(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 045 603***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **15 62981**

(51) Int Cl[8] : ***C 07 C 217/44*** *(2017.01), A 61 K 8/41, A 61 Q 5/10*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 21.12.15.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 23.06.17 Bulletin 17/25.

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

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

( ) **Demande(s) d'extension :**

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

(72) **Inventeur(s) :** FADLI AZIZ.

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

(74) **Mandataire(s) :** CASALONGA & ASSOCIES.

(54) NOUVEAUX DERIVES DE PARA-PHENYLENEDIAMINE, COMPOSITION COMPRENANT AU MOINS UN DE CES DERIVES, PROCEDE DE MISE EN OEUVRE ET UTILISATION.

(57) La présente invention porte sur de nouveaux dérivés de paraphénylènediamine particuliers, ainsi que sur leur procédé de préparation.

La présente invention concerne en outre l'utilisation de ces dérivés pour la coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux.

La présente invention a également pour objet une composition comprenant de tels dérivés de para-phénylèdiamine, ainsi qu'un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition.

FR 3 045 603 - A1

Nouveaux dérivés de para-phénylènediamine, composition comprenant au moins un de ces dérivés, procédé de mise en œuvre et utilisation

La présente invention porte sur de nouveaux dérivés de para-phénylènediamine particuliers, ainsi que sur leur procédé de préparation.

La présente invention concerne en outre l'utilisation de ces dérivés pour la coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux.

La présente invention a également pour objet une composition comprenant de tels dérivés de para-phénylèdiamine, ainsi qu'un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition.

Depuis longtemps, de nombreuses personnes cherchent à modifier la couleur de leurs cheveux, et en particulier à masquer leurs cheveux blancs.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux pour obtenir des colorations dites permanentes avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement des bases d'oxydation tels que des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols ou des composés hétérocycliques tels que des pyrazoles, des pyrazolinones ou des pyrazolo-pyridines. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

Il est également possible de faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou

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

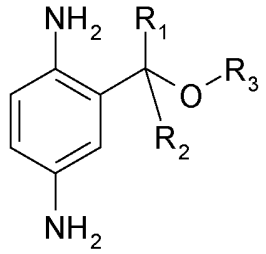
Cependant, la mise en œuvre de ces compositions tinctoriales peut présenter un certain nombre d'inconvénients.

En effet, après application sur les fibres kératiniques, la puissance tinctoriale obtenue peut ne pas être entièrement satisfaisante, voire faible, et conduire à une gamme restreinte de couleurs.

Les colorations peuvent également ne pas être suffisamment tenaces face à des agents extérieurs tels que la lumière, les shampoings, la transpiration et être aussi trop sélectives, c'est-à-dire que l'écart de coloration est trop important le long d'une même fibre kératinique qui est différemment sensibilisée entre sa pointe et sa racine.

Ainsi, il existe un réel besoin de mettre à disposition de nouveaux colorants d'oxydation capables de conduire à une large gamme de colorations présentant une faible sélectivité et une bonne ténacité.

Ces buts sont atteints par la présente invention qui a notamment pour objet un composé para-phénylènediamine de formule (I) suivante, ses sels d'addition, ses isomères optiques, ses isomères géométriques, ses tautomères, ses solvates et leurs mélanges



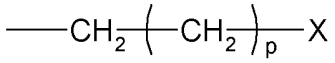
(I)

dans laquelle,

- R_1 et R_2, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre :

- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle en C_1 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,
- un radical alkyle en C_1 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; et

- R_3 représente :
  - un radical alkyle en C_2 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements non adjacents choisis parmi O, N(R), S, C(O), C(O)N(R) avec R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié,
  - un radical alkyle en C_2 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements non adjacents choisis parmi O, N(R), S, C(O), C(O)N(R) avec R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié,
  - un radical cycloalkyle, saturé ou insaturé, en C_3 à C_7, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les hydroxyalkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, et les alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés,
  - un radical de formule (II)



(II)

dans lequel,

p représente un entier allant de 0 à 2, et

X représente :

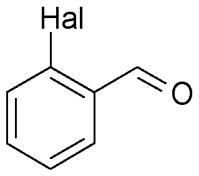
- un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques ou différents :
  (i) représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ;

(ii) formant avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, contenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes, adjacents ou non adjacents, choisis parmi O, N, S, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux hydroxy, les radicaux alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les radicaux NH_2 et les radicaux alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés ; ou

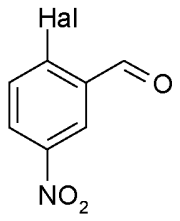
- un hétérocycle, saturé ou insaturé, de 5 à 8 chaînons, différent de l'hétérocycle (ii), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les hydroxyalkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, et les alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, renfermant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements, adjacents ou non adjacents, tels que O, N(R), S, C(O), N(R)C(O) avec R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

La présente invention a en outre pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I) comprenant les étapes successives suivantes :

(a) une étape de nitration du 2-halogénobenzènecarboxaldéhyde de formule (A) pour obtenir le 5-nitro-2-halogénobenzène-carboxaldéhyde de formule (B)



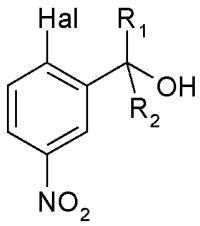
(A)



(B)

dans lesquelles, Hal représente un atome d'halogène ;

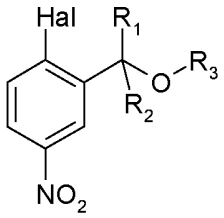
(b) une étape de réduction du composé de formule (B) pour obtenir le 4-halogéno-3-hydroxyméthyl-nitrobenzène disubstitué de formule (C)



(C)

dans laquelle, Hal représente un atome d'halogène, et R_1 et R_2 sont tels que définis précédemment ;

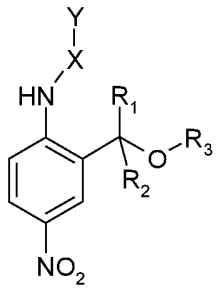
(c) une étape d'alkylation du composé de formule (C) pour obtenir un dérivé alkylé de formule (D)



(D)

dans laquelle, Hal représente un atome d'halogène ; R_1 et R_2 sont tels que définis précédemment ; et R_3 est tel que défini précédemment ;

(d) une étape de N-substitution de l'atome d'halogène du composé de formule (D) pour obtenir le composé de formule (E)



(E)

dans laquelle, Hal, R_1, R_2 et R_3 sont tels que définis précédemment, X représente un radical alkyle en C_1 à C_4, et Y représente un radical aryle ; et

(e) une étape de réduction du composé de formule (E) pour obtenir le composé de formule (I).

Les composés para-phénylènediamine de formule (I) selon l'invention permettent notamment de conduire à des colorations chromatiques, puissantes, intenses et peu sélectives, c'est-à-dire à des colorations qui sont homogènes le long de la fibre. Ils permettent aussi d'atteindre différentes nuances dans une très large palette de couleurs.

Ces composés de formule (I) permettent également de conduire à des colorations qui sont très résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques tels que les intempéries, la lumière, les lavages et la transpiration.

La présente invention a donc également pour objet l'utilisation d'un ou plusieurs composés para-phénylènediamine de formule (I), telle que décrite précédemment, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, et/ou leurs solvates, pour la coloration des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

La présente invention porte en outre sur une composition comprenant un ou plusieurs composés para-phénylènediamine de formule (I), telle que décrite précédemment, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, et/ou leurs solvates.

En particulier, la composition selon l'invention permet la coloration des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Cette composition permet notamment de bien couvrir les fibres kératiniques dépigmentées, tels que les cheveux blancs.

Les couleurs obtenues par cette composition présentent de bonnes propriétés notamment en termes de chromaticité, de puissance, d'intensité et de sélectivité. Ces couleurs sont également très résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques.

La présente invention concerne enfin un procédé de coloration des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur lesdites fibres une composition comprenant un ou plusieurs composés para-phénylènediamine de formule (I), tels que décrits précédemment, et un ou plusieurs agents oxydants.

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

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

Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

Composés para-phénylènediamine de formule (I)

Par « hétéroatomes ou groupements non adjacents », on entend, selon la présente invention, des hétéroatomes et/ou des groupements qui ne sont pas adjacents entre eux, c'est-à-dire des hétéroatomes et/ou des groupements séparés par au moins un atome de carbone.

De manière équivalente, des hétéroatomes et/ou des groupements adjacents selon la présente invention représentent des hétéroatomes et/ou des groupements qui sont directement reliés entre eux.

Par « alkyle », on entend, selon la présente invention, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence saturée.

Par « alcoxy », on entend, selon la présente invention, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, interrompue par un atome d'oxygène.

Par « cycloalkyle », on entend, selon la présente invention, un mono- ou bicycle hydrocarboné comprenant de 3 à 10 chaînons, saturé ou insaturé, non aromatique, de préférence monocycle comprenant de 3 à 7 chaînons, et plus préférentiellement saturé.

Par « hétérocycle », on entend, selon la présente invention, un mono- ou bicycle, comprenant de 3 à 10 chaînons, et de 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, S, et N, saturé ou insaturé, aromatique ou non aromatique. Ledit hétérocycle peut être un hétérocycloalkyle, saturé ou insaturé, de préférence saturé, et plus préférentiellement un monocycle comprenant de 1 à 3 hétéroatomes, tels qu'un pyrrolidinyl, un piperidinyl, un pipérazinyl, ou un morpholinyl. Ledit hétérocycle peut également représenter un groupe hétéroaryle, correspondant à un hétérocycle aromatique, mono- ou bicyclique, comprenant de 5 à 10 chaînons, de préférence monocyclique de 5 à 6 chaînons, tel qu'un (benzo)imidazolyle, ou un (benzo)pyridyle, et plus préférentiellement un imidazolyle ou un pyridyle.

De préférence, dans la formule (I) des composés para-phénylènediamine selon la présente invention, les radicaux R_1 et R_2 sont identiques, et représentent :

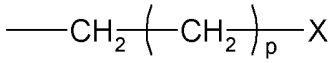
- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

- un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy.

Plus préférentiellement, R_1 et R_2 sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène.

Dans la formule (I) des composés para-phénylènediamine selon la présente invention, R_3 représente avantageusement :

- un radical alkyle saturé en C_2 à C_6, linéaire ou ramifié,
- un radical alkyle saturé en C_2 à C_6, linéaire ou ramifié, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy,
- un radical cycloalkyle, saturé ou insaturé, en C_3 à C_7, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linaires ou ramifiés,
- un radical de formule (II)



(II)

dans lequel,

p représente un entier allant de 0 à 2, et

X représente :

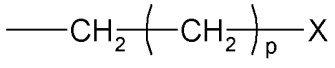
- un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques ou différents :
  (i) représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ;
  (ii) formant avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, contenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes, adjacents ou non adjacents, choisis parmi O, N, S, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux hydroxy, les radicaux alkyle en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les radicaux

NH_2 et les radicaux alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés ; ou

- un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, différent de l'hétérocycle (ii), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les hydroxyalkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, et les alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, renfermant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements, adjacents ou non adjacents, tels que O, N(R), S, C(O), N(R)C(O) avec R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

Plus préférentiellement, R_3 représente :

- un radical alkyle saturé en C_2 à C_4, linéaire ou ramifié,
- un radical alkyle saturé en C_2 à C_4, linéaire ou ramifié, substitué par un radical hydroxy,
- un radical cycloalkyle saturé non substitué en C_3 à C_7,
- un radical de formule (II)



(II)

dans lequel,

p est égal à 1 ou 2, et

X représente :

- un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques :

(i) représentant chacun un radical alkyle saturé en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié,

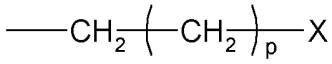
(ii) formant avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, contenant éventuellement en outre un hétéroatome, adjacent ou non adjacent à l'atome d'azote, choisi parmi O, N, S, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux

identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyles linéaires en C_1 à C_4 ; ou

- un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, différent de l'hétérocycle (ii).

R_3 représente plus avantageusement :

- un radical isopropyle, un radical ter-butyle,
- un radical cyclopropyle, un radical cyclobutyle, un radical cyclopentyle, un radical cyclohexyle,
- un radical de formule (II)



(II)

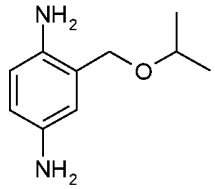
dans lequel,

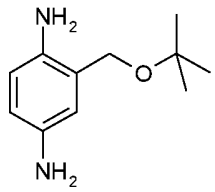
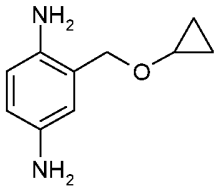
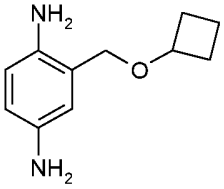
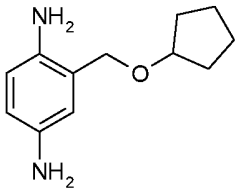
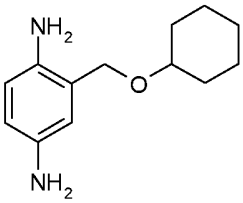
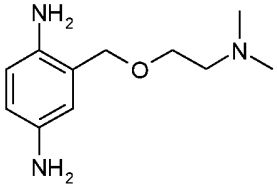
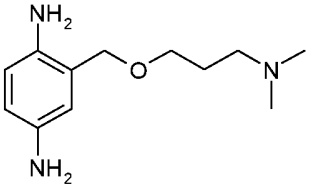
p représente un entier égal à 1 ou 2, et

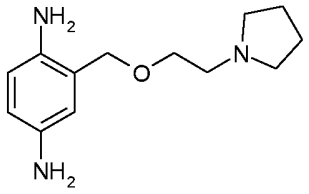
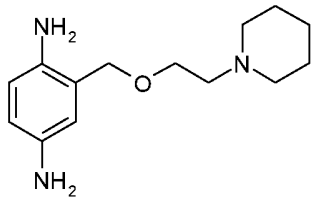
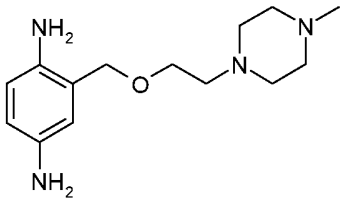
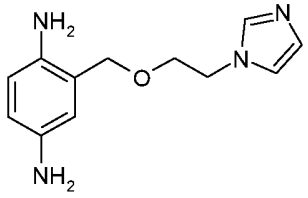
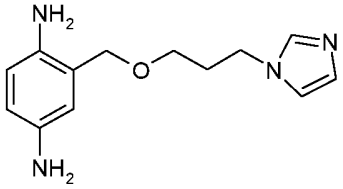
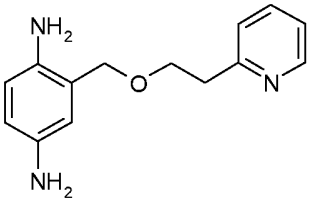
X représente :

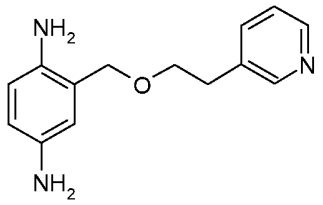
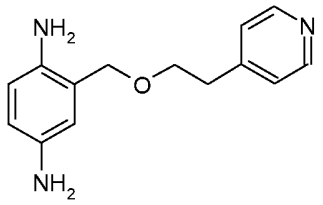
- un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques et représentant un méthyle,
- un radical pyrrolidine, un radical pipéridine, un radical pipérazine, un radical imidazole, un radical N-méthyl pipérazine ; ou
- un radical pyridinyle non substitué.

De préférence, le composé para-phénylènediamine de formule (I) est choisi parmi les composés suivants, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges :

 (1)	2-[(propan-2-yloxy)méthyl]benzène-1,4-diamine

 (2)	2-(tert-butoxyméthyl)benzène-1,4-diamine
 (3)	2-[(cyclopropyloxy)méthyl] benzène-1,4-diamine
 (4)	2-[(cyclobutyloxy)méthyl] benzène-1,4-diamine
 (5)	2-[(cyclopentyloxy)méthyl] benzène-1,4-diamine
 (6)	2-[(cyclohexyloxy)méthyl] benzène-1,4-diamine
 (7)	2-{[2-(diméthylamino)éthoxy] méthyl}benzène-1,4-diamine
 (8)	2-{[3-(diméthylamino)propoxy] méthyl}benzène-1,4-diamine

 (9)	2-{[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (10)	2-{[2-(pipéridin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (11)	2-{[2-(4-méthylpipérazin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (12)	2-{[2-(1H-imidazol-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (13)	2-{[3-(1H-imidazol-1-yl)propoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (14)	2-{[2-(pyridin-2-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine

 (15)	2-{[2-(pyridin-3-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (16)	2-{[2-(pyridin-4-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine

Selon un premier mode de réalisation avantageux de l'invention, R_3 représente un radical alkyle saturé en C_2 à C_4, linéaire ou ramifié, ou un radical alkyle saturé en C_2 à C_4, linéaire ou ramifié, substitué par un radical hydroxy. De préférence, R_3 représente un radical alkyle saturé en C_2 à C_4, linéaire ou ramifié.

Préférentiellement, selon ce premier mode de réalisation, R_1 et R_2 sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène, et R_3 représente un radical alkyle saturé en C_2 à C_4, linéaire ou ramifié.

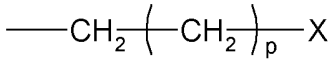
Selon ce premier mode de réalisation, le composé para-phénylènediamine de formule (I) est plus préférentiellement choisi parmi les composés (1) et (2), tels que décrits ci-dessus, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

Selon un deuxième mode de réalisation préféré de l'invention, R_3 représente un radical cycloalkyle, saturé ou insaturé, en C_3 à C_7, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linaires ou ramifiés. De préférence, R_3 représente un radical cycloalkyle saturé non substitué en C_3 à C_7.

Préférentiellement, selon ce deuxième mode de réalisation, R_1 et R_2 sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène, et R_3 représente un radical cycloalkyle non substitué, saturé, en C_3 à C_7.

Selon ce deuxième mode de réalisation, le composé para-phénylènediamine de formule (I) est plus préférentiellement choisi parmi les composés (3), (4), (5) et (6), tels que décrits ci-dessus, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

Selon un troisième mode de réalisation préféré de l'invention, R_3 représente un radical de formule (II)



(II)

dans lequel,

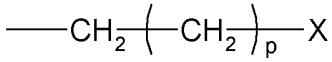
p représente un entier allant de 0 à 2, et

X représente un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques ou différents représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. De préférence, R_3 représente un radical de formule (II), dans lequel p est égal à 1 ou 2, et X représente un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques, et représentant chacun un radical alkyle saturé en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié.

Préférentiellement, selon ce troisième mode de réalisation, R_1 et R_2 sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène, et R_3 représente un radical de formule (II) dans lequel, p est égal à 1 ou 2, et X représente un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques, et représentant chacun un radical alkyle saturé en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié.

Selon ce troisième mode de réalisation, le composé para-phénylènediamine de formule (I) est plus préférentiellement choisi parmi les composés (7) et (8), tels que décrits ci-dessus, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

Selon un quatrième mode de réalisation avantageux de l'invention, R_3 représente un radical de formule (II)



(II)

dans lequel,

p représente un entier allant de 0 à 2, et

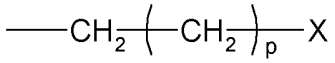
X représente un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques ou différents formant avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, contenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes, adjacents ou non adjacents, choisis parmi O, N, S, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux hydroxy, les radicaux alkyle en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les radicaux NH_2 et les radicaux alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés.

De préférence, R_3 représente un radical de formule (II) dans lequel, p est égal à 1 ou 2, et X représente un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b formant avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, contenant éventuellement en outre un hétéroatome, adjacent ou non adjacent à l'atome d'azote, choisi parmi O, N, S, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyles linéaires en C_1 à C_4.

Préférentiellement, selon ce quatrième mode de réalisation, R_1 et R_2 sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène, et R_3 représente un radical de formule (II) dans lequel, p est égal à 1 ou 2, et X représente un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b formant avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, contenant éventuellement en outre un hétéroatome, adjacent ou non adjacent à l'atome d'azote, choisi parmi O, N, S, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyles linéaires en C_1 à C_4.

Selon ce quatrième mode de réalisation, le composé para-phénylènediamine de formule (I) est plus préférentiellement choisi parmi les composés (9), (10), (11), (12) et (13), tels que décrits ci-dessus, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

Selon un cinquième mode de réalisation préféré de l'invention, R_3 représente un radical de formule (II)



(II)

dans lequel,

p représente un entier allant de 0 à 2, et

X représente un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, différent de l'hétérocycle (ii), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les hydroxyalkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, et les alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, renfermant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements, adjacents ou non adjacents, tels que O, NR, S, CO, N(R)CO avec R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

De préférence, R_3 représente un radical de formule (II) dans lequel, p est égal à 1 ou 2, et X représente un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, différent de l'hétérocycle (ii).

Préférentiellement, selon ce cinquième mode de réalisation, R_1 et R_2 sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène, et R_3 représente un radical de formule (II) dans lequel, p est égal à 1 ou 2, et X représente un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, différent de l'hétérocycle (ii).

Selon ce cinquième mode de réalisation, le composé para-phénylènediamine de formule (I) est plus préférentiellement choisi parmi les composés (14), (15) et (16), tels que décrits ci-dessus, ainsi

que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

Les sels d'addition du composé para-phénylènediamine de formule (I) selon la présente invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tel que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates, et les sels d'addition avec une base telle que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

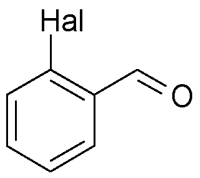
Par ailleurs, les solvates du composé de formule (I) représentent plus particulièrement les hydrates dudit composé et/ou l'association dudit composé avec un alcool linéaire ou ramifié en C_1 à C_4 tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.

De préférence, la présente invention concerne un composé para-phénylènediamine de formule (I), ses sels d'addition, ses isomères optiques, ses isomères géométriques, ses tautomères, ses solvates et leurs mélanges.

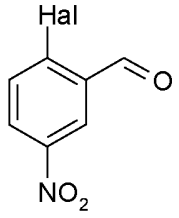
<u>Procédé de préparation des composés para-phénylènediamine de formule (I)</u>

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I) comprenant les étapes successives suivantes :

(a) une étape de nitration du 2-halogénobenzènecarboxaldéhyde de formule (A) pour obtenir le 5-nitro-2-halogénobenzène-carboxaldéhyde de formule (B)



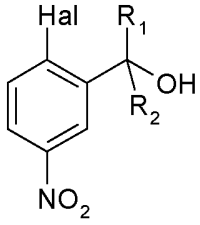
(A)



(B)

dans lesquelles, Hal représente un atome d'halogène ;

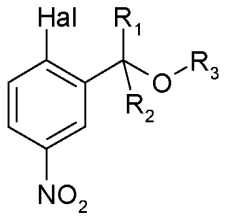
(b) une étape de réduction du composé de formule (B) pour obtenir le 4-halogéno-3-hydroxyméthyl-nitrobenzène disubstitué de formule (C)



(C)

dans laquelle, Hal représente un atome d'halogène, et R_1 et R_2 sont tels que définis précédemment ;

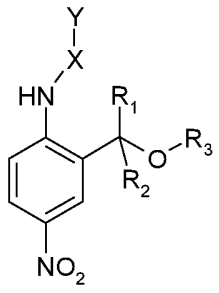
(c) une étape d'alkylation du composé de formule (C) pour obtenir un dérivé alkylé de formule (D)



(D)

dans laquelle, Hal représente un atome d'halogène ; R_1 et R_2 sont tels que définis précédemment ; et R_3 est tel que défini précédemment ;

(d) une étape de N-substitution de l'atome d'halogène du composé de formule (D) pour obtenir le composé de formule (E)



(E)

dans laquelle, Hal, R_1, R_2 et R_3 sont tels que définis précédemment, X représente un radical alkyle en C_1 à C_4, et Y représente un radical aryle ; et

(e) une étape de réduction du composé de formule (E) pour obtenir le composé de formule (I).

De préférence, Hal représente un atome de chlore.

L'étape de nitration (a) du composé de formule (A) peut avantageusement être réalisée à l'aide d'acide nitrique dans de l'acide sulfurique à une température inférieure ou égale à 0°C.

L'étape de réduction (b) du composé de formule (B) peut notamment mettre en œuvre des hydrures, et plus préférentiellement des tétrahydruroborates.

Dans l'étape d'alkylation (c), le composé de formule (C) est de préférence alkylé par un halogénure d'alkyle de formule R_3-Hal, dans lequel R_3 et Hal sont tels que définis précédemment.

L'atome d'halogène du composé de formule (D) est avantageusement substitué par un composé de formule Y-X-NH_2, avec Y et X tels que définis précédemment. Plus préférentiellement, Y représente un phényle et X représente un méthyle. Mieux encore, le composé de formule Y-X-NH_2 est la benzylamine.

L'étape de réduction (e) du composé de formule (E) est de préférence une réduction catalytique, telle qu'une réduction sur palladium ou une réduction sur graphite.

Les composés para-phénylènediamine de formule (I) selon la présente invention peuvent notamment être obtenus à partir d'un

premier mode opératoire préféré, décrit dans le schéma réactionnel 1 ci-dessous.

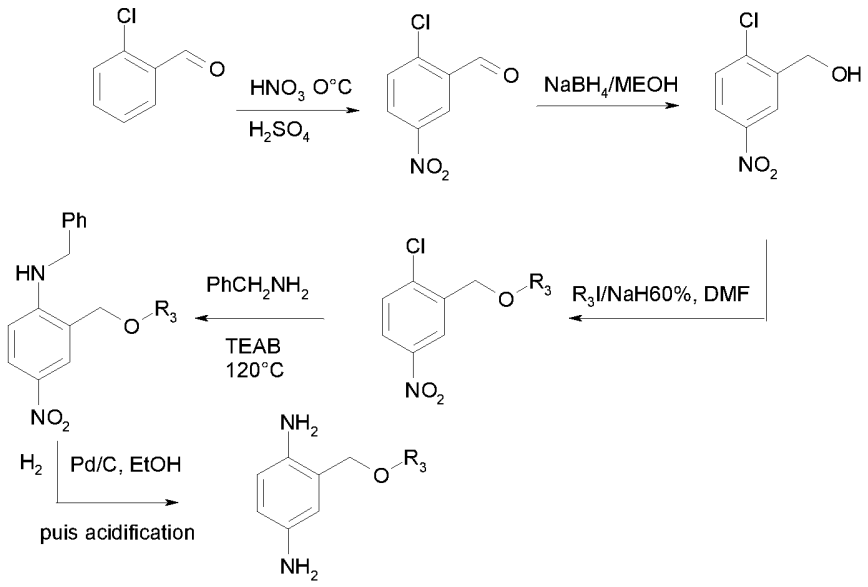


Schéma réactionnel 1

Selon le mode opératoire décrit dans le schéma réactionnel 1, le 2-chloro-benzènecarboxaldéhyde est mis à réagir avec de l'acide nitrique dans de l'acide sulfurique afin d'obtenir le 2-chloro-5-nitro-benzènecarboxaldéhyde.

Le 2-chloro-5-nitro-benzènecarboxaldéhyde ainsi obtenu est alors réduit à l'aide de tétrahydruroborate de sodium pour obtenir le 4-chloro-3-hydroxyméthyl-nitrobenzène.

Le 4-chloro-3-hydroxyméthyl-nitrobenzène est ensuite mis à réagir dans du diméthylformamide avec un halogénure d'alkyle en présence d'hydrure de sodium pour obtenir le 4-chloro-3-alcoxyméthyl-nitrobenzène.

Le 4-(N-benzyl)-3-alcoxyméthyl-nitrobenzène est obtenu par réaction du 4-chloro-3-alcoxyméthyl-nitrobenzène avec la benzylamine en présence de bromure de tétraéthylammonium (TEAB).

Le 2-alcoxyméthyl-1,4-phénylènediamine, appartenant à la famille des composés de formule (I) est obtenu par hydrogénation catalytique du 4-chloro-3-alcoxyméthyl-nitrobenzène, obtenu à l'étape précédente, en présence de Pd/C dans l'éthanol.

Les composés para-phénylènediamine de formule (I) peuvent avantageusement être synthétisés à partir d'un deuxième mode opératoire préféré, décrit dans le schéma réactionnel 2 ci-dessous.

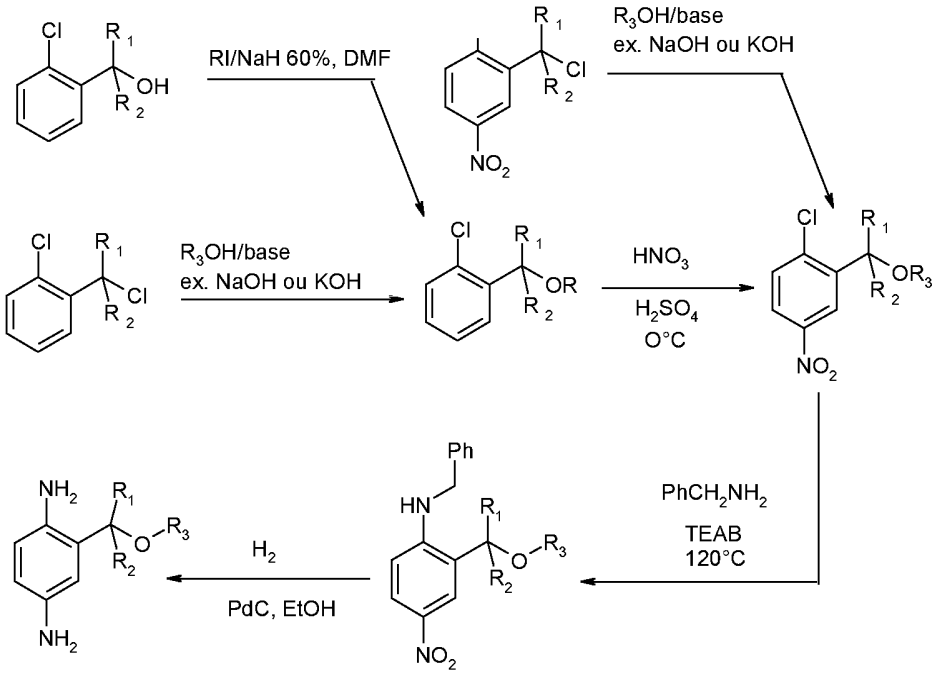


Schéma réactionnel 2

Selon le mode opératoire décrit dans le schéma réactionnel 2, le composé para-phénylènediamine de formule (I) peut être synthétisé à partir 2-chlorométhyl-chlorobenzène (2a), du 2-hydroxyméthyl-chlorobenzène (2b) ou du 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène (2c).

Selon le mode opératoire (2a), le 2-chlorométhyl-chlorobenzène est mis à réagir ave un alcool en présence d'une base afin d'obtenir le 2-alcoxyméthyl-chlorobenzène.

Selon le mode opératoire (2b), le 2-alcoxyméthyl-chlorobenzène est obtenu par réaction du 2-hydroxyméthyl-chlorobenzène dans du diméthylformamide avec un halogénure d'alkyle en présence d'hydrure de sodium.

Le 2-alcoxyméthyl-chlorobenzène, obtenu selon l'un des modes opératoires (2a) ou (2b), est ensuite mis à réagir avec de l'acide nitrique dans de l'acide sulfurique afin d'obtenir le 4-chloro-3-alcoxyméthyl-nitrobenzène.

Selon le mode opératoire (2c), 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène est mis à réagir ave un alcool en présence d'une base afin d'obtenir le 4-chloro-3-alcoxyméthyl-nitrobenzène.

Le 4-(N-benzyl)-3-alcoxyméthyl-nitrobenzène est obtenu par réaction du 4-chloro-3-alcoxyméthyl-nitrobenzène, obtenu selon l'un quelconque des modes opératoires (2a), (2b) et (2c), avec la benzylamine en présence de bromure de tétraéthylammonium.

Le 2-alcoxyméthyl-1,4-phénylènediamine, appartenant à la famille des composés de formule (I) est obtenu par hydrogénation catalytique du 4-chloro-3-alcoxyméthyl-nitrobenzène, obtenu à l'étape précédente, en présence de Pd/C dans l'éthanol.

Utilisation des composés para-phénylènediamine de formule (I)

La présente invention concerne en outre l'utilisation d'un ou plusieurs composés para-phénylènediamine de formule (I), telle que définie précédemment, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, et/ou leurs solvates, pour la coloration des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Composition

La présente invention a également pour objet une composition comprenant un ou plusieurs composés para-phénylènediamine de formule (I), telle que définie précédemment, ainsi que leurs sels

d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, et/ou leurs solvates.

Plus particulièrement, la composition selon l'invention est une composition pour la coloration des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines.

La teneur du ou des composés para-phénylènediamine de formule (I), présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,0001 à 5% en poids, et plus préférentiellement de 0,005 à1,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Agents oxydants chimiques

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

Par « agent oxydant chimique », on entend un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

Plus particulièrement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et leurs mélanges.

De préférence, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation préféré le ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène sont choisis parmi le peroxyde d'urée ; les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène, choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/H_2O_2 ; les oxydases ; les perborates ; et les percarbonates.

De préférence, l'agent oxydant chimique est du peroxyde d'hydrogène, et plus préférentiellement du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse (eau oxygénée).

Le ou les agents oxydants chimiques sont avantageusement introduits sous la forme d'une solution aqueuse dont la teneur en agents oxydants chimiques est de préférence égale à 20 volumes ou 6% en poids, par rapport au poids totale de la solution aqueuse.

Lorsque le ou les agents alcalins sont sous forme d'une solution, ladite solution aqueuse est introduite dans la composition selon l'invention selon un ratio compris entre 1:1,5 et 1:1.

Bases d'oxydation additionnelles

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre une plusieurs bases d'oxydation additionnelles, différentes des composés para-phénylènediamine de formule (I).

De préférence, les bases d'oxydation additionnelles, présentes dans la composition selon l'invention sont choisies parmi les para-phénylènediamines, différentes des composés para-phénylènediamine de formule (I), les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.

Parmi les para-phénylènediamines, différentes des composés para-phénylènediamine de formule (I), on peut citer à titre d'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(ß-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-hydroxyéthyloxy-para-phénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy-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, leurs sels d'addition et leurs solvates.

Parmi les bis(phényl)alkylènediamines, on peut citer à titre d'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, leurs sels d'addition et leurs solvates.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer 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, leurs sels d'addition et leurs solvates.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-aminophénol, le 2-amino-5-méthylphénol, le 2-amino-6-méthylphénol et le 5-acétamido-2-aminophénol, leurs sels d'addition et leurs solvates.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

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

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88 169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR A 2750048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs sels d'addition et leurs solvates.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les bases diaminopyrazoles, notamment les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO

94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1–(β–hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl-3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl-1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino-4–(β–hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, le 4-5-diamino1–(β–méthoxyéthyl)pyrazole, leurs sels d'addition et leurs solvates.

Les sels d'addition des bases d'oxydation additionnelles, différentes de composés para-phénylènediamine de formule (I), présentes dans la composition selon l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tel que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates, et les sels d'addition avec une base telle que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

Par ailleurs, les solvates des bases d'oxydation additionnelles, différentes de composés para-phénylènediamine de formule (I), représentent plus particulièrement les hydrates desdites bases et/ou l'association desdites bases avec un alcool linéaire ou ramifié en C_1 à

C_4 tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.

La teneur de la ou des bases d'oxydation additionnelles, différentes de composés para-phénylènediamine de formule (I), lorsqu'elles sont présentes dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,0001 à 3% en poids, et plus préférentiellement de 0,005 à 1,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Coupleurs

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs coupleurs.

Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.

Parmi les coupleurs utilisables dans la composition selon l'invention, on peut notamment citer le 6-hydroxy- benzomorpholine, le 1,3-dihydroxybenzène, le 2-méthyl 1,3-dihydroxybenzène, le 1-hydroxy-3-amino-benzène, le 2-méthyl-5-hydroxyéthylaminophénol, le 2,4-diaminophénoxyéthanol, le 4-amino-2-hydroxytoluène, le 2,4-dichloro-3-aminophenol, le 5-amino-4-chloro-o-cresol, le 5-amino-6-chloro-o-crésol, le 4-chloro-1,3-dihydroxy benzène, le 1–β–hydroxyéthyloxy-2,4-diamino-benzène, le 2-amino 4–(β–hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1–β–hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α–naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 1,5-dihydroxy naphtalène, le 2,7-naphtalènediol, le 1-acetoxy-2-methylnaphtalène, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, les 2,6-dihydroxy-3-4-dimethyl pyridine, le 3-amino-2-methylamino-6-methoxypyridine, le 1-N–(β–hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène

dioxybenzène, le 2,6-bis-(β-hydroxyéthylamino)toluène, le 3-methyl 1-phenyl 5-pyrazolone, leurs sels d'addition et leurs solvates.

Les sels d'addition des coupleurs présents dans la composition selon l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tel que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les méthansulfonates, les phosphates et les acétates, et les sels d'addition avec une base telle que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

Par ailleurs, les solvates des coupleurs représentent plus particulièrement les hydrates desdits coupleurs et/ou l'association desdits coupleurs avec un alcool linéaire ou ramifié en C_1 à C_4 tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.

La teneur du ou des coupleurs, lorsqu'ils sont présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,001 à 6% en poids, et plus préférentiellement de 0,005 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.

De préférence, le rapport pondéral entre la teneur total des bases d'oxydation et la teneur total des coupleurs, présents dans la composition selon l'invention, est égal à 1.

Le teneur totale des bases d'oxydation, présentes dans la composition selon l'invention, correspond à la somme de la teneur des composés para-phénylènediamine de formule (I) et à la teneur des bases d'oxydation additionnelles.

Tensioactifs

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs tensioactifs.

Le ou les tensioactifs utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les tensioactifs non-ioniques, cationiques, anioniques et amphotères ou zwittérioniques.

La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques.

Les tensioactifs non-ioniques utilisables sont décrits par exemple dans « Handbook of Surfactants » par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178.

A titre d'exemples de tensioactifs non-ioniques, on peut citer les tensioactifs non-ioniques suivants :

- les alkyl(C_8-C_{24})phénols oxyalkylénés ;
- les alcools en C_8 à C_{40}, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ou glycérolés, et comportant une ou deux chaînes grasses ;
- les amides d'acide gras en C_8 à C_{30}, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C_8 à C_{30}, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols ;
- les esters d'acides en C_8 à C_{30}, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol de préférence oxyéthylénés ;
- les esters d'acides gras et de saccharose,
- les alkyl(C_8-C_{30})(poly)glucosides, les alcényl(C_8-C_{30})(poly)glucosides, éventuellement oxyalkylénés (0 à 10 motifs oxyalkylénés) et comprenant de 1 à 15 motifs glucose, les esters d'alkyl (C_8-C_{30})(poly)glucosides,
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non ;
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène ;
- les dérivés de N-alkyl(C_8-C_{30})glucamine et de N-acyl(C_8-C_{30})-méthylglucamine ;
- les aldobionamides ;
- les oxydes d'amine ;
- les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées,
- et leurs mélanges.

Les motifs oxyalkylénés sont plus particulièrement des motifs oxyéthylénés, oxypropylénés, ou leur combinaison, de préférence oxyéthylénés.

Le nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène va de préférence de 1 à 250, plus particulièrement de 2 à 100 ; mieux de 2 à 50 ; le nombre de moles de glycérol va notamment de 1 à 50, mieux de 1 à 10.

De manière avantageuse, les tensioactifs non-ioniques selon l'invention ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

A titre d'exemple de tensioactifs non-ioniques glycérolés, on utilise de préférence les alcools en C_8 à C_{40}, mono- ou poly-glycérolés, comprenant de 1 à 50 moles de glycérol, de préférence de 1 à 10 moles de glycérol.

A titre d'exemple de composés de ce type, on peut citer, l'alcool laurique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool laurique à 1,5 moles de glycérol, l'alcool oléique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2 moles de glycérol (Nom INCI : POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de glycérol.

Parmi les alcools glycérolés, on préfère plus particulièrement utiliser l'alcool en C_8/C_{10} à une mole de glycérol, l'alcool en C_{10}/C_{12} à 1 mole de glycérol et l'alcool en C_{12} à 1,5 mole de glycérol.

Le ou les tensioactifs non-ioniques utilisables dans la composition tinctoriale selon l'invention sont préférentiellement choisis parmi :

- les alcools en C_8 à C_{40}, oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 40 moles d'oxyde d'éthylène et comportant une ou deux chaînes grasses ;

- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50 ;
- les alkyl(C_8-C_{30})(poly)glucosides, éventuellement oxyalkylénés (0 à 10 OE) et comprenant 1 à 15 motifs glucose ;
- les alcools en C_8 à C_{40}, mono- ou poly-glycérolés, comprenant de 1 à 50 moles de glycérol, de préférence de 1 à 10 moles de glycérol ;
- les amides d'acides gras en C_8 à C_{30}, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C_8 à C_{30}, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols ;
- et leurs mélanges.

La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs cationiques.

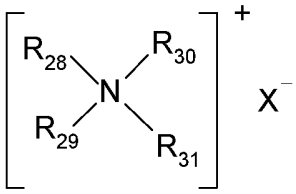
On entend par « tensioactif cationique », un tensioactif chargé positivement lorsqu'il est contenu dans les compositions selon l'invention. Ce tensioactif peut porter une ou plusieurs charges permanentes positives ou contenir une ou plusieurs fonctions cationisables au sein des compositions selon l'invention.

Le ou les tensioactifs cationiques sont de préférence choisis parmi les amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, ou leurs sels, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

Les amines grasses comprennent en général au moins une chaîne hydrocarbonée en C_8 à C_{30}.

A titre de sels d'ammonium quaternaire, on peut notamment citer, par exemple :

- ceux répondant à la formule générale (II) suivante :



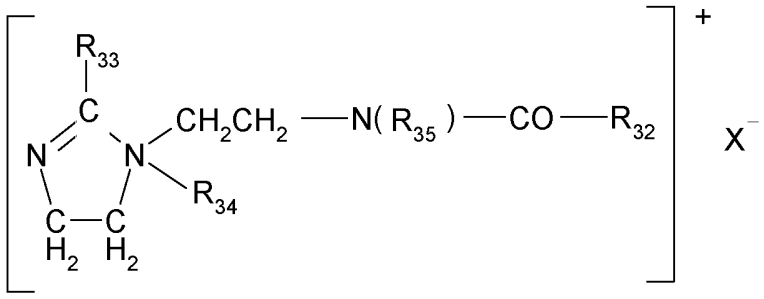
(II)

dans laquelle, les groupes R_{28} à R_{31}, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, au moins un des groupes R_{28} à R_{31} désignant un groupe comportant de 8 à 30 atomes de carbones, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone. Les groupes aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes. Les groupes aliphatiques sont par exemple choisis parmi les groupes alkyle en C_1 à C_{30}, alcoxy en C_1 à C_{30}, polyoxyalkylène (C_2-C_6), alkylamide en C_1 à C_{30}, alkyl(C_{12}-C_{22})amidoalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_{12}-C_{22})acétate, et hydroxyalkyle en C_1 à C_{30} ; X^- est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_1-C_4)sulfates, alkyl(C_1-C_4)- ou alkyl(C_1-C_4)aryl-sulfonates.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (II), on préfère d'une part, les sels de tétraalkylammonium comme, par exemple, les sels de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les sels de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, les sels de palmitylamidopropyltriméthylammonium, de stéaramidopropyltriméthylammonium, les sels de stéaramidopropyldiméthylcétéarylammonium, ou les sels de stéaramidopropyldiméthyl-(myristylacétate)-ammonium commercialisé

sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK. On préfère en particulier utiliser les sels de chlorure de ses composés.

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, comme par exemple ceux de formule (III) suivante :



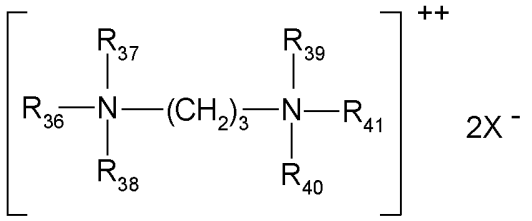
(III)

dans laquelle,

- R_{32} représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif,
- R_{33} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_4 ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,
- R_{34} représente un groupe alkyle en C_1 à C_4,
- R_{35} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_4,
- X^- est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates dont les groupements alkyl et aryl comprennent de préférence respectivement de 1 à 20 atomes de carbone et de 6 à 30 atomes de carbone.

De préférence, R_{32} et R_{33} désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R_{34} désigne un groupe méthyle, R_{35} désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W 75 par la société REWO ;

- les sels de di ou de triammonium quaternaire en particulier de formule (IV) :



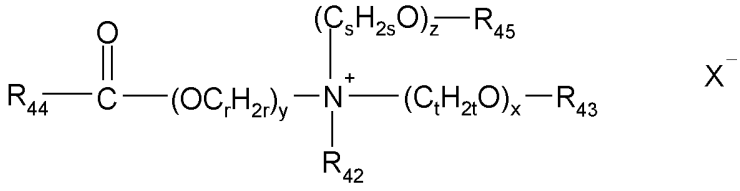
(IV)

dans laquelle,

- R_{36} désigne un radical alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone éventuellement hydroxylé et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène,
- R_{37} est choisi parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe $(R_{36a})(R_{37a})(R_{38a})N\text{-}(CH_2)_3$,
- R_{36a}, R_{37a}, R_{38a}, R_{38}, R_{39}, R_{40} et R_{41}, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et
- X^- est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates.

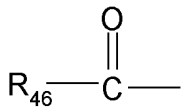
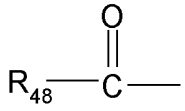
De tels composés sont par exemple le Finquat CT-P proposé par la société FINETEX (Quaternium 89), le Finquat CT proposé par la société FINETEX (Quaternium 75),

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester, tels que ceux de formule (V) suivante :



(V)

dans laquelle,

- R_{42} est choisi parmi les groupes alkyles en C_1 à C_6 et les groupes hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C_1 à C_6 ;
- R_{43} est choisi parmi :
  - le groupe 
  - les groupes R_{47} qui sont des groupes hydrocarbonés en C_1 à C_{22}, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
  - l'atome d'hydrogène,
- R_{45} est choisi parmi :
  - le groupe 
  - les groupes R_{49} qui sont des groupes hydrocarbonés en C_1 à C_6, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
  - l'atome d'hydrogène,
- R_{44}, R_{46} et R_{48}, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_7 à C_{21}, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
- r, s et t, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
- y est un entier valant de 1 à 10 ;
- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
- X^- est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R_{43} désigne R_{47} et que lorsque z vaut 0 alors R_{45} désigne R_{49}.

Les groupes alkyles R_{42} peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

De préférence, R_{42} désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme x + y + z vaut de 1 à 10.

Lorsque R_{43} est un groupe R_{47} hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R_{45} est un groupe R_{49} hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, R_{44}, R_{46} et R_{48}, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_{11} à C_{21}, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C_{11} à C_{21}, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

De préférence, x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, r, s et t, identiques ou différents, valent 2 ou 3, et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

L'anion X^- est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion X^- est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

On utilise plus particulièrement dans la composition tinctoriale selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (V) dans laquelle :

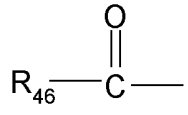
R_{42} désigne un groupe méthyle ou éthyle,

x et y sont égaux à 1 ;

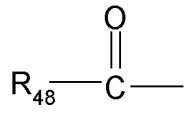
z est égal à 0 ou 1 ;

r, s et t sont égaux à 2 ;

R_{43} est choisi parmi :

- le groupe 
- les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C_{14} à C_{22},
- l'atome d'hydrogène ;

R_{45} est choisi parmi :

- le groupe 
- l'atome d'hydrogène ;

R_{44}, R_{46} et R_{48}, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_{13} à C_{17}, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyles et alcényles en C_{13} à C_{17}, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les groupes hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (V) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl-diméthylammonium, de diacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-dihydroxyéthyl-méthylammonium, de triacyloxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-diméthylammonium et leurs mélanges. Les groupes acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras en C_{10} à C_{30} ou sur des mélanges d'acides gras en C_{10} à C_{30} d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est

suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART® par la société HENKEL, STEPANQUAT® par la société STEPAN, NOXAMIUM® par la société CECA, REWOQUAT® WE 18 par la société REWO-WITCO.

La composition selon la présente invention peut contenir par exemple un mélange de sels de mono-, di- et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

On peut utiliser le chlorure de behenoylhydroxypropyl triméthylammonium proposé par KAO sous la dénomination Quatarmin BTC 131.

De préférence les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester contiennent deux fonctions esters.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables, on préfère utiliser les sels de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium.

Les tensioactifs cationiques sont choisis de préférence parmi ceux de formule (II) et ceux de formule (V), et encore plus préférentiellement parmi ceux de formule (II).

La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs anioniques.

On entend par « tensioactif anionique », un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements -COOH, -COO-, $-SO_3H$, $-SO_3^-$,

$-OSO_3H$, $-OSO_3^-$, $-PO_2H_2$, $-PO_2H^-$, $-PO_2^{2-}$, $-P(OH)_2$, $=P(O)OH$, $-P(OH)O-$, $=P(O)O-$, $=POH$, $=PO^-$, les parties anioniques comprenant un contre ion cationique tel que un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou un ammonium.

A titre d'exemples de tensioactifs anioniques utilisables dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates, les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alpha-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfo-succinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-acyltaurates, les sels de monoesters d'alkyle et d'acides polyglucoside-polycarboxyliques, les acyllactylates, les sels d'acides D-galactoside-uroniques, les sels d'acides alkyl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl aryl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques, et les formes non salifiées correspondantes de tous ces composés, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 40 atomes de carbone et le groupe aryle désignant un groupe phényle.

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

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

Lorsque le ou les tensioactifs anioniques sont sous forme de sel, ils peuvent être choisis parmi les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium ou de potassium et de préférence de sodium, les sels

d'ammonium, les sels d'amines et en particulier d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux tel que les sels de magnésium.

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

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

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

En particulier, on préfère utiliser les alkyl(C_{12}-C_{20})sulfates, les alkyl(C_{12}-C_{20})éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés. Mieux encore, on préfère utiliser le lauryl éther sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène.

La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou zwittérioniques.

En particulier, le ou les tensioactifs amphotères ou zwittérioniques, de préférence non siliconés, utilisables dans la composition selon la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate.

On peut citer en particulier les alkyl(C_8-C_{20})bétaïnes, les alkyl(C_8-C_{20})sulfobétaïnes, les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl(C_3-C_8)bétaïnes et les alkyl(C_8-C_{20})-amidalkyl(C_6-C_8)sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, éventuellement quaternisées utilisables, tels que définis ci-dessus, on peut également citer les composés de structures respectives (VI) et (VII) suivantes :

$$R_a\text{-}CONHCH_2CH_2\text{-}N^+(R_b)(R_c)\text{-}CH_2COO^-,\ M^+,\ X^- \qquad (VI)$$

dans laquelle,

- R_a représente un groupe alkyle ou alcényle en C_{10} à C_{30} dérivé d'un acide R_aCOOH, de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle ;
- R_b représente un groupe bêta-hydroxyéthyle ; et
- R_c représente un groupe carboxyméthyle ;
- M^+ représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin, alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique, et
- X^- représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C_1-C_4)sulfates, alkyl(C_1-C_4)- ou alkyl(C_1-C_4)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate ; ou alors M^+ et X^- sont absents ;

$$R_{a'}\text{-}CONHCH_2CH_2\text{-}N(B)(B') \qquad (VII)$$

dans laquelle,

- B représente le groupe $-CH_2CH_2OX'$;
- B' représente le groupe $-(CH_2)_zY'$, avec z = 1 ou 2 ;
- X' représente le groupe $-CH_2COOH$, $-CH_2\text{-}COOZ'$, $-CH_2CH_2COOH$, $CH_2CH_2\text{-}COOZ'$, ou un atome d'hydrogène ;

- Y' représente le groupe –COOH, -COOZ', $-CH_2CH(OH)SO_3H$ ou le groupe $CH_2CH(OH)SO_3$-Z' ;
- Z' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
- $R_{a'}$ représente un groupe alkyle ou alcényle en C_{10} à C_{30} d'un acide $R_{a'}$-COOH de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C_{17} et sa forme iso, un groupe en C_{17} insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé par la société RHODIA sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré.

On peut aussi utiliser des composés de formule (VIII) ;

$$R_{a''}\text{-}NHCH(Y'')\text{-}(CH_2)_nCONH(CH_2)_{n'}\text{-}N(R_d)(R_e) \qquad (VIII)$$

dans laquelle,

- Y'' représente le groupe –COOH, -COOZ'', $-CH_2$-$CH(OH)SO_3H$ ou le groupe $CH_2CH(OH)SO_3$-Z'' ;
- R_d et R_e, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 à C_4 ;
- Z'' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;

- $R_{a''}$ représente un groupe alkyle ou alcényle en C_{10} à C_{30} d'un acide $R_{a''}$-COOH de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée ;
- n et n', indépendamment l'un de l'autre, désigne un nombre entier allant de 1 à 3.

Parmi les composés de formule (VIII) on peut citer le composé classé dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination sodium diéthylaminopropyl cocoaspartamide et commercialisé par la société CHIMEX sous l'appellation CHIMEXANE HB.

Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

Parmi les tensioactifs amphotères ou zwittérioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C_8-C_{20})bétaïnes telles que la cocobétaïne, les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl(C_3-C_8)bétaïnes telles que la cocamidopropylbétaïne, et leurs mélanges, les composés de formule (VIII) tels que le sel de sodium du lauryl amino succinamate de diéthylaminopropyle (nom INCI : sodium diethylaminopropyl cocoaspartamide).

Agents alcalins

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs agents alcalins.

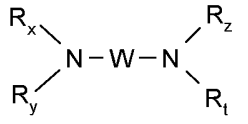
Le ou les agents alcalins peuvent être minéraux, organiques ou hybrides.

Le ou les agents alcalins minéraux sont de préférence choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins tels que les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium, les hydroxydes de sodium ou de potassium ou leurs mélanges.

Le ou les agents alcalins organiques sont de préférence choisis parmi les amines organiques dont le pK_b à 25°C est inférieur à 12, et de préférence inférieur à 10, encore plus avantageusement inférieur à 6. Il est à noter qu'il s'agit du pK_b correspondant à la fonction de basicité la plus élevée. En outre, les amines organiques ne

comprennent pas de chaîne grasse, alkyle ou alcényle, comprenant plus de dix atomes de carbone.

Le ou les agents alcalins organiques sont par exemple choisis parmi les alcanolamines, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule (IX) suivante :



(IX)

dans laquelle, W est un radical divalent alkylène en C_1 à C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C_1 à C_6, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR_u; R_x, R_y, R_z, R_t, R_u et identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_6 ou hydroxyalkyle en C_1 à C_6, aminoalkyle en C_1 à C_6.

On peut citer à titre d'exemple d'amines de formule (IX), le 1,3-diaminopropane, le 1,3-diamino-2-propanol, la spermine, la spermidine.

Par alcanolamine on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C_1 à C_8 porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxy.

Conviennent en particulier à la réalisation de l'invention les amines organiques choisies parmi les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri-alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C_1 à C_4.

Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N,N-diméthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la

triisopropanol-amine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane.

Plus particulièrement, les acides aminés utilisables sont d'origine naturelle ou de synthèse, sous leur forme L, D, ou racémique et comportent au moins une fonction acide choisie plus particulièrement parmi les fonctions acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques ou phosphoriques. Les acides aminés peuvent se trouver sous forme neutre ou ionique.

A titre d'acides aminés utilisables dans la composition selon la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline, la serine, la taurine la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine.

De manière avantageuse, les acides aminés sont des acides aminés basiques comprenant une fonction amine supplémentaire éventuellement incluse dans un cycle ou dans une fonction uréido.

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (X) suivante, ainsi que leurs sels

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}C(O)\text{-}OH \quad (X)$$

dans laquelle, R représente un groupe choisi parmi imidazolyle, de préférence imidazolyl-4-yl ; aminopropyle ; aminoéthyle ; $-(CH_2)_2N(H)\text{-}C(O)\text{-}NH_2$; et $-(CH_2)_2\text{-}N(H)\text{-}C(NH)\text{-}NH_2$.

Les composés correspondants à la formule (X) sont l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les amines organiques de type hétérocycliques. On peut en particulier citer, outre

l'histidine déjà mentionnée dans les acides aminés, la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les dipeptides d'acides aminés. A titre de dipeptides d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer la carnosine, l'anserine et la balenine

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les composés comportant une fonction guanidine. A titre d'amines de ce type utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer outre l'arginine déjà mentionnée à titre d'acide aminé, la créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycocyamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidino-propionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)-éthane-1-sulfonique.

A titre de composés hybrides on peut mentionner les sels des amines citées précédemment avec des acides comme l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique.

On peut en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.

De préférence, le ou les agents alcalins, présents dans la composition selon l'invention, sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, les acides aminés sous forme neutre ou ionique, en particulier les acides aminés basiques, et de préférence correspondants à ceux de formule (X).

Plus préférentiellement, le ou les agents alcalins, présents dans la composition selon l'invention, sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines et leurs mélanges.

Le ou les agents alcalins sont introduits dans une teneur telle que le pH de la composition selon l'invention est avantageusement compris entre 9 et 10.

Solvants organiques

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C_2 à C_4, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, l'héxylène glycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

La teneur du ou des solvants organiques, lorsqu'ils sont présents dans la composition, va de préférence de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 2 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Additifs

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs additifs, différents des composés de l'invention et parmi lesquels on peut citer les corps gras, les polymères cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents antipelliculaires, les agents antiséborrhéïques, les agents antichute et/ou repousse des cheveux, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires, les pigments minéraux ou organiques, les agents séquestrants, les agents plastifiants, les agents solubilisants, les agents acidifiants, les agents épaississants minéraux ou organiques, notamment les agents épaississants polymériques, les agents opacifiants ou nacrants, les agents anti-oxydants, les hydroxyacides, les parfums, les agents conservateurs, les pigments et les céramides.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition

selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les additifs ci-dessus peuvent être en général présents en quantité comprise pour chacun d'entre eux entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition prête à l'emploi.

Procédé de coloration

La présente invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur lesdites fibres une composition comprenant un ou plusieurs composés para-phénylènediamine de formule (I), tels que définis précédemment, et un ou plusieurs agents oxydants, tels que définis précédemment.

En particulier, la composition mise en œuvre dans le procédé de l'invention est appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides.

La composition est avantageusement laissée en place sur les fibres kératiniques pour une durée allant de 1 minute à 1 heure, et plus préférentiellement pour une durée allant de 5 à 45 minutes.

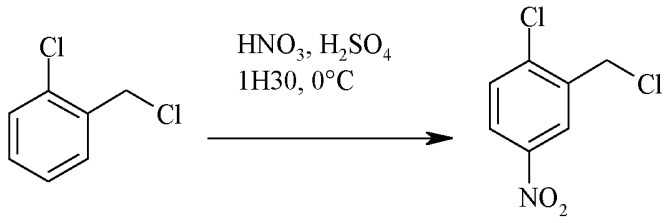
A l'issu du procédé de coloration, les fibres kératiniques sont de manière avantageuse rincées à l'eau. Elles peuvent éventuellement faire l'objet d'un lavage avec un shampoing, suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

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

EXEMPLES

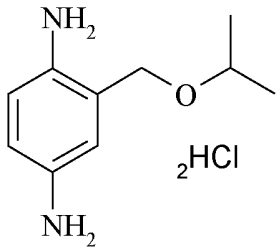
I. EXEMPLES DE SYNTHESES

Tous les composés peuvent être obtenus à partir du réactif de structure 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène, dont la synthèse est la suivante :

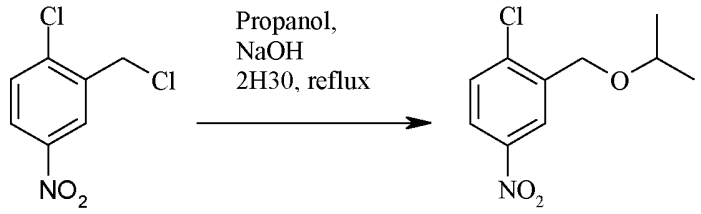


Le 2-(chlorométhyl)-chlorobenzène est nitré, pendant 1h30 à 0°C, dans l'acide sulfurique à l'aide d'acide nitrique pour obtenir le 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène. La réaction est ensuite maintenue à 0°C pendant 1h30.

Exemple 1 : synthèse du di-chlorhydrate 2-[(propan-2-yloxy)méthyl]benzène-1,4-diamine



- Synthèse du 2-chloro-5-nitrobenzylpropan-2-yl éther



Dans un tricols de 500ml, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, sont chargés, sous agitation, 180ml de propane-2-ol et 45g (218 mmol) de 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène. Ce milieu est porté au reflux, puis 10g (251mmol) de soude sont ajoutés rapidement et la réaction est maintenue au reflux sous agitation pendant 2h30.

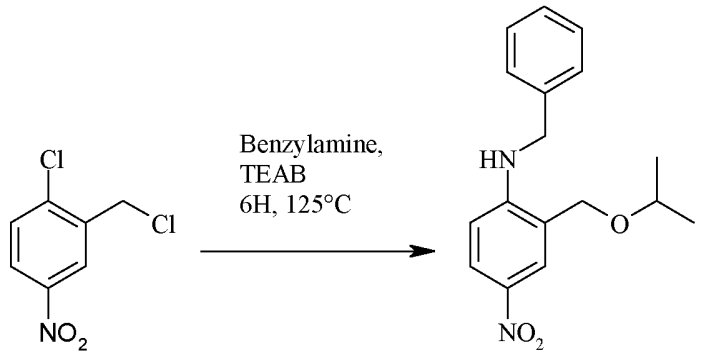
Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est versé sur 200ml d'eau et le pH est ajusté à 5 avec de l'acide acétique.

La solution ainsi obtenue est extraite avec 3x100ml de dichlorométhane. La phase organique est ensuite lavée avec 100ml de solution saturée en sel de sodium puis séchée sur sulfate de magnésium.

Après élimination des sels, le solvant est éliminé par évaporation sous vide jusqu'à l'obtention d'un brut de 59g.

Ce brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (EDP/CH2CL2 80 :20) pour conduire au produit attendu sous forme d'huile jaune.

- Synthèse du N-benzyl-4-nitro-2-[(propan-2-yloxy)méthyl]aniline



Dans un tricols de 250ml, muni d'un réfrigèrent, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, sont chargés, sous agitation, 18ml de benzylamine, 12,3g (53,6 mmol) de 2-chloro-5-nitrobenzyl propan-2-yl éther et 11,3g (53,6mmol) de tetrabuthylammonium bromure (TEAB).

Ce milieu est ensuite porté à 125°C sous agitation pendant 6h.

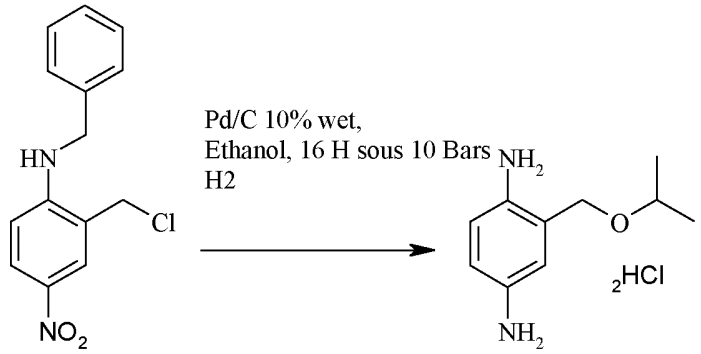
Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est versé sur 200ml d'eau.

La solution ainsi obtenue est extraite avec 3x100ml de dichlorométhane. La phase organique est ensuite lavée avec 3x100ml de solution saturée en sel de sodium puis séchée sur du sulfate de magnésium.

Après élimination des sels, le solvant est éliminé par évaporation sous vide jusqu'à l'obtention d'un brut de 19g.

Ce brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (PE/EA 95/5) pour conduire au produit attendu sous forme solide jaune.

• Synthèse du di-chlorhydrate N-benzyl-4-nitro-2-[(propan-2-yloxy)methyl]aniline



Dans un autoclave de 1 litre, sont chargés 275ml d'éthanol, 16g (53,2 mmol) de N-benzyl-4-nitro-2-[(propan-2-yloxy)méthyl]aniline et 1,6g de palladium sur charbon.

Le milieu réactionnel est maintenu pendant 16h sous agitation et pression d'hydrogène.

Après élimination de l'hydrogène, le milieu est purgé à l'azote et le catalyseur est éliminé par filtration sur un lit de célite et lavé avec 2x50ml d'éthanol.

Le solvant est éliminé par évaporation sous vide jusqu'à l'obtention d'une huile rouge.

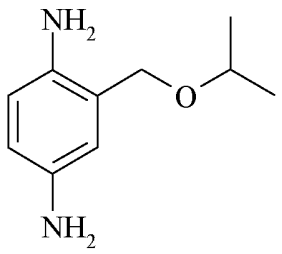
L'huile rouge est dissoute dans de l'éther éthylique à 0°C et 105ml de solution d'éther chlorhydrique (2M) est ajoutée (4 équivalents) pour faire précipiter le composé.

Le précipité ainsi formé est isolé par filtration, lavé à l'éther éthylique et séché sous vide jusqu'à poids constant de solide correspondant au produit attendu.

Les analyses par spectrométrie de masse FIA/MS montrent que les ions quasi moléculaires [M+H]+, [M+Na]+ de la molécule attendue sont principalement détectés.

Les analyses RMN (^{1}H 400 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

- Synthèse du 2-[(propan-2-yloxy)méthyl]benzène-1,4-diamine



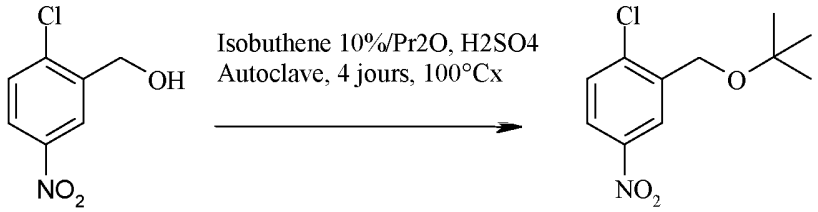
Ce composé est obtenu par réduction sous hydrogène du 4-nitro-2-[(propan-2-yloxy)methyl]aniline en présence de palladium sur charbon à l'aide d'un hydrogénateur de type H-Cube contenant une cartouche de Pd/C à 10% 90x4mm.

Une solution issue de 9g (0,022 moles) de 4-nitro-2-[(propan-2-yloxy)methyl]aniline et de 750 ml d'éthanol est introduite sous un débit de 3ml par minute sur une cartouche de catalyseur au palladium à 80°C sous une pression de 65Bars au sein du système H-Cube en présence d'hydrogène.

En sortie de l'appareil, la solution incolore est évaporée sous vide à 45°C. L'huile rose foncé commence à cristalliser à froid. Celle-ci est reprise à l'éther di-isopropylique pour une cristallisation complète, conduisant à un solide rose pâle correspondant au composé attendu 2-[(propan-2-yloxy)méthyl]benzène-1,4-diamine.

Exemple 2 : synthèse du 2-(tert-butoxyméthyl)benzène-1,4-diamine

- Synthèse du 2-(terbutoxymethyl)1-chloro-4-nitrobenzene



Dans un autoclave de 1 litre sont chargées, 750 ml de solution à 10% d'isobuthène dans de l'éther éthylique, 9g(47,98 mmol) de 2-chloro-5-nitrophényl)méthanol et 5,2 ml(96 mmol) d'acide sulfurique.

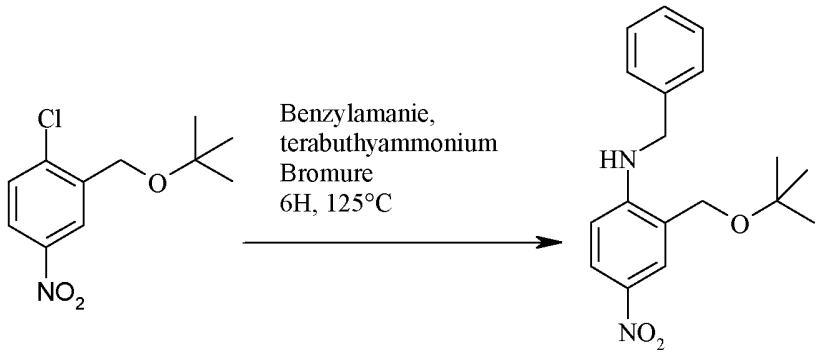
Sous agitation ce milieu est porté à 100°C pendant quatre jours. Après refroidissement, le milieu réactionnel est versé sous agitation sur 800 ml de solution d'hydrogénocarbonate de sodium, puis le pH est ajusté à 8 avec une solution de soude à 30%.

La solution ainsi obtenue est extraite avec 3x100ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée avec 3x100ml de solution saturée en sel de sodium, puis séchée sur sulfate de magnésium.

Après élimination des sels, le solvant est éliminé par évaporation sous vide jusqu'à l'obtention d'un brut de 13g.

Ce brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (PE/CH2CL2 90/10) pour conduire au produit attendu sous forme d'un solide jaune.

- N-benzyl-2-(tert-butoxymethyl)-4-nitroaniline



Dans un tricols de 250ml, muni d'un réfrigèrent, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, sont chargés, sous agitation, 13,8ml de benyamine, 10,2g (41,86mmol) de 2-2-(terbutoxyméthyl)1-chloro-4-nitrobenzène et 11,3g(53,6mmol) de tétrabutylammonium bromure. Ce milieu est ensuite porté à 125°C sous agitation pendant 2h.

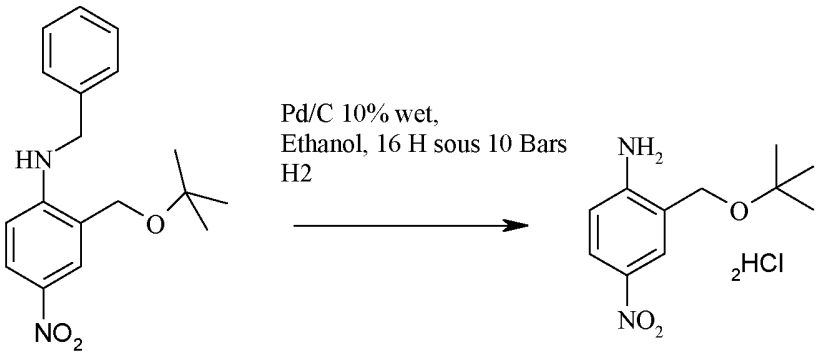
Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est versé sur 200ml d'eau.

La solution ainsi obtenue est extraite avec 3x100ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée avec 3x100ml de solution saturée en sel de sodium, puis séchée sur sulfate de magnésium.

Après élimination des sels, le solvant est éliminé par évaporation sous vide jusqu'à obtention d'un brut de 14,5g.

Ce brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (PE/EA 95/5) pour conduire au produit attendu sous forme solide jaune.

• Synthèse du di-chlorhydrates 2-(tert-butoxyméthyl)benzène-1,4-diamine



Dans un autoclave de 1 litre sont chargés 250ml d'éthanol, 9g (28,6 mmol) de N-benzyl-2-(tert-butoxymethyl)-4-nitroaniline et 10,9g de palladium sur charbon. Sous agitation et pression d'hydrogène de 10 Bars, le milieu réactionnel est maintenu pendant 16h.

Après élimination de l'hydrogène, le milieu est purgé à l'azote et le catalyseur est éliminé par filtration sur un lit de celite et lavé avec 2x00ml d'éthanol.

Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide jusqu'à obtention d'une huile rouge.

L'huile rouge est dissoute dans de l'éther éthylique à 0°C et 60ml de solution d'éther chlorhydrique (2M) sont ensuite ajoutés (5 équivalents) pour faire précipiter le composé.

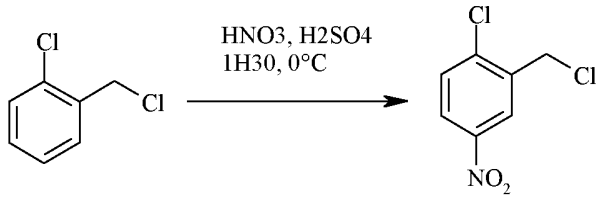
Le précipité formé est isolé par filtration, lavé à l'éther éthylique et séché sous vide jusqu'à poids constant de solide correspondant au produit attendu.

Les analyses par spectrométrie de masse FIA/MS montrent que les ions quasi moléculaires [M+H]+, [M+Na]+ de la molécule attendue sont principalement détectés.

Les analyses RMN (^{1}H 400 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

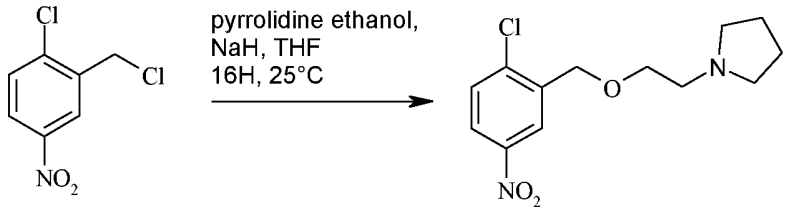
Exemple 3 : synthèse du tri-chlorhydrate de 2-{[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine

- Synthèse du 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène



Le 2-(chlorométhyl)-chlorobenzène est nitré, pendant 1h30 à 0°C, dans l'acide sulfurique à l'aide d'acide nitrique pour obtenir le 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène. La réaction est ensuite maintenue à 0°C pendant 1h30.

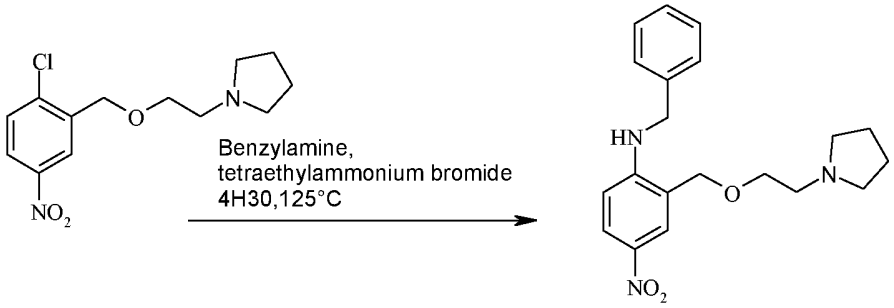
- Synthèse du 1-{2-[(2-chloro-5-nitrobenzyl)oxy]éthyl}pyrrolidine



Le 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène, obtenu à l'étape précédente, est mis à réagir, pendant 16 heures, à température ambiante, avec de la pyrrolidine éthanol en présence d'hydrure de sodium et de tétrahydrofurane pour obtenir le 1-{2-[(2-chloro-5-nitrobenzyl)oxy]éthyl}pyrrolidine.

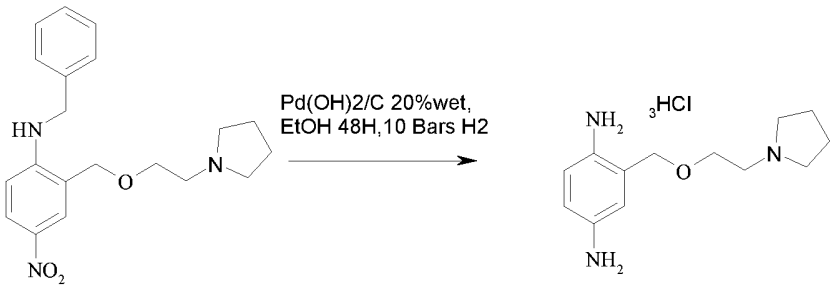
60

• Synthèse du tri 3-{[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]méthyl}-4-(N-benzyl)-nitrobenzène



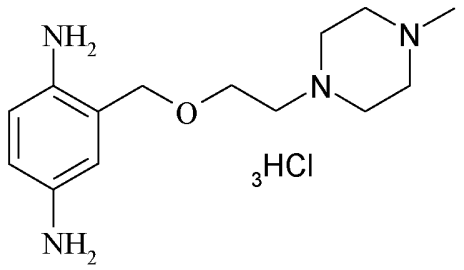
Le 3-{[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]méthyl}-4-(N-benzyl)-nitrobenzène est obtenu par réaction du 1-{2-[(2-chloro-5-nitrobenzyl)oxy]éthyl}pyrrolidine avec la benzylamine en présence de bromure de tétraéthylammonium pendant 4h30 à 125°C.

• Synthèse du tri-chlorhydrate de 2-{[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine

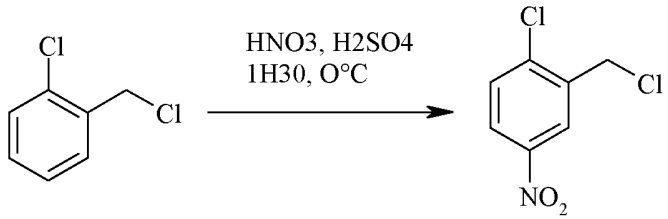


Le tri-chlorhydrate de 2-{[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine est obtenu par réaction catalytique du 3-{[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]méthyl}-4-(N-benzyl)-nitrobenzène en présence de Pd/C dans l'éthanol. La réaction est maintenue 48 heures à une pression de 10 bars de dihydrogène.

Exemple 4 : synthèse du tri-chlorhydrates de 2-{[2-(pipéridin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine

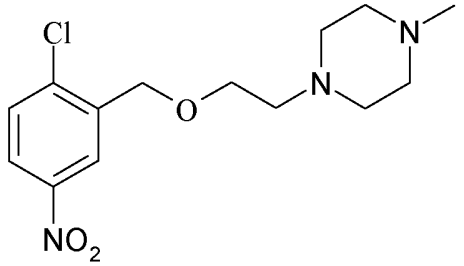


- Synthèse du 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène



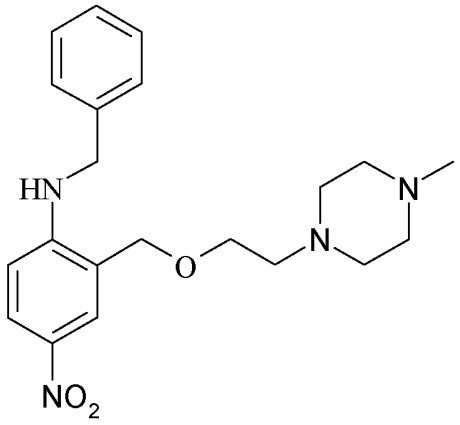
Le 2-(chlorométhyl)-chlorobenzène est nitré, pendant 1h30 à 0°C, dans l'acide sulfurique à l'aide d'acide nitrique pour obtenir le 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène. La réaction est ensuite maintenue à 0°C pendant 1h30.

- Synthèse du 1-{2-[(2-chloro-5-nitrobenzyl)oxy]éthyl}pipéridine



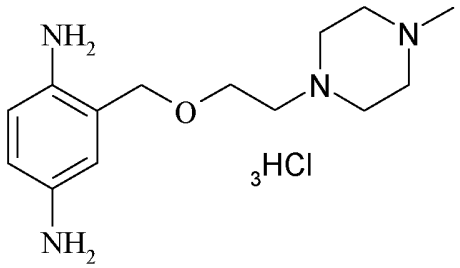
Le 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène, obtenu à l'étape précédente, est mis à réagir avec de la pipéridine éthanol en présence de soude pour conduire au 1-{2-[(2-chloro-5-nitrobenzyl)oxy]éthyl}pipéridine.

- Synthèse de la N-benzyl-4-nitro-2-{[2-(pipéridin-1-yl)éthoxy]méthyl}aniline



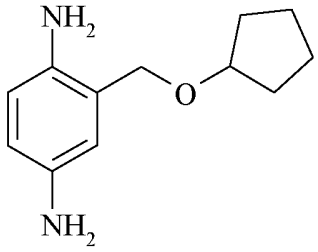
La N-benzyl-4-nitro-2-{[2-(pipéridin-1-yl)éthoxy]méthyl} aniline est obtenue par réaction du 1-{2-[(2-chloro-5-nitrobenzyl)oxy]éthyl}pipéridine avec la benzylamine en présence de bromure de tétraéthylammonium.

- Synthèse du di-chlorhydrate de 2-{[2-(pipéridin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine

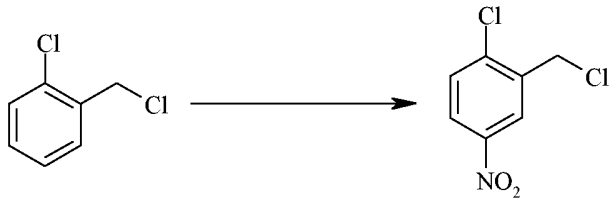


Le tri-chlorhydrate de 2-{[2-(pipéridin-1-yl)éthoxy]méthyl} benzène-1,4-diamine est obtenu par réaction catalytique de la N-benzyl-4-nitro-2-{[2-(pipéridin-1-yl)éthoxy]méthyl}aniline en présence de Pd/C dans l'éthanol.

Exemple 5 : synthèse du 2-[(cyclopentyloxy)methyl]benzene-1,4-diamine

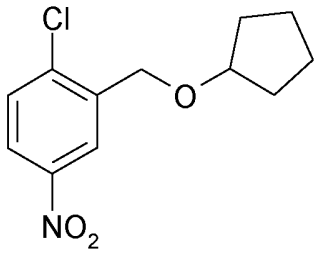


- Synthèse du 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène



Le 2-(chlorométhyl)-chlorobenzène est nitré, pendant 1h30 à 0°C, dans l'acide sulfurique à l'aide d'acide nitrique pour obtenir le 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène. La réaction est ensuite maintenue à 0°C pendant 1h30.

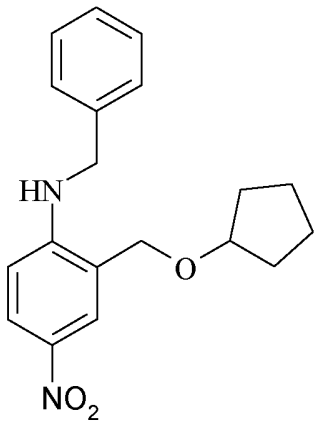
- Synthèse du 2-chloro-5-nitrobenzyl cyclopentyl ether



Le 3-(chlorométhyl)-4-chloro-nitrobenzène, obtenu à l'étape précédente, est mis à réagir avec de la cyclopentanole en présence de

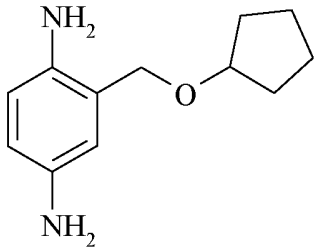
soude pour conduire au 1-{2-[(2-chloro-5-nitrobenzyl)oxy]éthyl}pipéridine.

- Synthèse de la N-benzyl-2-[(cyclopentyloxy)methyl]-4-nitroaniline



La N-benzyl-4-nitro-2-{[2-(pipéridin-1-yl)éthoxy]méthyl} aniline est obtenue par réaction du 1-{2-[(2-chloro-5-nitrobenzyl)oxy]éthyl}pipéridine avec la benzylamine en présence de bromure de tétraéthylammonium.

- Synthèse du 2-[(cyclopentyloxy)methyl]benzene-1,4-diamine



Le 2-[(cyclopentyloxy)methyl]benzene-1,4-diamine est obtenu par réaction catalytique de la N-benzyl-2-[(cyclopentyloxy)methyl]-4-nitroaniline en présence de Pd/C dans l'éthanol.

II. EVALUATION TINCTORIALE

1. Evaluation tinctoriale du 2-[(propan-2-yloxy)méthyl]benzène-1,4-diamine

a) Composition

La composition (A) selon la présente invention a été préparée à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées, en pourcentage massique de matière active par rapport au poids total de la composition, dans le tableau ci-dessous.

	Composition A
Alcool éthylique à 96°	20,8
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 ma
Set pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 ma
Alkyl polyglucoside en C_8-C_{10} en solution aqueuse à 60%	3,6 ma
Alcool benzylique	2,0
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0
NH_4Cl	4,32
Ammoniaque à 20% de NH_3	2,94
2-[(propan-2-yloxy)méthyl]benzène-1,4-diamine	10^{-3} mole
Coupleur	10^{-3} mole
Eau	100

ma : matière active

La composition (A) a été réalisée avec chacun des coupleurs ci-dessous.

Coupleur	Composition
résorcinol	A1
2-méthylrésorcinol	A2
6-hydroxy benzomorpholine	A3
6-hydroxy 1H-indol-6-ol	A4
2-amino-3-hydroxypyridine	A5
3-aminophénol	A6
2-méthyl-5-hydroxyéthyl aminophénol	A7
5-amino-2-méthylphénol	A8
Chlorhydrate de 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol	A9
Chlorhydrate de 2-(2,4-diaminophénoxy)éthanol	A10

b) Mode opératoire

Au moment de l'emploi, chacune des compositions (A1) à (A10) est mélangée à une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids) selon un rapport 1:1. Le pH final de chacun des mélanges est égal à 9,5.

Les mélanges ainsi obtenus sont appliqués sur des mèches de cheveux gris, à 90% blancs. Après 30 minutes de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, puis rincées à nouveau. Les mèches sont ensuite séchées.

La couleur des mèches a été évaluée avant coloration / après coloration successifs. La couleur des mèches est mesurée au spéctrocolorimètre Minolta CM2600d (composantes spéculaires

inclues, angle 10°, illuminant D65) dans le système CIEL*a*b*. Dans ce système, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert / rouge et b* l'axe de couleur bleu / jaune.

Plus la valeur de L* est faible, plus la couleur est foncée ou très intense. Plus la valeur de a* est élevée plus la nuance est rouge et plus la valeur de b* est élevée plus la nuance est jaune.

Montée de la couleur :

La variation de la coloration des mèches avant et après coloration est mesurée par (ΔE_{ab}*) qui correspond à la montée de la couleur selon l'équation suivante :

$$\Delta E_{ab}^{*} = \sqrt{(L^{*} - L_{o}^{*})^{2} + (a^{*} - a_{o}^{*})^{2} + (b^{*} - b_{o}^{*})^{2}}$$

Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées après coloration et L_0*, a_0* et b_0* représentent les valeurs mesurées avant coloration.

Plus la valeur de ΔE_{ab}* est importante, plus la différence de couleur de la mèche avant et après coloration est importante, ce qui montre une bonne montée de la couleur.

Chromaticité :

$$C^{*} = \sqrt{(a^{*})^{2} + (b^{*})^{2}}$$

Plus la valeur de C* est importante plus la couleur des mèches traitées est chromatique.

c) Résultats

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Coupleur	L*	a*	b*
résorcinol	44,16	2,3	13,9

2-méthylrésorcinol	42,84	4,3	11,86
6-hydroxy benzomorpholine	36,59	4,62	12,29
6-hydroxy 1H-indol-6-ol	36,3	5,65	11,18
2-amino-3-hydroxypyridine	39,13	8,61	9,05
3-aminophénol	34,76	6,05	4,87
2-méthyl-5-hydroxyéthyl aminophénol	36,59	12,4	3,99
5-amino-2-méthylphénol	34,06	13,39	2,07
Chlorhydrate de 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol	32,61	11,32	-5,97
Chlorhydrate de 2-(2,4-diaminophénoxy)éthanol	26,13	1,43	-7,25

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que les colorations obtenues avec composition selon la présente invention sont intenses.

2. Evaluation tinctoriale du 2-(tert-butoxyméthyl)benzène-1,4-diamine

a) Composition

La composition (B) selon la présente invention a été préparée à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées, en pourcentage massique de matière active par rapport au poids total de la composition, dans le tableau ci-dessous.

	Composition A
Alcool éthylique à 96°	20,8
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 ma
Set pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 ma

Alkyl polyglucoside en C_8-C_{10} en solution aqueuse à 60%	3,6 ma
Alcool benzylique	2,0
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0
NH_4Cl	4,32
Ammoniaque à 20% de NH_3	2,94
2-(tert-butoxyméthyl)benzène-1,4-diamine	10^{-3} mole
Coupleur	10^{-3} mole
Eau	100

ma : matière active

La composition (B) a été réalisée avec chacun des coupleurs ci-dessous.

Coupleur	Composition
résorcinol	B1
2-méthylrésorcinol	B2
6-hydroxy benzomorpholine	B3
6-hydroxy 1H-indol-6-ol	B4
2-amino-3-hydroxypyridine	B5
3-aminophénol	B6
2-méthyl-5-hydroxyéthyl aminophénol	B7
5-amino-2-méthylphénol	B8
Chlorhydrate de 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol	B9
Chlorhydrate de 2-(2,4-diaminophénoxy)éthanol	B10

b) Mode opératoire

Au moment de l'emploi, chacune des compositions (B1) à (B10) est mélangée à une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids) selon un rapport 1:1. Le pH final de chacun des mélanges est égal à 9,5.

Les mélanges ainsi obtenus sont appliqués sur des mèches de cheveux gris, à 90% blancs. Après 30 minutes de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, puis rincées à nouveau. Les mèches sont ensuite séchées.

c) Résultats

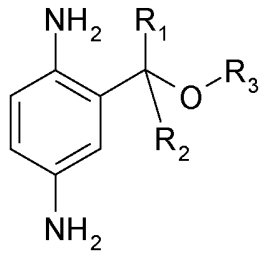
Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Coupleur	L*	a*	b*
résorcinol	46,64	1,68	11,65
2-méthylrésorcinol	46,37	3,47	12,44
6-hydroxy benzomorpholine	41,84	3,75	12,25
6-hydroxy 1H-indol-6-ol	38,27	5,42	11,55
2-amino-3-hydroxypyridine	37,84	7,62	8,76
3-aminophénol	38,4	5,08	4,33
2-méthyl-5-hydroxyéthyl aminophénol	42,09	10,19	5,11
5-amino-2-méthylphénol	40,03	10,1	3,1
Chlorhydrate de 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol	34,73	9,37	-5,62
Chlorhydrate de 2-(2,4-diaminophénoxy)éthanol	23,63	1,68	-8,49

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que les colorations obtenues avec composition selon la présente invention sont intenses et chromatiques. En outre les montées de couleurs sont remarquables.

REVENDICATIONS

1. Composé para-phénylènediamine de formule (I) suivante, ses sels d'addition, ses isomères optiques, ses isomères géométriques, ses tautomères, ses solvates et leurs mélanges



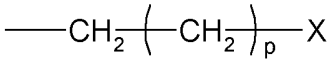
(I)

dans laquelle,

- R_1 et R_2, identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre :
  - un atome d'hydrogène,
  - un radical alkyle en C_1 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,
  - un radical alkyle en C_1 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; et
- R_3 représente :
  - un radical alkyle en C_2 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements non adjacents choisis parmi O, N(R), S, C(O), C(O)N(R) avec R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié,
  - un radical alkyle en C_2 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements non adjacents choisis parmi O, N(R), S, C(O), C(O)N(R) avec R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié,
  - un radical cycloalkyle, saturé ou insaturé, en C_3 à C_7, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés,

les hydroxyalkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, et les alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés,

- un radical de formule (II)



(II)

dans lequel,

p représente un entier allant de 0 à 2, et

X représente :

- un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques ou différents :
  (i) représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_6, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ;
  (ii) formant avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, contenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes, adjacents ou non adjacents, choisis parmi O, N, S, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux hydroxy, les radicaux alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les radicaux NH_2, et les radicaux alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés ; ou
- un hétérocycle, saturé ou insaturé, de 5 à 8 chaînons, différent de l'hétérocycle (ii), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les hydroxyalkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, et les alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, renfermant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements, adjacents ou non adjacents, tels que O, N(R), S, C(O), N(R)C(O) avec R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

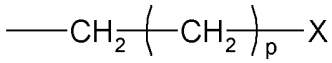
2. Composé para-phénylènediamine de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce que les radicaux R_1 et R_2 sont identiques, et représentent :

- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,
- un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy.

3. Composé para-phénylènediamine de formule (I) selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que R_1 et R_2 sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène.

4. Composé para-phénylènediamine de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que R_3 représente :

- un radical alkyle saturé en C_2 à C_6, linéaire ou ramifié,
- un radical alkyle saturé en C_2 à C_6, linéaire ou ramifié, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy,
- un radical cycloalkyle, saturé ou insaturé, en C_3 à C_7, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés,
- un radical de formule (II)



(II)

dans lequel,

p représente un entier allant de 0 à 2, et

X représente :

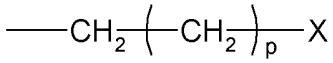
- un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques ou différents :
  (i) représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ;
  (ii) formant avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, contenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes, adjacents ou non adjacents, choisis parmi O, N, S, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux hydroxy, les

radicaux alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les radicaux NH_2 et les radicaux alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés ; ou

- un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, différent de l'hétérocycle (ii), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les alkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, les hydroxyalkyles en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, et les alcoxys en C_1 à C_4, linéaires ou ramifiés, renfermant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes ou groupements, adjacents ou non adjacents, tels que O, N(R), S, C(O), N(R)C(O) avec R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

5. Composé para-phénylènediamine de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que R_3 représente :

- un radical alkyle saturé en C_2 à C_4, linéaire ou ramifié,
- un radical alkyle saturé en C_2 à C_4, linéaire ou ramifié, substitué par un radical hydroxy,
- un radical cycloalkyle non substitué, saturé, en C_3 à C_7,
- un radical de formule (II)



(II)

dans lequel,

p est égal à 1 ou 2, et

X représente :

- un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques :

(i) représentant chacun un radical alkyle en C_1 à C_4, linaire ou ramifié,

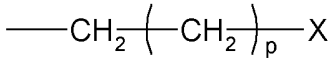
(ii) formant avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, contenant éventuellement en outre un hétéroatome, adjacent ou non adjacent à l'atome d'azote, choisi parmi O, N, S, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux

identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyles linéaires en C_1 à C_4 ; ou

- un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, différent de l'hétérocycle (ii).

6. Composé para-phénylènediamine de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que R_3 représente :

- un radical isopropyle, un radical ter-butyle,
- un radical cyclopropyle, un radical cyclobutyle, un radical cyclopentyle, un radical cyclohexyle,
- un radical de formule (II)



(II)

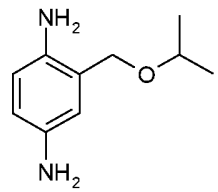
dans lequel,

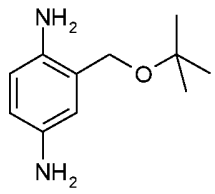
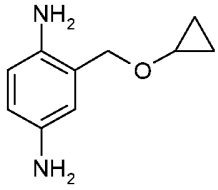
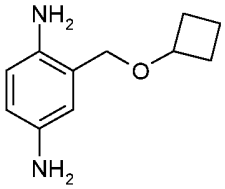
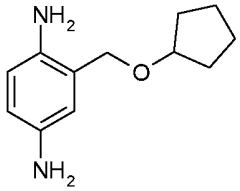
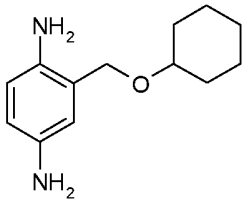
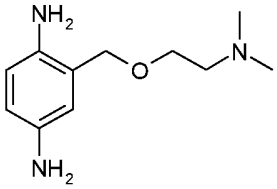
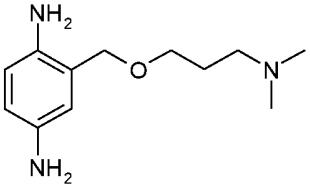
p représente un entier égal à 1 ou 2, et

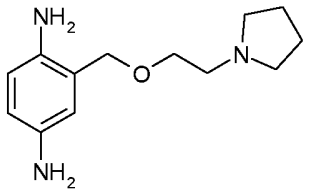
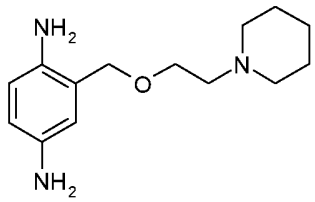
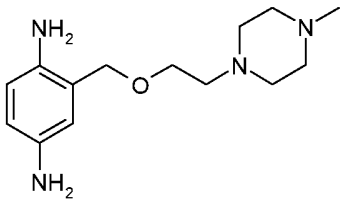
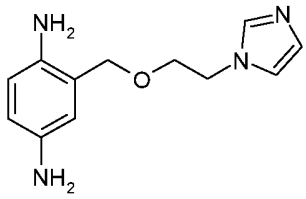
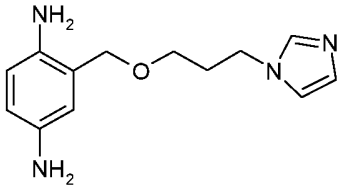
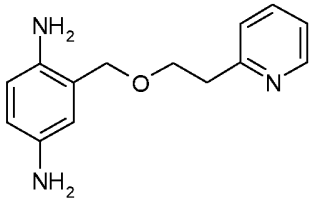
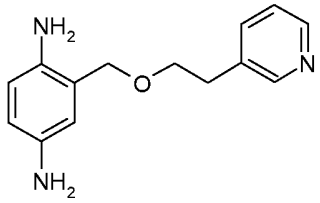
X représente :

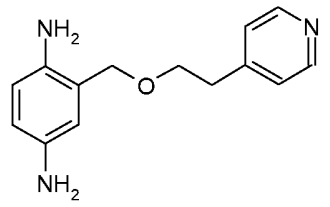
- un radical amino NR_aR_b avec R_a et R_b, identiques et représentant un méthyle,
- un radical pyrrolidine, un radical pipéridine, un radical pipérazine, un radical imidazole, un radical N-méthyl pipérazine ; ou
- un radical pyridinyle non substitué.

7. Composé para-phénylènediamine de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les composés suivants, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges

 (1)	2-[(propan-2-yloxy)méthyl]benzène-1,4-diamine

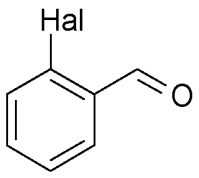
 (2)	2-(tert-butoxyméthyl)benzène-1,4-diamine
 (3)	2-[(cyclopropyloxy)méthyl] benzène-1,4-diamine
 (4)	2-[(cyclobutyloxy)méthyl] benzène-1,4-diamine
 (5)	2-[(cyclopentyloxy)méthyl] benzène-1,4-diamine
 (6)	2-[(cyclohexyloxy)méthyl] benzène-1,4-diamine
 (7)	2-{[2-(diméthylamino)éthoxy] méthyl}benzène-1,4-diamine
 (8)	2-{[3-(diméthylamino)propoxy] méthyl}benzène-1,4-diamine

 (9)	2-{[2-(pyrrolidin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (10)	2-{[2-(pipéridin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (11)	2-{[2-(4-méthylpipérazin-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (12)	2-{[2-(1H-imidazol-1-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (13)	2-{[3-(1H-imidazol-1-yl)propoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (14)	2-{[2-(pyridin-2-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine
 (15)	2-{[2-(pyridin-3-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine

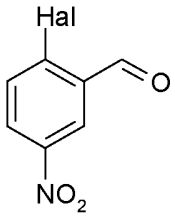
 (16)	2-{[2-(pyridin-4-yl)éthoxy]méthyl}benzène-1,4-diamine

8. Procédé de préparation d'un composé de formule (I), tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant les étapes successives suivantes :

(a) une étape de nitration du 2-halogénobenzènecarboxaldéhyde de formule (A) pour obtenir le 5-nitro-2-halogénobenzène-carboxaldéhyde de formule (B)



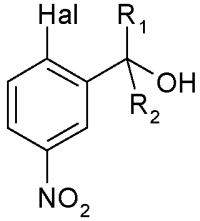
(A)



(B)

dans lesquelles, Hal représente un atome d'halogène ;

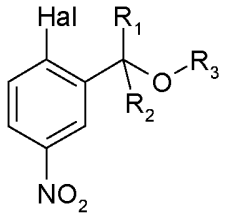
(b) une étape de réduction du composé de formule (B), obtenu à l'étape précédente, pour obtenir le 4-halogéno-3-hydroxyméthyl-nitrobenzène disubstitué de formule (C)



(C)

dans laquelle, Hal représente un atome d'halogène, et R_1 et R_2 sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ;

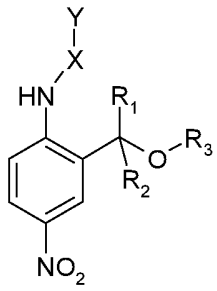
(c) une étape d'alkylation du composé de formule (C), obtenu à l'étape précédente, pour obtenir un dérivé alkylé de formule (D)



(D)

dans laquelle, Hal représente un atome d'halogène ; R_1 et R_2 sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ; et R_3 est tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 et 4 à 6 ;

(d) une étape de N-substitution de l'atome d'halogène du composé de formule (D), obtenu à l'étape précédente, pour obtenir le composé de formule (E)



(E)

dans laquelle, Hal, R_1, R_2 et R_3 sont tels que définis précédemment, X représente un radical alkyle en C_1 à C_4, et Y représente un radical aryle ; et

(e) une étape de réduction du composé de formule (E), obtenu à l'étape précédente, pour obtenir le composé de formule (I).

9. Utilisation d'un ou plusieurs composés para-phénylèdiamine de formule (I), telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, et/ou leurs solvates, pour la coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

10. Composition comprenant un ou plusieurs composés para-phénylènediamine de formule (I), telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, et/ou leurs solvates.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'agent oxydant chimique est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et leurs mélanges.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles choisies parmi les para-phénylènediamines différentes des para-phénylènediamines de formule (I), les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs coupleurs d'oxydation, de préférence choisis parmi méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.

15. Procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur lesdites fibres une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 11 à 14.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 819875
FR 1562981

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 02/058658 A1 (CLAIROL INC [US]) 1 août 2002 (2002-08-01) * pages 34,36,38; revendications 1,11,21 *	1-15	C07C217/44 A61K8/41 A61Q5/10
A	EP 1 120 105 A2 (SQUIBB BRISTOL MYERS CO [US]) 1 août 2001 (2001-08-01) * page 11; revendications 1,10,12 *	1-15	
A	US 4 840 639 A (HUSEMEYER HANS [DE] ET AL) 20 juin 1989 (1989-06-20) * revendications 1,2,3,9 *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07D A61K A61Q C07C

Date d'achèvement de la recherche: 23 août 2016

Examinateur: Voyiazoglou, D

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1562981 FA 819875

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-08-2016
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 02058658	A1	01-08-2002	AU	2002236808 B2	28-04-2005
			CA	2433686 A1	01-08-2002
			CN	1487818 A	07-04-2004
			EP	1359887 A1	12-11-2003
			JP	2004517912 A	17-06-2004
			MX	PA03006544 A	22-09-2003
			US	2003131422 A1	17-07-2003
			WO	02058658 A1	01-08-2002
EP 1120105	A2	01-08-2001	AT	300276 T	15-08-2005
			AU	3097901 A	07-08-2001
			CA	2332172 A1	27-07-2001
			CN	1404384 A	19-03-2003
			DE	60112136 D1	01-09-2005
			DE	60112136 T2	01-06-2006
			EP	1120105 A2	01-08-2001
			JP	2001253857 A	18-09-2001
			MX	PA01000558 A	06-08-2002
			US	6342079 B1	29-01-2002
			WO	0154656 A1	02-08-2001
US 4840639	A	20-06-1989	AR	223344 A1	14-08-1981
			AU	530972 B2	04-08-1983
			CA	1128863 A	03-08-1982
			DE	2831847 A1	07-02-1980
			DK	80580 A	25-02-1980
			EP	0007537 A1	06-02-1980
			GR	68184 B	09-11-1981
			JP	H0146487 B2	09-10-1989
			JP	S55500519 A	14-08-1980
			MX	150812 A	24-07-1984
			NO	792394 A	22-01-1980
			PL	217214 A1	21-04-1980
			US	4840639 A	20-06-1989
			WO	8000214 A1	21-02-1980
			ZA	7903378 B	30-07-1980

EPO FORM P0465