,96 ml, 2,1 équivalents) sont introduits dans un tricol de 500 ml sous atmosphère inerte contenant 200 ml d'éthanol. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante et la réaction est suivie par HPLC. Après 48 h à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré au rotovapor.
- 15 L'huile visqueuse obtenue est ensuite purifiée par chromatographie sur alumine neutre à l'aide d'un éluant constitué d'un mélange de dichlorométhane et de méthanol.
- Le composé (d) est obtenu sous forme d'un solide noir.

Les analyses RMN et spectrométrie de masse sont conformes à la structure (d) attendue.

Exemples d'évaluation tinctoriale :

Les compositions cosmétiques 1 à 6 suivantes ont été préparées :

	Composition 1	Composition 2	Composition 3	Composition 4
Composé (a)	500 mg			
Composé (b)		500 mg		
Composé (c)			500 mg	
Composé (d)				500 mg
eau	79,5 g	79,5 g	79,5 g	79,5 g
éthanol	15 g	15 g	15 g	15 g
Alcool benzylique	5 g	5 g	5 g	5 g

5

2,0 g des compositions 1 à 4 sont appliqués sur une mèche de 1,0 g de cheveux gris contenant 90 % de cheveux blancs. Après 30 minutes de pose à température ambiante, la mèche est rincée, lavée avec un shampoing standard puis séchée.

10

Evaluation spectrocolorimétrique :

La couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE $L^* a^* b^*$, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotometer CM3610D. Dans ce système $L^* a^* b^*$, les trois paramètres désignent respectivement l'intensité de la couleur (L^*), a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune.

15

Montée de la couleur :

La variation de coloration entre les mèches de cheveux non colorées et de cheveux colorées, sont définis par (ΔE^*) selon l'équation suivante :

20

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

Dans cette équation, L^* , a^* et b^* représentent les valeurs mesurés sur des mèches de cheveux après coloration et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux avant coloration. Plus la valeur de ΔE^* est grande, plus la montée de la couleur est forte.

25

Résultats :

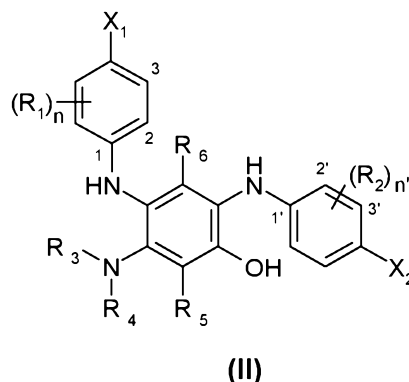
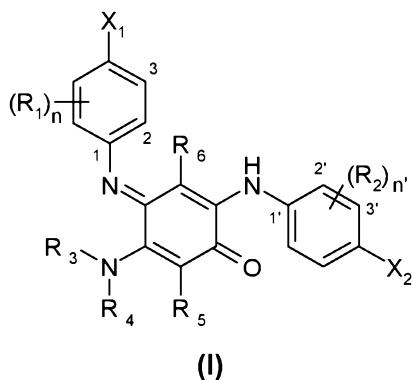
Les couleurs obtenues sur mèche ainsi traitée sont rassemblées dans le tableau ci-joint :

Composition 1	Composition 2	Composition 3	Composition 4
$L^* = 24,08$	$L^* = 25,67$	$L^* = 30,47$	$L^* = 26,90$
$a^* = 1,10$	$a^* = 0,66$	$a^* = -0,04$	$a^* = 0,36$
$b^* = 2,16$	$b^* = 3,17$	$b^* = 1,76$	$b^* = 0,41$
$\Delta E^* = 36,81$	$\Delta E^* = 38,70$	$\Delta E^* = 31,25$	$\Delta E^* = 36,91$
Noir	Noir	Noir	Noir

- 5 Nous remarquons à travers ces résultats que les compositions, selon l'invention, présentent des colorations des cheveux intenses et avec une bonne montée de la couleur.

REVENDICATIONS

1. Composé choisi parmi ceux de formules (I) et (II) suivantes, leurs sels d'addition avec un acide ou une base, organique ou minéral, leurs formes tautomères, isomères optiques, isomères géométriques et/ou leurs solvates :



5 Formules (I) ou (II) dans lesquelles :

- n et n' , identiques ou différents, représentent un entier égal à 0, 1, 2, 3, ou 4 ; de préférence n et n' représentent 0 ;
- R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent :

- un atome d'halogène,
- un radical (C_1-C_6) alkyle,
- un radical (C_1-C_6) alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) amino $-NH_2$, iii) (C_1-C_6) alkylamino, et iv) di (C_1-C_6) alkylamino,
- un radical (C_1-C_6) alkoxy, et
- un radical (C_1-C_6) alkoxy, substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) amino iii) (C_1-C_6) alkylamino, et iv) di (C_1-C_6) alkylamino ;
- X_1 et X_2 , identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène,
- un radical sulfonique $-SO_3H$, ou sulfonate $-SO_3^-$,
- un radical carboxy $-CO_2H$, un radical carboxylate $-COO^-$,
- un radical alkoxy-carbonyl en C_1-C_4 ,
- un radical carbamide $-CO_2NH_2$,
- un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non aromatique, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents choisis parmi alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;
- un hétérocycle non cationique comprenant de 5 à 6 chaînons, aromatique ou non aromatique, substitué par :

- un radical ammonium $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' identiques ou différents, représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, tel que méthyle, éthyle, propyle, ou 2-hydroxyéthyle, et/ou
- 5
 - un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non aromatique, éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄, et/ou
 - un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;
- 10
 - un radical ammonium $-N^+RR'R''$, avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, de préférence R, R', et R'', identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₄ tel que méthyle ; ou
 - un radical $-W-R_8$, dans lequel :
 - 15
 - W représente :
 - un atome d'oxygène, ou de soufre,
 - un groupe divalent $-N(R_9)-$; ou
 - une chaîne hydrocarbonée divalente, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, saturée ou insaturée, de préférence saturée,
 - 20
 ladite chaîne hydrocarbonée étant :
 - éventuellement substituée, par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, iii) ammoniums $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, les iv) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, v) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou
 - 25
 plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux a) ammonium $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, b) hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non aromatique, éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents,
 - 30
 choisis parmi alkyle en C₁-C₄, de préférence l'hétérocycle cationique
- 35

est un hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, et c) un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

5

et/ou

- éventuellement interrompue, et/ou éventuellement terminée par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes divalents, identiques ou différents, choisis parmi :

10

- -O-, -S-, -N(R₁₀)-, -S(O)-, -S(O)₂-, et -C(X)- avec X tel que défini précédemment et R₁₀ représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, et

- leurs associations ;

de préférence éventuellement interrompue, et/ou éventuellement terminée par : -O-, -NH-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, ou -N(H)-C(NH)-NH- ;

15

- R₈, et R₉, identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène,

- un groupe alkyle en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifié, en particulier en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₆, ledit groupe alkyle étant :

20

- éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, tels que -O-, -S-, -N(R₁₀)-, -S(O)-, -S(O)₂-, et -C(X)- avec X et R₁₀ tels que définis précédemment, ou leurs associations ; et/ou

25

- éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents choisis parmi i) hydroxy, ii) (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, iii) ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et les iv) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chainons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chainons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, v) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chainons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux a) ammonium -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, b) hétérocycle cationique,

30

35

- comprenant de 5 à 10 chainons, aromatique ou non aromatique, éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi alkyle en C₁-C₄, de préférence l'hétérocycle cationique est un hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium ; et c) un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;
- 5
- **R₃** et **R₄** identiques ou différents, représentant :
 - 10 - un atome d'hydrogène,
 - un radical (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi i) hydroxy, ii) (C₁-C₄)alkoxy, iii) amino, iv) (C₁-C₆)alkylamino et v) di(C₁-C₆)alkylamino ;
 - **R₅** et **R₆**, identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :
 - 15 - un atome d'hydrogène,
 - un atome d'halogène,
 - un radical (C₁-C₆)alkyle,
 - un radical (C₁-C₆)alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) amino -NH₂, iii) (C₁-C₆)alkylamino, et iv) di(C₁-C₆)alkylamino,
 - 20 - un radical (C₁-C₆)alkoxy, et
 - un radical (C₁-C₆)alkoxy, substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) amino iii) (C₁-C₆)alkylamino, et iv) di(C₁-C₆)alkylamino ;
- étant entendu que :
- **X₁** et/ou **X₂** comportent au moins une charge cationique permanente, et
 - 25 - le composé de formule **(I)** comprend éventuellement un ou plusieurs anions **An⁻** et éventuellement un ou plusieurs cations **M⁺** pour assurer l'électroneutralité de la molécule.
- avec :
- **An⁻** désigne un anion, de préférence choisi parmi les ions bromure, chlorure, méthylsulfate, toluènesulfonate ou un mélange de ces ions ;
 - 30
- M⁺** représente un cation, de préférence choisi parmi sodium, potassium, magnésium, calcium et ammonium.

2. Composé de formule (I) ou (II) selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène.

3. Composé de formule (I) ou (II) selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, R_5 , et R_6 représentent un atome d'hydrogène.

4. Composé de formule (I) ou (II) selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, n et n' représentent un entier égal à 0.

5. Composé de formule (I) ou (II) selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, X_1 et X_2 , identiques ou différents, représentent :

- un radical $-OR_8$;
- un radical $-SR_8$;
- un radical $-NR_8R_9$;
- un radical alkyle en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifié en particulier, en C_1-C_8 , de préférence en C_1-C_6 , ledit radical alkyle étant :
 - éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi $-O-$, $-S-$, $-N(R_{10})-$, $-S(O)-$, $S(O)_2$, et $-C(X)-$ avec X représentant un atome d'oxygène ou de soufre ou $N-R_{10}$ avec R_{10} tel que défini dans la revendication 1, ou leurs associations de préférence choisies parmi : $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-$, $-N(H)-C(O)-N(H)-$, $-O-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-O-$, $-N(H)-C(NH)-NH-$; et/ou
 - éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C_1-C_4 , iii) amino $-NH_2$, iv) mono et/ou dialkylamino en C_1-C_6 , v) ammoniums $-N^+RR'R''$, An^- avec R , R' et R'' tels que définis dans la revendication 1, et les vi) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4) alkyle, tel que (C_1-C_4) (alkyl)imidazolium, vii) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux :
 - ammoniums $-N^+RR'R''$ avec R , R' et R'' tels que définis précédemment, et/ou

- hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué, de préférence un hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium;
 - 5 ▪ un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄
 - un radical alcoxy en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifié en particulier, en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₆, ledit radical alcoxy étant :
 - 10 ○ éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi -O-, -S-, -N(R₁₀)-, -S(O)-, S(O)₂, et -C(X)- avec X et R₁₀ tels que définis précédemment, ou leurs associations de préférence choisies parmi : -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH- ; et/ou
 - 15 ○ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C₁-C₄, iii) amino -NH₂, iv) mono et/ou dialkylamino en C₁-C₆, v) ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et les vi) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chaînons
 - 20 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, vii) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux :
 - 25 ▪ ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et/ou ;
 - hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué, de préférence un hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium ;
 - 30 ▪ un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;
- avec
- R₈ et R₉ identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :
 - un atome d'hydrogène,
 - 35 - un radical (C₁-C₁₄)alkyle,

- 5

 - éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi -O-, -S-, -N(H)-, -N(R)- avec R tel que défini précédemment, -S(O)-, S(O)₂, et -C(X)- avec X représentant un atome d'oxygène ou de soufre ou N-R avec R tel que défini précédemment, ou leurs associations de préférence choisies parmi : -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -O-C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-O-, -N(H)-C(NH)-NH- ; et/ou
- 10

 - éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C₁-C₄, iii) amino -NH₂, iv) mono et/ou dialkylamino en C₁-C₆, , v) ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et les vi) hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium, vii) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux :
- 15

 - ammoniums -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment,
- 20

 - hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué, de préférence un hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, tel que (C₁-C₄)(alkyl)imidazolium ; et
- 25

 - un radical hydroxy, amino, alkylamino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

6. Composé de formule (I) ou (II) selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que :

- X₁ et X₂, identiques ou différents, représentent un radical -N-R₈R₉ ;
- 30

dans lesquels R₈ et R₉ identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :

 - un atome d'hydrogène,
 - un radical (C₁-C₈)alkyle,
 - 35

 - éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi -O-, -S-, -N(H)-, -N(R)- avec R tel que

- défini précédemment, $-S(O)-$, $S(O)_2$, et $-C(X)-$ avec X représentant un atome d'oxygène ou de soufre ou N-R avec R tel que défini précédemment, ou leurs associations de préférence choisies parmi : $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-$, $-N(H)-C(O)-N(H)-$, $-O-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-O-$, $-N(H)-C(NH)-NH-$; et/ou
- 5
- éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C_1-C_4 , iii) amino $-NH_2$, iv) mono et/ou dialkylamino en C_1-C_4 , v) ammoniums $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et les vi) hétérocycles cationiques,
 - 10 comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, éventuellement substitués, de préférence un hétéroaryle cationique à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4) alkyle, tel que (C_1-C_4) (alkyl)imidazolium, vii) hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux,
 - 15 identiques ou différents, choisis parmi les radicaux :
 - ammoniums $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' tels que définis précédemment,
 - hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 6 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué, de préférence un hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4) alkyle, tel
 - 20 que (C_1-C_4) (alkyl)imidazolium; et
 - un radical hydroxy, amino, alkylamino en C_1-C_4 , dialkylamino en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;
 - n et n' représentent un entier égal à 0 ;
 - R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical
 - 25 (C_1-C_6) alkyle, ou un radical (C_1-C_6) alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux choisi parmi hydroxy et/ou alkoxy en C_1-C_4 ; préférentiellement R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène ;
 - R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ;
- étant entendu que :
- 30
- X_1 et/ou X_2 comportent au moins une charge cationique permanente, et
 - le composé de formule (I) ou (II) comprend un ou plusieurs anions An^- pour assurer l'électroneutralité de la molécule.
 - An^- est un anion tel que défini précédemment, de préférence choisi parmi les ions bromure, chlorure, méthylsulfate, toluènesulfonate ou un mélange de ces ions ; plus

préférentiellement An^- est un halogénure et encore plus préférentiellement un chlorure.

7. Composé de formule (I) ou (II) selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que X_1 et X_2 , identiques ou différents, représentent un radical $-OR_8$ ou un radical $-NR_8R_9$, dans lesquels R_8 et R_9 identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :
- un atome d'hydrogène,
 - un radical (C_1-C_8) alkyle,
 - éventuellement interrompu, par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, identiques ou différents, choisis parmi $-O-$, $-S-$, $-N(H)-$, $-N(R)-$ avec R tel que défini précédemment, $-S(O)-$, $S(O)_2$, et $-C(X)-$ avec X représentant un atome d'oxygène ou de soufre ou N-R avec R tel que défini précédemment, ou leurs associations de préférence choisies parmi : $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-$, $-N(H)-C(O)-N(H)-$, $-O-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-O-$, $-N(H)-C(NH)-NH-$; et/ou
 - éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi :
 - les radicaux hydroxy ;
 - les hétérocycles cationiques, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatiques ou non, lesdits hétérocycles cationiques étant éventuellement substitués, de préférence un hétérocycle cationique à 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4) alkyle, tel que les imidazoliums, les pipéraziniums, les pyrrolidiniums, les morpholiniums, et les pipéridiniums, de préférence pyrrolidiniums et pipéridiniums ;
 - les ammoniums $-N^+RR'R''$, An^- avec R, R' et R'' tels que définis précédemment tels que triméthylammonium ; et
 - les hétérocycles non cationiques, comprenant 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis notamment parmi les radicaux ammoniums $-N^+RR'R''$ avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, et/ou par un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, ledit hétérocycle cationique étant éventuellement substitué, en particulier éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4) alkyle.

8. Composé de formule (I) ou (II) selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, le ou lesdits hétérocycles cationiques sont choisis parmi les imidazoliums, les pipéraziniums, les pyrrolidiniums, les morpholiniums, et les pipéridiniums ; éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles.

9. Composé de formule (I) ou (II) selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, le ou lesdits hétérocycles non cationiques sont à 5 ou 6 chaînons ; de préférence, choisis parmi les pipéridines, pipérazines, les pyrrolidines, les morpholines, les thiazoles, les imidazoles et les pyridines, plus préférentiellement choisis parmi les pipéridines, pipérazines, les pyrrolidines, les morpholines et les imidazoles ; les hétérocycles non cationiques de 5 ou 6 chaînons pouvant être substitués notamment par :

- un radical ammonium -N⁺RR'R'', An- avec R, R' et R'' identiques ou différents, représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que méthyle, éthyle, propyle, ou 2-hydroxyéthyle, , et plus préférentiellement le radical -N⁺RR'R'' désigne un radical triméthylammonium, et/ou
- un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non aromatique, éventuellement substitués notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles ;

de préférence le ou lesdits hétérocycles non cationiques sont à 5 ou 6 chaînons sont des pyrrolidines substituées par :

- un radical ammonium -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment, de préférence un radical triméthylammonium, et/ou
- un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (hydroxy)(C₁-C₄)alkyle.

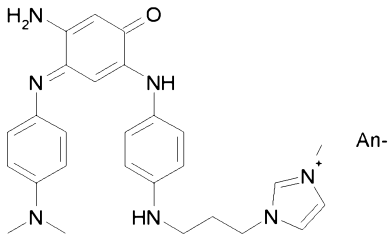
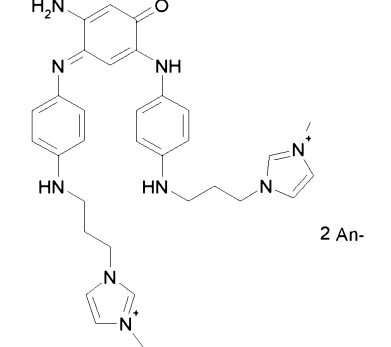
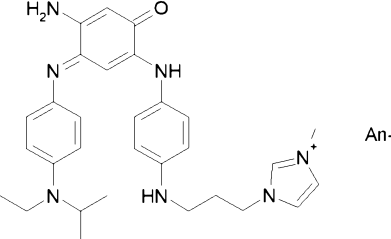
10. Composé de formule (I) ou (II) selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, le ou lesdits hétérocycles non cationiques sont à 5 ou 6 chaînons et aromatiques, de préférence choisis parmi les imidazoles, pyridines, pyrimidines, benzimidazoles, benzothiazoles, oxazoles, benzotriazoles, pyrazoles, thiazoles, triazoles, benzoxazoles ; lesdits hétérocycles non cationiques de 5 ou 6 chaînons pouvant être substitués notamment par :

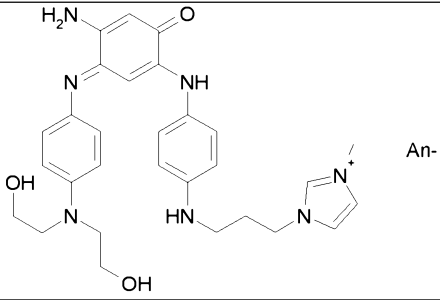
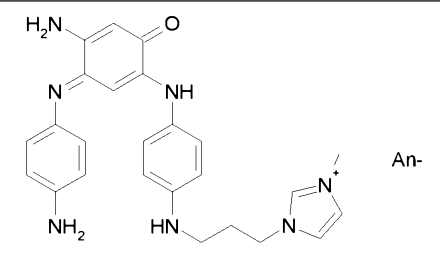
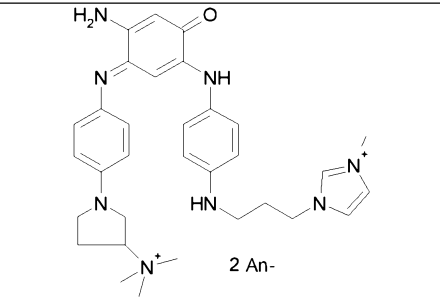
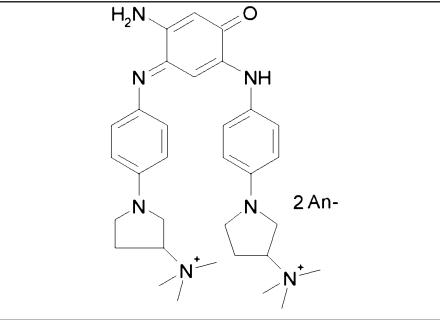
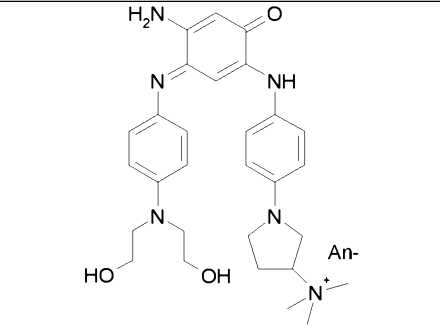
- un radical ammonium -N⁺RR'R'' avec R, R' et R'' identiques ou différents, représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs

groupes hydroxy tel que méthyle, éthyle, propyle, ou 2-hydroxyéthyle, et plus préférentiellement le radical $-N^+RR'R''$ désigne un radical triméthylammonium ,et/ou

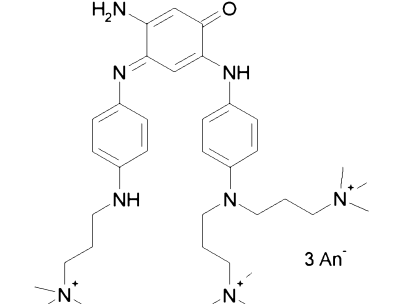
- 5
- un hétérocycle cationique, comprenant de 5 à 10 chaînons, aromatique ou non aromatique, éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux (hydroxy)(C₁-C₄)alkyles.

- 10
11. Composé de formule (I) ou (II) selon une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les composés **(1)** à **(13)** et **(1')** à **(13')** ainsi que leurs isomères géométriques ou optiques, leurs tautomères, leurs sels d'addition avec un acide ou une base, organique ou minéral, et/ou leurs solvates tels que les hydrates :

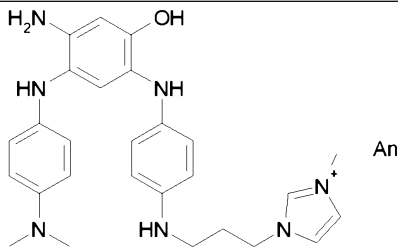
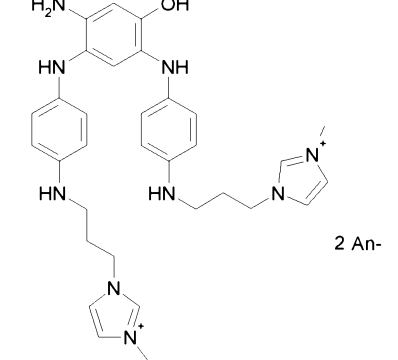
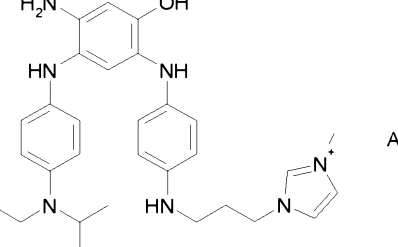
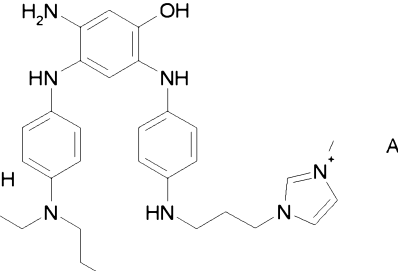
	(1) Sel de 3-[3-(4-{4-amino-3-[4-diméthylamino-phénylimino]-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(2) Sel de 1-(3-{[4-(2-amino-5-[4-{[3-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)propyl]amino}phényl)amino]-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]amino}phényl]amino}propyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium
	(3) Sel de 3-[3-(4-{4-Amino-3-[4-(éthyl-isopropyl-amino)-phénylimino]-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

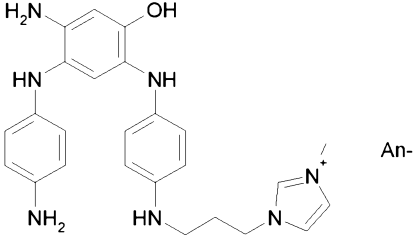
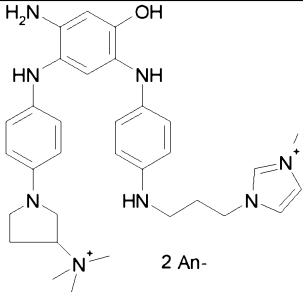
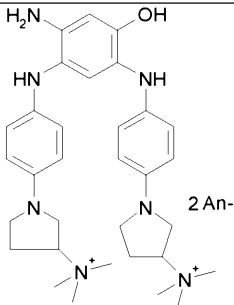
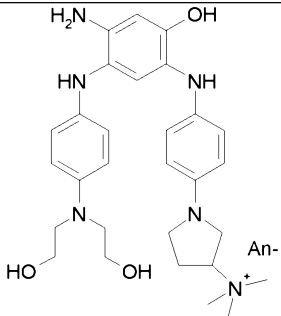
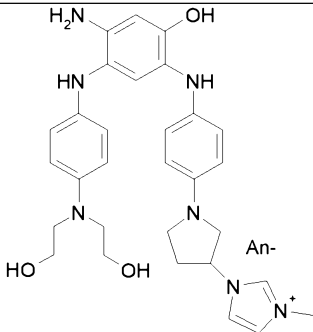
	(4) Sel de 3-{3-[4-(4-Amino-3-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylimino}-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phénylamino]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(5) Sel de 3-[3-(4-{4-Amino-3-[4-amino-phénylimino]-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phénylamino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(6) Sel de 1-{3-[(4-{4-amino-6-oxo-3-({4-[3-(triméthylammonio)pyrrolidin-1-yl]phényl}imino)cyclohexa-1,4-dien-1-yl]amino}phényl)amino]propyl}-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium
	(7) Sel de 1-(4-[(2-amino-4-oxo-5-({4-[3-(triméthylammonio)pyrrolidin-1-yl]phényl}amino)cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]amino}phényl)-N,N,N-triméthylpyrrolidin-3-aminium
	(8) Sel de {1-[4-(4-Amino-3-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylimino}-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-triméthylammonium

	(9) Sel de 3-{1-[4-(4-Amino-3-{(4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylimino)-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(10) Sel de 1-[1-(4-{[2-amino-5-({4-[3-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)pyrrolidin-1-yl]phényl}amino)-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]amino}phényl)pyrrolidin-3-yl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium
	(11) Sel de {3-[4-(4-Amino-3-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylimino)-6-oxo-cyclohexa-1,4-dienylamino)-phénylamino]-propyl}-triméthyl-ammonium
	(12) Sel de 3-{[4-({2-amino-4-oxo-5-[(4-{[3-(triméthylammonio)propyl]amino}phényl)amino]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}amino)phényl]amino}-N,N,N-triméthylpropan-1-aminium

	(13) Sel de 3,3'-[4-({(4-amino-6-oxo-3-[(4-[(3-(triméthylammonio)propyl]amino}phényl)imino]cyclohexa-1,4-dien-1-yl)amino}phényl)imino}bis(N,N,N-triméthylpropan-1-aminium)]
---	--

avec An⁻ tel que défini dans la revendication 1.

	(1') Sel de 3-(3-{4-[4-amino-5-(4-diméthylamino-phénylamino)-2-hydroxy-phénylamino]-phénylamino}-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(2') Sel de 3-(3-{4-[2-hydroxy-4-amino-5-[4-(3-(1-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-propylamino)-phénylamino]-phénylamino]-phénylamino}-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(3') Sel de 3-[3-(4-{4-amino-5-[4-(éthyl-isopropyl-amino)-phénylamino]-2-hydroxy-phénylamino}-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(4') Sel de 3-{3-[4-(4-amino-5-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phénylamino]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

	(5') Sel de 3-(3-{4-[4-amino-5-(4-amino-phénylamino)-2-hydroxy-phénylamino]-phénylamino}-propyl)-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(6') Sel de {1-[4-(2-amino-5-{4-[3-(1-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-propylamino]-phénylamino}-4-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-triméthyl-ammonium
	(7') Sel de {1-[4-(4-amino-5-{4-[pyrrolidin-3-yl-triméthyl-ammonium]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-triméthyl-ammonium
	(8') Sel de {1-[4-(4-amino-5-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-triméthyl-ammonium
	(9') Sel de 3-{1-[4-(4-amino-5-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

	(10') Sel de 3-{1-[4-(4-amino-5-{4-[pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phényl]-pyrrolidin-3-yl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium
	(11') Sel de {3-[4-(4-amino-5-{4-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phénylamino]-propyl}-triméthyl-ammonium
	(12') Sel de {3-[4-(4-amino-5-{4-[3-(triméthyl-ammonium)-propyl-amino]-phénylamino}-2-hydroxy-phénylamino)-phénylamino]-propyl}-triméthyl-ammonium
	(13') Sel de {3-[4-(2-amino-5-{4-[bis-(3-(triméthyl-ammonium)-propyl)-amino]-phénylamino}-4-hydroxy-phénylamino)-phénylamino]-propyl}-triméthyl-ammonium

avec An⁻ tel que défini dans la revendication 1.

12. Composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de formule (I) et/ou (II) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, de préférence les composés de formule (I) et de formule (II) sont choisis parmi les composés (1) à (13) et les composés (1') à (13'), tels que décrits dans la revendication 11, préférentiellement les composés sont choisis parmi les composés (1) à (4) et (1') à (4').

13. Composition, selon la revendication précédente caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas d'agent oxydant chimique.

5 **14.** Composition, selon la revendication 12, comprenant un ou plusieurs composés de formule (I) et/ou (II), préférentiellement un ou plusieurs composés de formule (II), caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques, en particulier choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les
10 enzymes oxydases (avec leurs cofacteurs éventuels) parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases, de préférence, l'agent oxydant chimique est du peroxyde d'hydrogène.

15 **15.** Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en une ou plusieurs étapes, comprenant les étapes suivantes :

- soit l'application sur lesdites fibres kératiniques, d'une composition telle que définie dans les revendications 12, 13 ou 14 ;
- 20 - soit l'application séquentielle sur lesdites fibres kératiniques, dans une première étape a) d'une composition selon la revendication 12, qui comprend notamment un ou plusieurs composés de formule (I) ou (II) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, puis dans une deuxième étape b) d'une composition oxydante, qui comprend un ou plusieurs agents oxydants chimiques
25 tels que décrits dans la revendication 14 ;

étant entendu qu'entre l'étape a) et l'étape b), lesdites fibres peuvent être rincées, et/ou lavées puis éventuellement séchées.

30 **16.** Procédé, selon la revendication 15, de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en une ou plusieurs étapes, dans lequel on applique sur lesdites fibres, une composition qui comprend un ou plusieurs composés de formule (I) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, puis éventuellement on rince, et/ou on lave les fibres et on sèche ou on laisse sécher lesdites fibres.

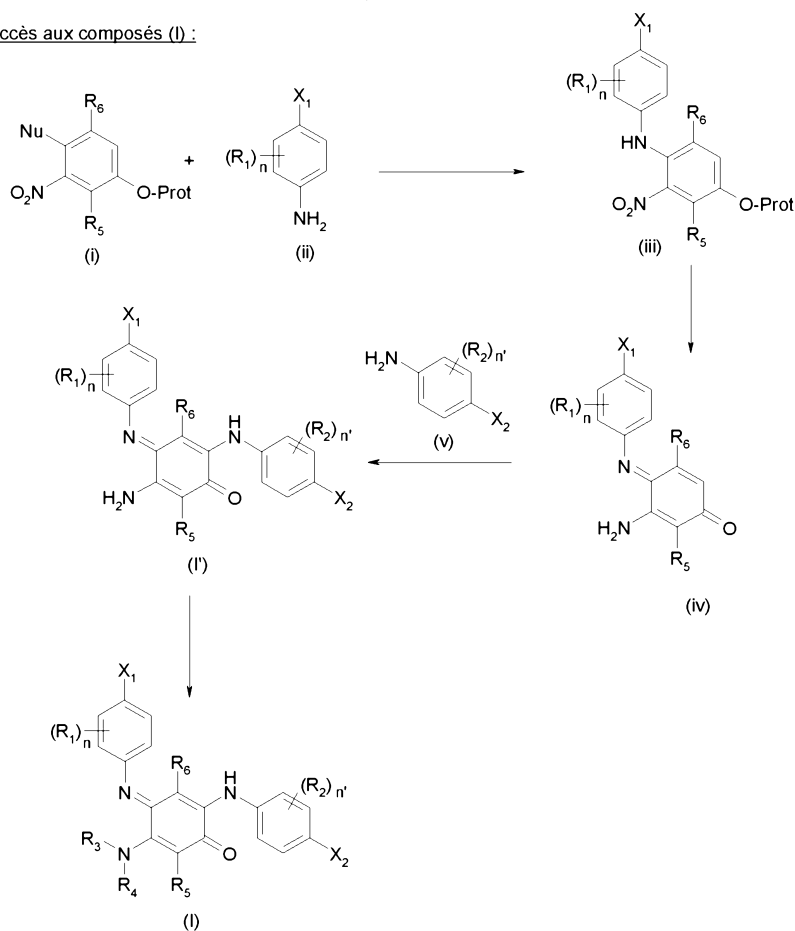
35

17. Procédé, selon la revendication 15, dans lequel on applique sur lesdites fibres, une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de formule (II) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, puis éventuellement on rince, et/ou on lave les fibres et on sèche ou on laisse sécher lesdites fibres.

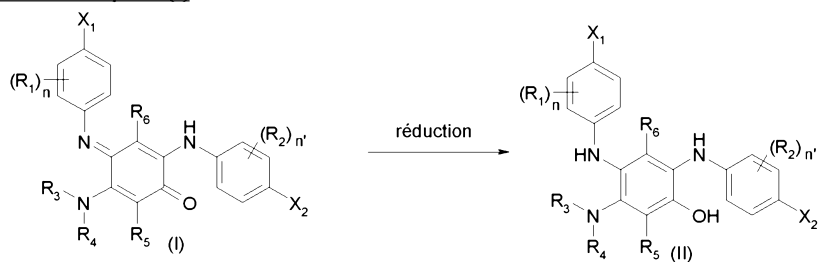
5

18. Procédé de préparation de composés de formules (I) et (II) tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 11, selon le schéma suivant :

accès aux composés (I) :



accès aux composés (II) :



qui consiste pour les composés (I) :

- 5 a) dans un premier temps, à faire réagir un équivalent molaire de composé nitrobenzène **(i)** comprenant en position 2 un groupe nucléofuge Nu et en position 5 un groupement hydroxy protégé par un groupe Prot, avec un équivalent molaire de composé aniline **(ii)** ; Nu, représentant un groupe nucléofuge, tel qu'un atome d'halogène comme un atome de chlore, un groupement méthylate, tosylate, mésylate ou sulfonate, et Prot, représentant un groupe protecteur d'une fonction hydroxy, tel qu'un groupe benzyl, tétrahydropyrane, ou trialkylsilyl. De préférence, cette réaction est réalisée i) dans un solvant protique polaire tel que dans l'eau ou un mélange eau /alcool en C₁-C₁₀ comme l'éthanol ou dans un solvant polaire aprotique tel que dans la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, l'acétone, l'acétonitrile, la pyridine, la N,N-diméthylformamide, ii) et/ou en présence d'un ou plusieurs agents alcalinisants minéraux ou organiques, tels que définis ci-après, en particulier choisi parmi la diisopropyléthylamine, la triéthylamine, la soude, la potasse, un carbonate minéral tel que le carbonate de potassium, ou un acétate, iii) et/ou à une température comprise entre 0 °C et 75 °C, de préférence à 75 °C ; puis
- 10 b) dans un deuxième temps, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 24 heures si la réaction est réalisée à température ambiante ; puis
- 20 c) le produit de réaction **(iii)** est éventuellement purifié par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie ;
- d) dans un troisième temps, d'effectuer une réaction de réduction, et en même temps une réaction de déprotection de la fonction hydroxy selon une méthode classique de la littérature, sur le composé **(iii)**, de préférence, la réduction du composé **(iii)** pourra être réalisée en présence d'hydrazine, de formiate d'ammonium, ou sous atmosphère d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur d'hydrogénation notamment à base d'un métal, par exemple le palladium, le nickel ou le rhodium, préférentiellement la réduction est réalisée avec du palladium sur charbon (Pd/C) sous atmosphère d'hydrogène ;
- 25 préférentiellement, cette réaction est réalisée dans un solvant tel que les esters, comme en particulier les acétates de (C₁-C₆)alkyle en particulier l'acétate d'éthyle, les (C₁-C₆)-alcanols (c'est-à-dire un composé de formule R-OH avec R = (C₁-C₆)-alkyle) tels que l'éthanol ou le méthanol, et leurs mélanges, encore mieux le solvant est l'éthanol, le méthanol ou un mélange des deux ; pour
- 30 conduire au composé **(iv)** ; avantageusement, la réduction est réalisée à une température entre 20 et 25°C en présence d'une quantité catalytique du catalyseur d'hydrogénation, encore mieux à base de palladium tel que Pd/C, et
- 35

sous une pression d'hydrogène supérieure ou égale à 1 bar, notamment comprise entre 1 et 5 bars ; la quantité de catalyseur est avantageusement inférieure à 10 % molaire par rapport à la quantité en moles du composé de formule (iii) à hydrogéner ; puis,

- 5 e) dans un quatrième temps, faire réagir le composé (iv) avec un équivalent molaire de composé aniline (v) pour conduire au composé (I'). Le composé (I') étant un composé de formule (I) particulier selon l'invention, où R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène. De préférence, cette réaction est réalisée i) dans un solvant protique polaire tel que dans l'eau ou un mélange eau /alcool en C_1 - C_{10} comme l'éthanol, ou dans un solvant polaire aprotique tel que dans la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, l'acétone, l'acétonitrile, la pyridine, la N,N-diméthylformamide, ii)
- 10 et/ou en présence d'un ou plusieurs agents alcalinisants minéraux ou organiques, tels que définis ci-après, en particulier choisi parmi la diisopropyléthylamine, la triéthylamine, la soude, la potasse, un carbonate minéral tel que le carbonate de potassium, ou un acétate, iii) et/ou à une température comprise entre la température ambiante, i.e. 25 °C, et la température de reflux du solvant, de préférence à température ambiante ; puis
- 15 f) dans un cinquième temps, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 24 heures ; puis
- 20 g) le produit de réaction (I') est éventuellement purifié par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie ;
- h) selon une autre variante, le composé (iv) n'est pas purifié, et réagit avec un équivalent molaire de composé aniline (v) dans les mêmes conditions que les
- 25 étapes e) et f) pour conduire au produit (I') éventuellement purifié par une technique classique telle que la recristallisation, filtration, ou chromatographie ;
- i) le composé (I') pouvant être N-substitué avec des réactifs halogénés R_3 -Hal et R_4 -Hal avec Hal représentant un atome d'halogène de préférence Cl, ou I , de préférence en chauffant à reflux de solvant et en présence d'agent alcalin, en
- 30 particulier dans un solvant polaire aprotique tel que le THF, pour conduire au composé (I) selon l'invention après filtration, élimination du précipité et éventuellement purification par chromatographie ou recristallisation ;

étant entendu que dans les formules (i), (ii), (iii), (iv), (v), (I) et (II), les radicaux X_1 , X_2 , R_1 à R_{11} , n et n' sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

19. Utilisation d'un ou plusieurs composés de formule (I) et/ou (II) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, éventuellement en présence d'un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que définis dans la revendication 14, pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

20. Dispositif à un ou plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment contenant un ou plusieurs composés de formule (I) et/ou (II) tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 11, et un deuxième compartiment comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que définis dans la revendication 14.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 3 006 180 A1 (OREAL [FR])
5 décembre 2014 (2014-12-05)

FR 2 983 856 A1 (OREAL [FR])
14 juin 2013 (2013-06-14)

FR 2 946 647 A1 (OREAL [FR])
17 décembre 2010 (2010-12-17)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT