

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.05.14.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.11.15 Bulletin 15/47.

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.

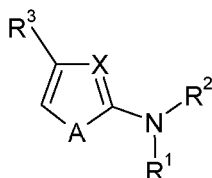
⑦2 Inventeur(s) : LAGRANGE ALAIN et LALLEMAN
BORIS.

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

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

⑤4 COMPOSITION POUR COLORER LES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UNE BASE D'OXYDATION ET
UN COUPLEUR HETEROARYLE PARTICULIER.

⑤7 L'invention a pour objet une composition comprenant:
i) au moins une base d'oxydation de préférence de type
hétérocyclique et/ou paraphénylènediamine; et
ii) au moins un coupleur hétéroaryle de formule (I),



avec R¹, R², R³, A et X sont tels que définis dans la
description;

L'invention a également pour objet un procédé de colo-
ration des fibres kératiniques mettant en oeuvre les ingréd-
ients i) et ii); un kit comprenant les ingrédients i) et ii); et
l'utilisation de l'ingrédient i) associé à ii) pour colorer les
fibres kératiniques.

La composition de l'invention conduit à des colorations
particulièrement puissantes, chromatiques et peu sélec-
tives.



COMPOSITION POUR COLORER LES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UNE BASE D'OXYDATION ET UN COUPLEUR HETEROARYLE PARTICULIER

L'invention a pour objet une composition comprenant i) au moins une base d'oxydation de préférence de type hétérocyclique et/ou paraphénylènediamine, ii) au moins un coupleur hétéroaryle particulier de préférence aminothiazole ; un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre les ingrédients i) et ii) ; un kit comprenant les ingrédients i) et ii) et l'utilisation de l'ingrédient i) associé à ii) pour colorer les fibres kératiniques.

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 paraphénylènediamines, 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.

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

Le procédé de coloration d'oxydation consiste donc à appliquer sur les fibres kératiniques, une composition tinctoriale comprenant des bases d'oxydation ou un mélange de bases d'oxydation et des coupleurs avec du peroxyde d'hydrogène à titre d'agent oxydant, à laisser diffuser, puis à rincer les fibres.

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

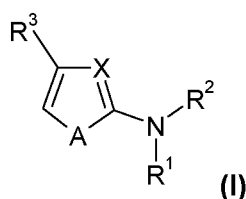
shampoings, la transpiration et être aussi trop sélectives, c'est-à-dire que l'écart de coloration est trop important le long d'une même fibre kératinique qui est différemment sensibilisée entre sa pointe et sa racine.

Les composés thiazoles ont été utilisés dans la synthèse de colorants
 5 (aza)méthines transférables thermiquement sur des matériaux synthétiques (voir par ex. US 5,892,046) ou des colorants doubleurs de fréquences laser (voir par ex. WO 02080160). Certains dérivés thiophènes sont connus pour donner du corps aux cheveux (WO 2003063809). Des dérivés de 2-aminofuranes ont également été utilisés pour la coloration d'oxydation (EP 1498109). Ces derniers ne donnent pas toujours des
 10 colorations des fibres kératiniques satisfaisantes, notamment en termes de montée de la couleur sur la fibre ou en terme de sélectivité.

L'un des objets de la présente invention est de notamment proposer des compositions de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres
 15 kératiniques humaines telles que les cheveux, qui sont notamment capables de conduire à un large champ de couleurs avec des colorations puissantes, peu sélectives et tenaces vis-à-vis des agents extérieurs (tels que les shampoings, la lumière, la transpiration ou les intempéries).

Ce but est atteint par la présente invention qui a notamment pour objet une composition de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques
 20 humaines telles que les cheveux, comprenant :

- i) au moins une base d'oxydation ;
- ii) au moins un coupleur hétéroaryle de formule (I) :



ainsi que ses sels d'acide ou de base, organique ou minérale, ses isomères
 25 optiques, géométriques, ses tautomères ou ses solvates tels que les hydrates, composé de formule (I) dans lequel :

- A représente les atomes d'oxygène ou de soufre, de préférence soufre ;
- X représente un atome d'azote ou un groupe C-R⁴ ;
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent i) un (C₁-C₄)groupe alkyle,
 30 linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes éventuellement hydrogéné ou (C₁-C₄)alkylé, et/ou éventuellement substitué, ii) aryle éventuellement substitué ; iii)

hétéroaryle éventuellement substitué ; iv) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué ; ou alors

R¹ et R² forment ensemble avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycloalkyle, éventuellement substitué, le cycle pouvant comprendre en outre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, préférentiellement ledit hétérocycle étant à 5 ou 6 chaînons tel que morpholino, pipérazino, pypéridino;

- R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent i) un (C₁-C₄)groupe alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes éventuellement hydrogéné ou (C₁-C₄)alkylé, et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ; ii) aryle éventuellement substitué ; iii) hétéroaryle éventuellement substitué ou iv) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué.

15 L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formule (I) pour la teinture par oxydation de fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

20 La composition de l'invention conduit à des colorations particulièrement puissantes, chromatiques et peu sélectives. De plus, la montée de la couleur des fibres kératiniques traitées avec la composition de l'invention est très satisfaisante. La composition permet également d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, 25 telles que lumière, intempéries, lavage, transpiration. Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention permettent en outre d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs

Par « *montée* » de la couleur des fibres kératiniques, on entend au sens de la présente invention, la variation de coloration entre des mèches de cheveux blancs non colorées et des mèches de cheveux colorées. 30

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de la présente 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 35 de valeurs sont comprises dans ce domaine.

L'expression « *au moins un* » est équivalente à l'expression « *un ou plusieurs* ».

- par « *éventuellement substitué* » après les expressions « *aryle* » ou

« *hétéroaryle* », « *cycloalkyle* », « *hétérocyclique* », « *hétérocycloalkyle* », cela sous-entend que ledit cycle peut être substitué par au moins un atome ou groupe choisi parmi :

- halogène tel que chlore, fluor ou brome ;
- 5 • alkyle en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₆, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alkoxy en C₁-C₂, (poly)-hydroxyalkoxy en C₂-C₄, acylamino, carboxy, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxy ou, les deux radicaux pouvant former avec
- 10 l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;
- hydroxy ;
- 15 • alkoxy en C₁-C₂ ;
- (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
- amino ;
- nitro, nitroso ou cyano ;
- hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;
- 20 • aryle tel que phényle,
- hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons ;
- amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins :
 - i) un groupe hydroxy,
 - 25 ii) un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- 30 • acylamino (-N(R)-C(X)R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂, avec X représentant oxygène, soufre ou NR avec R tel que défini précédemment, de préférence X = O ;
- 35 • carbamoyle ((R)₂N-C(X)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle avec X représentant oxygène, soufre ou NR avec R tel que défini précédemment de préférence X = O ;
- carboxy ou ester, (-O-C(O)R'') ou (-C(O)OR''), dans lesquels le radical R'' est

un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R'' est un radical alkyle en C₁-C₂ ; le radical carboxy pouvant se trouver sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;

- 5 • alkylsulfonylamino (R'S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ;
- 10 • aminosulfonyle ((R)₂N-S(O)₂-), ou hétéroarylsulfonyle (R'''-S(O)₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et R''' représente un hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons non substitué tel que thiophényle ou furanyle ;
- 15 • -SO₃H ;
- 15 • (poly)halogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle (CF₃) ;
- un radical, (hétéro)cyclique, (hétéro)cycloalkyle ou une partie non aromatique d'un radical (hétéro)aryle, peut également être substitué par un ou plusieurs groupes oxo ;
- un radical « *aryle* » représente un groupe mono ou polycyclique, hydrocarboné, 20 condensé ou non, comprenant de 6 à 22 atomes de carbones, et dont au moins un cycle est aromatique ; particulièrement le radical aryle est un phényle, biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphtyle et plus préférentiellement phényle ;
- un radical « *hétéroaryle* » représente un groupe mono ou polycyclique, condensé 25 ou non, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisi parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, 30 benzoxazolyle, pyridinyle, tetrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyltriazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, 35 thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrylyle, triazolyle, xanthyle et son sel d'ammonium ;
- un radical « *cycloalkyle* » est un radical non aromatique, mono ou polycyclique, hydrogénocarboné, condensé ou non, contenant de 5 à 22 atomes de carbone, pouvant comporter de une à plusieurs insaturations tel que cyclohexyle ou

cyclopentyle ;

- un radical « *hétérocycloalkyle* » est un radical non aromatique, saturé, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 chaînons, comportant de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium morpholinyle, thiomorpholinyle, pipéridinyle, pipérazinyle, pyrrolidinyle, tétrahydrofuranyle, tétrahydrothiophényle, azépanyle, thioazépanyle ; préférentiellement morpholino ;
- un radical « *alkyle* » est un radical hydrocarboné en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, de préférence en C₁-C₆ ; particulièrement en C₁-C₄ tel que méthyle ou éthyle ;
- l'expression « *éventuellement substitué* » attribué au radical alkyle sous-entend que ledit radical alkyle peut être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alkoxy en C₁-C₄, iii) acylamino, iv) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote, v) phényle, vi) (C₁-C₆)alcoxycarbonyle, vii) (C₁-C₆)alkylcarbonyloxy, viii) H-C(O)-O- ;
- un radical « *alkoxy* » est un radical alkyl-oxy ou alkyl-O- pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₆ préférentiellement en C₁-C₈ ; particulièrement en C₁-C₄ tel que méthoxy ou éthoxy, et lorsque le groupe alkoxy est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra ;
- un radical « *(poly)halogénoalkyle* » est un radical « *alkyle* » tel que défini précédemment dans lequel un ou plusieurs atome d'hydrogènes sont substitués ou remplacés par un ou plusieurs atomes d'halogène tels que l'atome de fluor, de chlore ou de brome, comme polyhalogénoalkyle on peut citer le groupe trifluorométhyle ;
- un radical « *alkylthio* » est un radical alkyl-S- pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁-C₈ préférentiellement en C₁-C₆ ; particulièrement en C₁-C₄ tel que méthylthio ou éthylthio, et lorsque le groupe alkylthio est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra ;
- un contre-ion anionique est organique ou minéral préférentiellement choisi parmi les anions halogénures tels que Cl⁻, Br⁻, I⁻, et les anions organiques tels que mésylates.

De plus, sauf indication contraire, les bornes délimitant l'étendue d'une plage de valeurs sont comprises dans cette plage de valeurs.

D'une manière générale, on entend par sels d'addition de composés les sels

d'addition de ces composés avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les dodécylbenzènesulfonates, les phosphates et les acétates de préférence les chlorhydrates, les citrates, les succinates, les tartrates, les phosphates, les lactates ou les sels d'addition de ces composés avec un agent alcalin tel qu'un hydroxyde ou un (bi)carbonate alcalin ou alcalino terreux, l'ammoniaque, les amines organiques et en particulier les alcanolamines.

Les solvates de composés représentent plus particulièrement les hydrates de tels composés et/ou l'association de tels composés avec un alcool linéaire ou ramifié en C₁-C₄ tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.

La composition de la présente invention est particulièrement utile pour la coloration par oxydation de fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines.

15 i) la ou les bases d'oxydation :

La composition de l'invention comprend une ou plusieurs bases d'oxydation i).

Particulièrement les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition. Préférentiellement la ou les bases d'oxydation de l'invention sont choisies parmi les paraphénylènediamines et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine,

la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2-β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs
 5 sels d'addition avec un acide.

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

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)
 15 tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino
 25 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

Parmi les bases hétérocycliques, on peut en particulier les dérivés pyridiniques, les
 30 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, et leurs sels d'addition.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308.

A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino
 5 pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-
 10 diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-
 15 éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; le 2-β-hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; le 2-(4-diméthylpypérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; ainsi que leurs sels d'addition.

Plus particulièrement les bases d'oxydation selon l'invention sont choisies parmi les
 20 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyridines de préférence substituées en position 2 par :

- a) un groupe (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino les groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino, ou imidazolium ;
- b) un groupe hétérocycloalkyle comprenant de 5 à 7 chainons, et de 1 à 3 hétéroatomes, cationique ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs
 25 groupes (C₁-C₆)alkyle tel que di(C₁-C₄)alkylpipérazinium ;
- c) un groupe (C₁-C₆)alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que β-hydroxyalkoxy ainsi que leurs sels d'addition.

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
 30 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 leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets
 35 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, et leurs sels d'addition. De préférence les bases d'oxydation hétérocycliques de l'invention sont choisies parmi les 4,5-diaminopyrazoles telle que le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino 1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

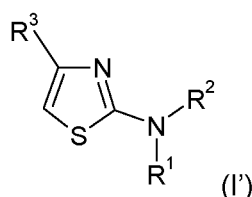
La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentes en une quantité comprise allant de 0,001 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 6 %.

Dans une variante de l'invention la composition de l'invention comprend au moins une base d'oxydation hétérocyclique.

ii) le ou les coupleurs de formule (I) :

La composition de l'invention comprend un ou plusieurs coupleurs hétéroaryle de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment.

Préférentiellement le ou les coupleurs hétéroaryle de formule (I) sont choisis parmi les thiazolyle (I') i.e. sont tels que A représente un atome de soufre et X représente un atome d'azote :



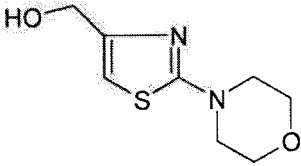
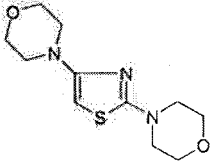
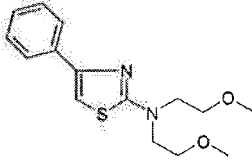
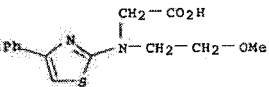
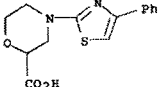
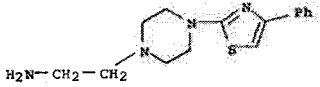
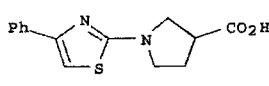
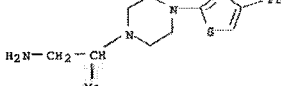
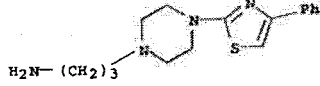
ainsi que ses sels d'acide ou de base, organique ou minérale, ses isomères optiques, géométriques, ses tautomères ou ses solvates tels que les hydrates, avec R¹, R² et R³ tels que définis précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les coupleurs sont tels que dans la formule (I) ou (I') : R^1 et R^2 , représentent i) un groupe (C_1-C_4) alkyle éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou azote, de préférence par au moins un atome d'oxygène.

5 Selon une autre variante avantageuse de l'invention le ou les coupleurs sont tels que dans la formule (I) ou (I') : R^1 et R^2 , forment ensemble avec l'atome d'azote qui les portent un groupe hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons, de préférence à 6 chaînons, éventuellement substitué tel que morpholino, pipérazino, ou pipéridino, particulièrement morpholino.

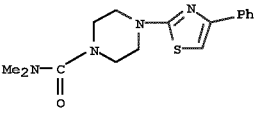
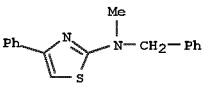
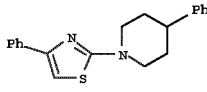
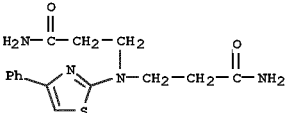
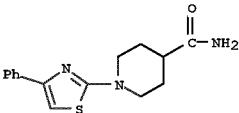
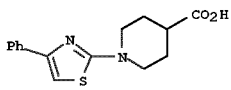
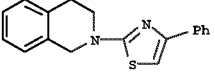
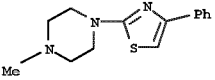
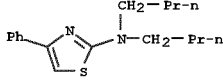
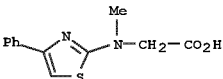
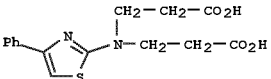
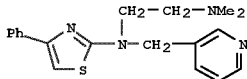
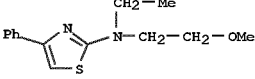
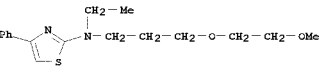
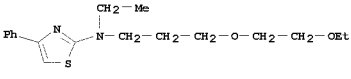
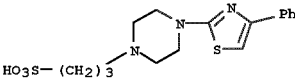
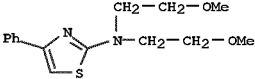
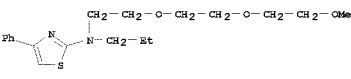
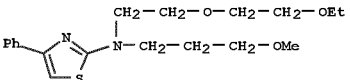
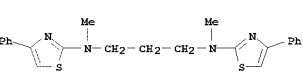
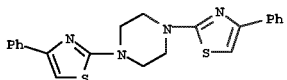
10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les coupleurs sont tels que dans la formule (I) ou (I') : R^3 représente i) un groupe (C_1-C_4) alkyle éventuellement substitué, de préférence par au moins un groupe hydroxy ; ii) un groupe aryle éventuellement substitué tel que phényle ; ou iii) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons, de préférence à 6 chaînons, éventuellement substitué tel que morpholino, pipérazino, 15 ou pipéridino, particulièrement morpholino.

Parmi les composés de formule (I) ou (I'), on peut citer à titre d'exemple, les composés suivants :

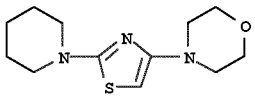
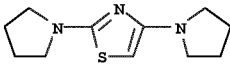
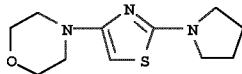
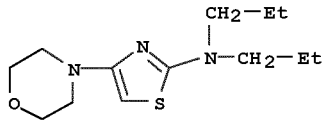
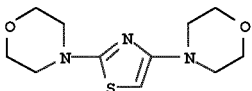
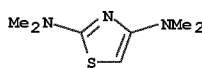
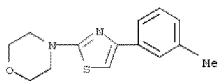
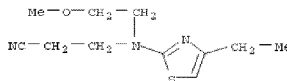
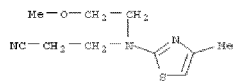
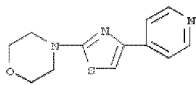
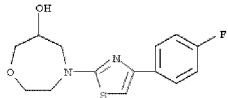
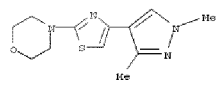
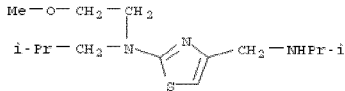
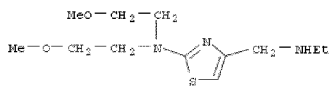
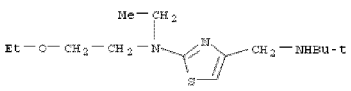
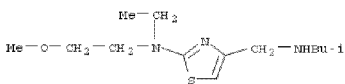
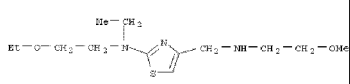
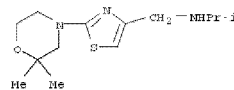
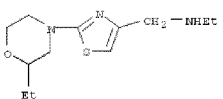
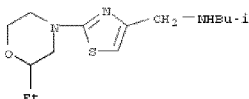
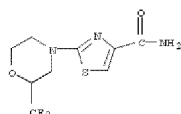
 1	 2	 3
126533-98-8 (2-Morpholin-4-yl-thiazol-4-yl)-methanol	169195-54-4 4,4'-(2,4-thiazole-diyl)bis	Bis-(2-methoxy-ethyl)-(4-phenyl-thiazol-2-yl)-amine
		
1303757-32-5 Glycine, N-(2-methoxyethyl)-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)	1291897-04-5 2-Morpholinecarboxylic acid, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	1284733-75-0 1-Piperazineethanamine, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)
		
1282558-49-9 3-Pyrrolidinecarboxylic acid, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	1282507-44-1 1-Piperazineethanamine, 1-methyl-4-(4-phenyl-2-	1282370-84-6 1-Piperazinepropanamine, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)

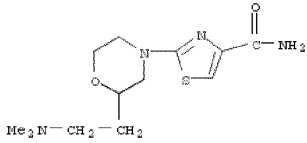
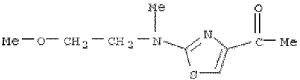
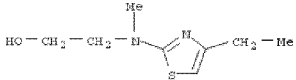
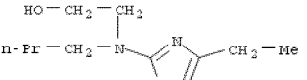
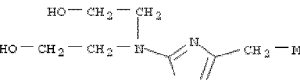
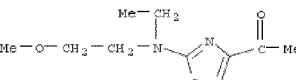
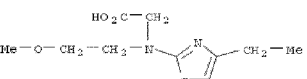
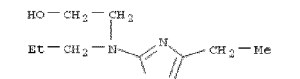
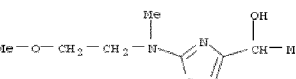
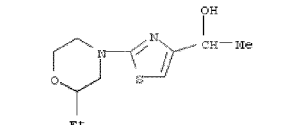
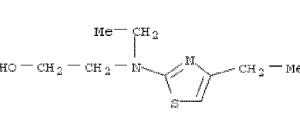
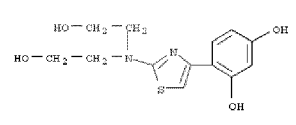
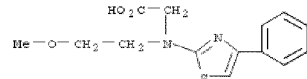
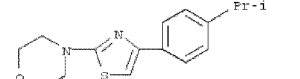
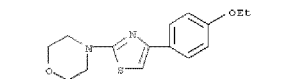
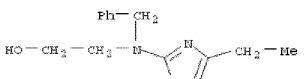
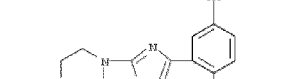
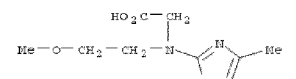
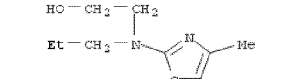
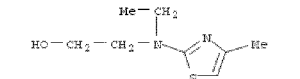
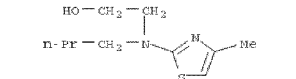
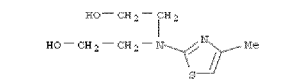
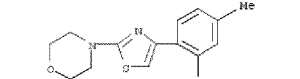
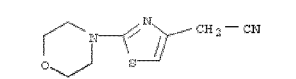
	thiazolyl)-	
1270783-46-4 Propanoic acid, 2-methyl-3-[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]	1184823-99-1 β -Alanine, N-methyl-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)	1183145-57-4 β -Alanine, N-ethyl-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)
1179899-35-4 Glycine, N-ethyl-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)	1179266-55-7 Glycine, N-(4-phenyl-2-thiazolyl)-N-propyl	1156376-29-2 1-Piperazineacetic acid, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)
1156152-39-4 Butanoic acid, 4-[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]	943337-52-8 Methanesulfonamide, N-[1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-4-piperidinyll-	933827-86-2 Piperazine, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-4-(2-thienylsulfonyl)
928026-91-9 4-Piperidineethanol, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)	927803-58-5 3-Piperidinecarboxylic acid, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	898246-34-9 Glycine, N-[4-[[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]benzoyl]-
898246-20-3 β -Alanine, N-[4-[[ethyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]benzoyl]-	886614-39-7 Propanoic acid, 2-[[4-[2-[heptyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]ethyl]-2-thiazolyl]thio]-2-methyl-	858114-97-3 3-Pyridinemethanol, 6-[[[(2-phenylethyl)(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]-
858114-75-7 Benzenemethanol, 3-[[[(2-phenylethyl)(4-phenyl-2-thiazolyl)	858114-71-3 Benzenemethanol, 4-[[[(4-phenyl-2-thiazolyl)[2-(2-pyridinyl)	857496-78-7 1-Piperazinecarboxamide, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-

amino]methyl]-	ethyl]amino]methyl]-	
851523-24-5 Pyrrolo[3,4-c]pyrrole, octahydro-2-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	837386-75-1 Piperazine, 1-(ethylsulfonyl)-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	775270-75-2 1-Piperazinecarboximidamide, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-
743372-21-6 1-Piperazinecarbodithioic acid, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	696633-56-4 Piperazine, 1-[4-(3-nitrophenyl)-2-thiazolyl]-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	695198-50-6 Piperazine, 1-[4-(4-methoxyphenyl)-2-thiazolyl]-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-
695160-01-1 1H-Azepine, hexahydro-1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	691904-94-6 Benzenemethanol, 3-[[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]	691904-88-8 Benzenemethanol, 4-[[[(4-phenyl-2-thiazolyl)propylamino]methyl]
691904-86-6 Benzenemethanol, 4-[[ethyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]	691903-92-1 Benzenepropanoic acid, 4-[[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]-	685107-19-1 Piperazine, 1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-
480999-15-3 2-Thiazolamine, N,N-dihexyl-4-phenyl	447428-28-6 Piperazine, 1-(methylsulfonyl)-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)	441357-38-6 4-[Methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)aminomethyl]benzyl alcohol
392643-02-6 1-(4-Phenyl-1,3-thiazol-2-yl)-4-piperidinone	380828-82-0 1-[1-(4-Phenyl-2-thiazolyl)-4-piperidiny]amine	346662-46-2 3-Piperidinecarboxamide, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)
345990-58-1 Thiazole, 4-phenyl-2-(3-phenyl-1-pyrrolidinyl)	345990-52-5 Piperidine, 4-methyl-1-(4-phenyl-2-thiazolyl)	312504-57-7 Piperazine, 1-phenyl-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)

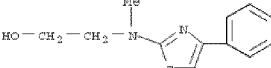
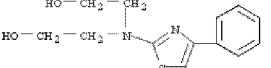
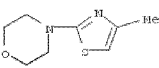
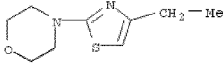
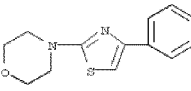
		
309734-77-8 1-Piperazinecarboxamide, N,N-dimethyl-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)	309732-99-8 2-Thiazolamine, N-methyl-4-phenyl-N-(phenylmethyl)-	309282-11-9 Piperidine, 4-phenyl-1-(4-phenyl-2-thiazolyl)
		
300686-24-2 Propanamide, 3,3'-[(4-phenyl-2-thiazolyl)imino]bis	299922-31-9 4-Piperidinecarboxamide, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	299922-24-0 4-Piperidinecarboxylic acid, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)
		
299922-22-8 Isoquinoline, 1,2,3,4-tetrahydro-2-(4-phenyl-2-thiazolyl)	231963-95-4 Piperazine, 1-methyl-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)	169037-17-6 2-(Dibutylamino)-4-phenylthiazole
		
141115-10-8 Glycine, N-methyl-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)	138537-78-7 β -Alanine, N-(2-carboxyethyl)-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	136468-43-4 1,2-Ethanediamine, N1,N1-dimethyl-N2-(4-phenyl-2-thiazolyl)-N2-(3-pyridinylmethyl)
		
133694-26-5 2-Thiazolamine, N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-4-phenyl	133694-24-3 2-Thiazolamine, N-ethyl-N-[3-(2-methoxyethoxy)propyl]-4-phenyl	132865-54-4 2-Thiazolamine, N-[3-(2-ethoxyethoxy)propyl]-N-ethyl-4-phenyl
		
132292-90-1 1-Piperazinepropanesulfonic acid, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)	130531-64-5 2-Thiazolamine, N,N-bis(2-methoxyethyl)-4-phenyl	129719-98-8 2-Thiazolamine, N-[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl]-4-phenyl-N-propyl-
		
129719-95-5 2-Thiazolamine, N-[2-(2-ethoxyethoxy)ethyl]-N-(3-methoxypropyl)-4-phenyl-	128699-97-8 1,3-Propanediamine, N,N'-dimethyl-N,N'-bis(4-phenyl-2-thiazolyl)	128699-96-7 1,4-Bis(4-phenylthiazol-2-yl)piperazine

128699-95-6 1,2-Ethanediamine, N,N'-diethyl-N,N'-bis(4-phenyl-2-thiazolyl)	128699-84-3 1,2-Ethanediamine, N,N'-dimethyl-N,N'-bis(4-phenyl-2-thiazolyl)	125488-15-5 4-Phenyl-2-pyrrolidinothiazole
122320-82-5 Ethanol, 2-[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]	89314-44-3 2-Thiazolamine, N-butyl-N-ethyl-4-phenyl	84552-01-2 Ethanol, 2,2'-[(4-phenyl-2-thiazolyl)imino]bis
84551-96-2 Ethanol, 2-[ethyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino], 1-(hydrogen sulfate)	82721-96-8 2-Thiazolamine, N-(2,2-dimethylpropyl)-N-methyl-4-phenyl	75654-98-7 2-(Diethylamino)-4-phenylthiazole
69389-14-6 1-(4-Phenyl-2-thiazolyl)piperazine	34587-25-2 2-Piperidino-4-phenylthiazole	19983-28-9 2-Morpholino-4-phenylthiazole
6142-13-8 2-(Dimethylamino)-4-phenylthiazole	2-Thiazolamine, N,N-diethyl-4-(1-piperidiny)- 192332-28-8	2-Thiazolamine, N,N-diethyl-4-(4-morpholinyl)- 192332-26-6
192332-24-4 Piperidine, 1-[4-(1-pyrrolidiny)-2-thiazolyl]-	Morpholine, 4-[4-(1-piperidiny)-2-thiazolyl]- 192332-20-0	Morpholine, 4-[4-(1-piperidiny)-2-thiazolyl]- 192332-18-6
Morpholine, 4-[4-(1-pyrrolidiny)-2-thiazolyl]- 170492-35-0	2-Thiazolamine, N,N-diethyl-4-(1-pyrrolidiny)- 170492-33-8	Piperidine, 1,1'-(2,4-thiazolediyl)bis 170492-28-1
Piperidine, 1,1'-(2,4-thiazolediyl)bis 170492-28-1	Piperidine, 1,1'-(2,4-thiazolediyl)bis 170492-28-1	Piperidine, 1,1'-(2,4-thiazolediyl)bis 170492-28-1

4-Thiazolamine, N,N-diethyl-2-(1-pyrrolidinyl)- 170492-26-9	2-Thiazolamine, N,N-dipropyl-4-(1-pyrrolidinyl)- 169195-69-1	Piperidine, 1-[2-(1-pyrrolidinyl)-4-thiazolyl]- 169195-67-9
		
Morpholine, 4-[2-(1-piperidiny)-4-thiazolyl]- 169195-65-7	Thiazole, 2,4-di-1-pyrrolidinyl- 169195-63-5	Morpholine, 4-[2-(1-pyrrolidinyl)-4-thiazolyl]- 169195-61-3
		
2-Thiazolamine, 4-(4-morpholinyl)-N,N-dipropyl- 169195-57-7	Morpholine, 4,4'-(2,4-thiazolediyl)bis 169195-54-4	4-Thiazolediamine, N2,N2,N4,N4-tetramethyl-70310-46-2
		
1427988-09-7 Morpholine, 4-[4-(3-methylphenyl)-2-thiazolyl]-	1409712-48-6 Propanenitrile, 3-[(4-ethyl-2-thiazolyl)(2-methoxyethyl)amino]-	1408747-45-4 Propanenitrile, 3-[(2-methoxyethyl)(4-methyl-2-thiazolyl)amino]
		
1400302-74-0 Morpholine, 4-[4-(4-pyridinyl)-2-thiazolyl]-	1394469-80-7 1,4-Oxazepin-6-ol, 4-[4-(4-fluorophenyl)-2-thiazolyl]hexahydro	1389038-03-2 Morpholine, 4-[4-(1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-2-thiazolyl]-
		
1379280-95-1 4-Thiazolemethanamine, 2-[(2-methoxyethyl)(2-methylpropyl)amino]-N-(1-methylethyl)-	1379276-38-6 4-Thiazolemethanamine, 2-[bis(2-methoxyethyl)amino]-N-ethyl	1378907-60-8 4-Thiazolemethanamine, N-(1,1-dimethylethyl)-2-[(2-ethoxyethyl)ethylamino]
		
1378904-98-3 4-Thiazolemethanamine, 2-[ethyl(2-methoxyethyl)amino]-N-(2-methylpropyl)	1378757-36-8 4-Thiazolemethanamine, 2-[(2-ethoxyethyl)ethylamino]-N-(2-methoxyethyl)	1378756-38-7 4-Thiazolemethanamine, 2-(2,2-dimethyl-4-morpholinyl)-N-(1-methylethyl)
		
1378597-70-6 4-Thiazolemethanamine, N-ethyl-2-(2-ethyl-4-morpholinyl)-	1378435-11-0 4-Thiazolemethanamine, 2-(2-ethyl-4-morpholinyl)-N-(2-	1351081-58-7 4-Thiazolecarboxamide, 2-[2-(trifluoromethyl)-4-morpholinyl]

	methylpropyl)	
		
1351040-73-7 4-Thiazolecarboxamide, 2-[2-[2-(dimethylamino)ethyl]-4-morpholinyl]-	1343822-98-9 Ethanone, 1-[2-[(2-methoxyethyl)methylamino]-4-thiazolyl]-	1343670-12-1 Ethanol, 2-[(4-ethyl-2-thiazolyl)methylamino]-
		
1343133-67-4 Ethanol, 2-[butyl(4-ethyl-2-thiazolyl)amino]-	1342615-02-4 Ethanol, 2,2'-[(4-ethyl-2-thiazolyl)imino]bis	1342054-56-1 Ethanone, 1-[2-[ethyl(2-methoxyethyl)amino]-4-thiazolyl]-
		
1341439-60-8 Glycine, N-(4-ethyl-2-thiazolyl)-N-(2-methoxyethyl)-	1339541-62-6 Ethanol, 2-[(4-ethyl-2-thiazolyl)propylamino]-	1339319-53-7 4-Thiazolemethanol, 2-[(2-methoxyethyl)methylamino]-α-methyl
		
1339205-39-8 4-Thiazolemethanol, 2-(2-ethyl-4-morpholinyl)-α-methyl-	1339133-79-7 Ethanol, 2-[ethyl(4-ethyl-2-thiazolyl)amino]-	1335232-10-4 1,3-Benzenediol, 4-[2-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-4-thiazolyl]-
		
1303757-32-5 Glycine, N-(2-methoxyethyl)-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	1286070-28-7 Morpholine, 4-[4-[4-(1-methylethyl)phenyl]-2-thiazolyl]-	1286014-36-5 Morpholine, 4-[4-(4-ethoxyphenyl)-2-thiazolyl]-
		
1271608-86-6 Ethanol, 2-[(4-ethyl-2-thiazolyl)(phenylmethyl)amino]-	1252154-09-8 Morpholine, 4-[4-(2-methoxy-5-methylphenyl)-2-thiazolyl]-	1251030-88-2 Glycine, N-(2-methoxyethyl)-N-(4-methyl-2-thiazolyl)-
		
1250660-05-9 Ethanol, 2-[(4-methyl-2-thiazolyl)propylamino]-	1249721-04-7 Ethanol, 2-[ethyl(4-methyl-2-thiazolyl)amino]-	1249678-75-8 Ethanol, 2-[butyl(4-methyl-2-thiazolyl)amino]-
		

1247143-32-3 Ethanol, 2,2'-[[4-méthyl-2-thiazolyl]imino]bis	1136631-38-3 Morpholine, 4-[4-(2,4-diméthylphenyl)-2-thiazolyl]-	1023811-14-4 4-Thiazoleacetonitrile, 2-(4-morpholiny)-
1013299-22-3 Morpholine, 4-[4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-thiazolyl]-	1004719-00-9 Morpholine, 4-[4-(4-éthylphenyl)-2-thiazolyl]-	930082-29-4 Benzonitrile, 4-[2-(4-morpholiny)-4-thiazolyl]
923850-84-4 1,3-Benzenediol, 4-[2-(4-morpholiny)-4-thiazolyl]-	783252-70-0 Morpholine, 4-[4-(3,5-diméthyl-4-isothiazolyl)-2-thiazolyl]-	771436-47-6 Phenol, 2-[2-(4-morpholiny)-4-thiazolyl]-
746552-23-8 Morpholine, 4-(3-oxido-4-phenyl-2-thiazolyl)	732975-41-6 Morpholine, 4-[4-(4-méthylphenyl)-2-thiazolyl]-	521318-88-7 Morpholine, 4-[4-(2-méthoxyphenyl)-2-thiazolyl]-
265107-02-6 Morpholine, 4-[4-(trifluorométhyl)-2-thiazolyl]	256661-25-3 Morpholine, 4-[4-(4-méthoxyphenyl)-2-thiazolyl]	192332-20-0 Morpholine, 4-[4-(1-piperaziny)-2-thiazolyl]-
192332-18-6 Morpholine, 4-[4-(1-piperidiny)-2-thiazolyl]-	170492-35-0 Morpholine, 4-[4-(1-pyrrolidiny)-2-thiazolyl]-	169195-54-4 Morpholine, 4,4'-(2,4-thiazolediyl)bis-
164397-09-5 Morpholine, 4-[4-(1,1-diméthylethyl)-2-thiazolyl]-	145889-64-1 Phenol, 4-[2-(4-morpholiny)-4-thiazolyl]-	133694-26-5 2-Thiazolamine, N-éthyl-N-(2-méthoxyéthyl)-4-phenyl
130531-78-1 2-Thiazolamine, N-éthyl-4-(2-furanyl)-N-(2-méthoxyéthyl)	130531-76-9 2-Thiazolamine, 4-cyclohexyl-N,N-bis(2-méthoxyéthyl)-	130531-64-5 2-Thiazolamine, N,N-bis(2-méthoxyéthyl)-4-phenyl-
130531-63-4 2-Thiazolamine, N,N-bis(2-méthoxyéthyl)-4-(2-thienyl)-	C8 H12 N2 O2 S 2-(4-Morpholiny)-4-(hydroxyméthyl)thiazole	122320-85-8 Ethanol, 2-[méthyl(4-méthyl-2-thiazolyl)amino]-

		
122320-82-5 Ethanol, 2-[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]-	84552-01-2 Ethanol, 2,2'-[(4-phenyl-2-thiazolyl)imino]bis	58350-40-6 Morpholine, 4-(4-methyl-2-thiazolyl)-
		
41817-60-1 Morpholine, 4-(4-ethyl-2-thiazolyl)-	19983-28-9 2-Morpholino-4-phenylthiazole	

ainsi que leurs isomères optiques, leurs tautomères, et leurs sels d'addition avec un acide ou une base ; les coupleurs préférés de l'invention sont ceux de formule 1 à 3.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs de formule (I) sont généralement présents en une quantité comprise allant de 0,001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 6 %.

Coupleurs additionnels :

La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques différents de ceux de formule (I) tels que défini précédemment. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1-β-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β-hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl

pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, le 2-méthyl-5-aminophenol, le 5-N-(β - hydroxyethyl)amino-2-méthylphenol, le 3-aminophenol, le 3-amino-2-chloro-6-méthylphenol leurs sels d'addition avec un acide, et leurs mélanges.

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

10 Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont généralement présents en quantité totale incluant le ou les coupleurs de formule (I) allant de 0,001 à 30 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 6 %.

15 Colorants additionnels :

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition contient également un ou plusieurs colorants directs, synthétiques ou naturels, choisis parmi les espèces ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.

20 A titre d'exemples de colorants directs convenables, on peut citer les colorants directs azoïques ; les colorants (poly)méthéniques tels que les cyanines, les hémicyanines, et les styryles ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

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

Le ou les colorants directs représentent plus particulièrement de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

35 iii) le ou les corps gras :

Selon un mode préféré de l'invention la composition de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras.

Par corps gras, on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ambiante ordinaire (25°C) et à la pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans les solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, l'éthanol, le benzène, l'huile de vaseline ou le décaméthyl cyclopentasiloxane.

Ces corps gras ne sont ni polyoxyéthylénés ni polyglycérolés. Ils sont différents des acides gras car les acides gras salifiés constituent des savons généralement solubles en milieux aqueux.

Les corps gras sont notamment choisis parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone et en particulier les alcanes, les huiles d'origine animale, les huiles d'origine végétale, les glycérides synthétiques, les triglycérides naturels, les huiles fluorées d'origine synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des glycérides naturels ou synthétiques, les cires non siliconées, les silicones.

Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement un ou plusieurs groupements hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant 6 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitués, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

En ce qui concerne les alcanes en C₆-C₁₆, ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le dodécane, undécane, tridécane les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane. Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés de plus de 16 atomes de carbone, peuvent être choisis parmi les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®.

Parmi les huiles animales on peut citer le perhydrosqualène.

Parmi les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, on peut citer les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les

huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel;

5 Parmi les huiles fluorées, on peut citer le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC® PC1" et "FLUTEC® PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL®" par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M.

15 Les alcools gras utilisables dans les compositions cosmétiques de l'invention sont saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, et comportent de 6 à 30 atomes de carbone et plus particulièrement de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique.

La cire ou les cires susceptibles d'être utilisées dans la composition cosmétique sont choisies notamment, parmi la cire de Carnauba, la cire de Candelilla, et la cire d'Alfa, la cire de paraffine, l'ozokérite, les cires végétales comme la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée ou les cires absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la société BERTIN (France), les cires animales comme les cires d'abeilles, ou les cires d'abeilles modifiées (cerabellina) ; d'autres cires ou matières premières cireuses utilisables selon l'invention sont notamment les cires marines telles que celle vendue par la Société SOPHIM sous la référence M82, les cires de polyéthylène ou de polyoléfines en général.

En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés ci-dessus, on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{26} et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{26} , le nombre total de carbone des esters étant plus particulièrement supérieur ou égal à 10.

Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C_{12} - C_{15} ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate

d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate
 5 de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, de mirystyle, de stéaryle le stéarate d'hexyle,
 10 le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C_4 - C_{22} et d'alcools en C_1 - C_{22} et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C_2 - C_{26} .

15 On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de
 20 pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprâte de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisanonate de diéthylène
 25 glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol.

Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle, d'isopropyle, de myristyle, de cétyle, de stéaryle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le
 30 stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et l'isononanoate d'isononyle, l'octanoate de cétyle.

La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C_6 - C_{30} , de préférence en C_{12} - C_{22} . Il est rappelé que l'on entend par « *sucré* », des composés hydrocarbonés oxygénés qui possèdent
 35 plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

Comme sucres convenables, on peut citer par exemple le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose,

l'arabinose, le xylose, le lactose, et leurs dérivés notamment alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose.

Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et
 5 d'acides gras en C_6 - C_{30} , de préférence en C_{12} - C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

Les esters selon cette variante peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.

10 Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate, béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linolénate, caprate, arachidonates, ou leurs mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitate, oléo-stéarate, palmito-stéarate.

Plus particulièrement, on utilise les mono- et di- esters et notamment les mono- ou
 15 di- oléate, stéarate, béhénate, oléopalmitate, linoléate, linolénate, oléostéarate, de saccharose, de glucose ou de méthylglucose.

On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Glucate® DO par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.

On peut aussi citer à titre d'exemples d'esters ou de mélanges d'esters de sucre
 20 d'acide gras :

- les produits vendus sous les dénominations F160, F140, F110, F90, F70, SL40 par la société Crodesta, désignant respectivement les palmito-stéarates de sucrose formés de 73 % de monoester et 27 % de di- et tri-ester, de 61 % de monoester et 39 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 52 % de monoester et 48 % de di-, tri-, et tétra-ester, de
 25 45 % de monoester et 55 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 39 % de monoester et 61 % de di-, tri-, et tétra-ester, et le mono-laurate de sucrose;

- les produits vendus sous la dénomination Ryoto Sugar Esters par exemple référencés B370 et correspondant au béhénate de saccharose formé de 20 % de monoester et 80 % de di-triester-polyester;

- 30 - le mono-di-palmito-stéarate de sucrose commercialisé par la société Goldschmidt sous la dénomination Tegosoft® PSE.

Les silicones utilisables dans la composition cosmétique (A) de la présente invention, sont des silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de $5 \cdot 10^{-6}$ à $2,5$
 35 m^2/s à $25^\circ C$ et de préférence $1 \cdot 10^{-5}$ à $1 m^2/s$.

Les silicones utilisables conformément à l'invention peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au

moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements poly(oxyalkylène), les groupements aminés et les groupements alcoxy.

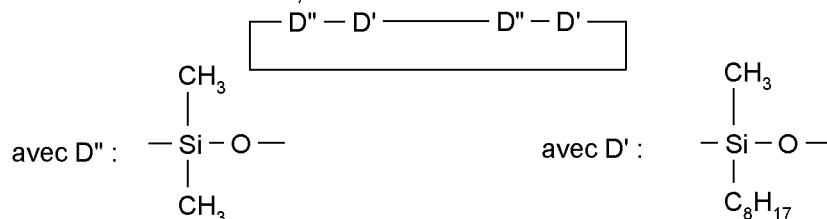
Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press. Elles peuvent être

5 volatiles ou non volatiles.

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C, et plus particulièrement encore parmi:

les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5
10 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE® 70045 V2 par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7158 par UNION CARBIDE, et SILBIONE® 70045 V5 par RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

15 On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/ méthylalkylsiloxane, tel que la SILICONE VOLATILE® FZ 3109 commercialisée par la société UNION CARBIDE, de formule :



On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des
20 composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

(ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et
25 présentant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25° C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

30 On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles, des gommes et des résines de polydialkylsiloxanes, des polyorganosiloxanes modifiés par les groupements organofonctionnels ci-dessus ainsi que leurs mélanges.

Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements
35 terminaux triméthylsilyl. La viscosité des silicones est mesurée à 25°C selon la norme

ASTM 445 Appendice C.

Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :

- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;
- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité 60 000 mm²/s ;
- les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de diméthiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.

Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C₁-C₂₀) siloxanes.

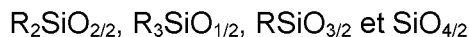
Les gommes de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment des polydialkylsiloxanes, de préférence des polydiméthylsiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane ou leurs mélanges.

Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou diméthiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;
- les mélanges d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;
- les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m²/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10-6m²/s. Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une

huile SF 96.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les motifs :



- 5 dans lesquelles R représente un alkyl possédant 1 à 16 atomes de carbone. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un groupe alkyle inférieur en C₁-C₄, plus particulièrement méthyle.

On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE
10 FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont des silicones de structure diméthyl/triméthyl siloxane.

On peut également citer les résines du type triméthylsiloxysilicate commercialisées notamment sous les dénominations X22-4914, X21-5034 et X21-5037 par la société SHIN-ETSU.

- 15 Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.

Outre, les silicones décrites ci-dessus les silicones organomodifiées peuvent être
20 des polydiaryl siloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkyl-arylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment.

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou
25 ramifiés de viscosité allant de $1 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C.

Parmi ces polyalkylarylsiloxanes, on peut citer à titre d'exemple les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

- les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;
- les huiles des séries RHODORSIL® 70 633 et 763 de RHODIA ;
- 30 - l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF
35 1154, SF 1250, SF 1265.

Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en C₆-C₂₄ tels que les produits dénommés

diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C₁₂)-méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

5 - des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C₁-C₄ ;

10 - des groupements alcoylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT.

Les corps gras sont avantageusement choisis parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone et en particulier les alcanes, les huiles d'origine
15 végétale, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les silicones ou leurs mélanges.

De préférence, le corps gras est une huile (composé liquide à la température de 25 °C et à la pression atmosphérique).

De préférence, le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C₆-
20 C₁₆, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides ou leurs mélanges. Mieux encore le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline et les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes.

Les corps gras sont de préférence présents dans une teneur supérieure à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 La composition tinctoriale qui comprend le ou les coupleurs (I) présente une teneur en corps gras allant de préférence de 10 à 80% en poids, et encore plus particulièrement allant de 20 à 80% en poids, mieux de 25 à 75% en poids, et tout particulièrement de 40 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, plus préférentiellement entre 50 et 60 % en poids par rapport au poids total
30 de la composition tinctoriale.

iv) Le ou les catalyseurs métalliques

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition qui comprend
35 un ou plusieurs coupleurs de formule (I) tels que définis précédemment comprend en outre un ou plusieurs catalyseurs métalliques.

Les « catalyseurs métalliques » sont des composés qui comportent dans leur structure un ou plusieurs métaux.

Les métaux sont choisis parmi les métaux de transition, les métaux de terres rares

et leurs alliages. En particulier, les métaux sont choisis parmi les métaux de transition et les métaux de terres de rares.

Parmi les métaux de transition, on peut notamment citer le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le zinc, le platine, le nickel, le titane, l'argent, le zirconium, le chrome,
5 le molybdène, le tungstène, le platine, l'or, le vanadium et parmi ceux-ci tout particulièrement le manganèse.

Parmi les métaux de terre rare, on peut notamment citer le cérium.

Ainsi les catalyseurs métalliques sont notamment des catalyseurs à base de métaux de transition et de métaux de terres rares, et plus particulièrement des
10 catalyseurs à base de manganèse, de vanadium ou de cérium.

Les catalyseurs métalliques mis en œuvre peuvent se trouver sous forme de sels métalliques, d'oxydes métalliques, de complexes métalliques et leurs mélanges.

Par « *complexes métalliques* », on entend au sens de la présente invention des systèmes dans lesquels l'ion métallique, c'est-à-dire l'atome central, est lié à un ou
15 plusieurs donneurs d'électrons, appelés ligands, par le biais de liaisons chimiques. Comme exemple on peut citer les porphyrines et les phtalocyanines notamment cationiques.

De préférence, les catalyseurs métalliques mis en œuvre dans le procédé de coloration sont choisis parmi les sels de métaux.

20 Au sens de la présente invention, on entend par « *sels de métaux* », les sels issus de l'action d'un acide sur un métal.

Préférentiellement, les catalyseurs métalliques mis en œuvre dans le procédé de coloration sont choisis parmi les sels de métaux de transition, tels que les sels de manganèse, et les sels de métaux de terres rares, tels que les sels de cérium, ainsi
25 que leurs mélanges.

Les sels métalliques peuvent être des sels inorganiques ou organiques.

Selon une variante, les sels de métaux sont inorganiques et peuvent être choisis parmi les halogénures, les carbonates, les sulfates et les phosphates, notamment les halogénures hydratés ou non.

30 Selon une autre variante préférée, les sels métalliques sont de degré d'oxydation II et possède deux ligands issu d'acide carboxylique en C₂-C₁₀ ou de (poly)hydroxyacide.

Par « *acide carboxylique* » on entend un acide carboxylique comprenant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence linéaire et/ou saturée, comprenant de 1 à 10 atome de carbone, et comprenant de 1 à
35 4 groupes carboxyliques -C(O)-OH, dont au moins une desdites fonctions -C(O)-OH est sous la forme carboxylate -C(O)-O⁻ complexée avec l'atome de métal, de préférence Mn(II).

Par « *(poly)hydroxyacide* » on entend tout acide carboxylique qui comprend une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence

saturée et/ou linéaire, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et de 1 à 9 groupes hydroxy, et comprenant de 1 à 4 groupes carboxyliques $-C(O)-OH$, dont au moins une desdites fonctions $-C(O)-OH$ est sous la forme carboxylate $-C(O)-O^-$ complexée avec l'atome de métal, de préférence $Mn(II)$.

- 5 Plus particulièrement le sel métallique est complexé par deux groupes carboxylates tels que celui de formule (II) :



ainsi que ses solvates tels que les hydrates et leurs énantiomères

Formule (II) dans laquelle :

- 10 - M représente un métal (II) ou métal²⁺ de degré d'oxydation 2,
 - R_a et R_b , identiques ou différents, représentent un groupe (poly)(hydroxy)(C_1-C_6)alkyle. Particulièrement, les catalyseurs métalliques sont choisis parmi les sels d'acide organique de métaux de transition, notamment de manganèse, et les sels inorganiques de métaux de terres rare, notamment de cérium.

- 15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le manganèse n'est pas un oxyde mais un sel de manganèse.

Les sels de métaux organiques peuvent être plus particulièrement choisis parmi les sels d'acides organiques tels que les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates et les tartrates,
 20 notamment les gluconates.

Plus préférentiellement, les catalyseurs métalliques sont choisis parmi le gluconate de manganèse et le chlorure de cérium heptahydrate, notamment le gluconate de manganèse. De préférence le ou les catalyseurs métalliques sont choisis parmi les composés de formule (II) et plus particulièrement représente du gluconate de
 25 manganèse.

Les catalyseurs métalliques peuvent être présents dans une teneur allant de 0,001 à 10% en poids, de préférence dans une teneur allant de 0,001 à 1% en poids, mieux allant de 0,01 à 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Le milieu des compositions

.De préférence, toutes les compositions mises en œuvre dans le procédé de coloration de l'invention sont des compositions aqueuses.

Par « *composition aqueuse* », on entend une composition comprenant plus de 5 %
 35 en poids d'eau, de préférence plus de 10 % en poids d'eau, et de manière encore plus avantageuse plus de 20 % en poids d'eau.

Encore plus préférentiellement la concentration en eau des compositions de l'invention peut aller de 10 à 90 %, mieux de 20 à 80 % du poids total de la composition. Les compositions de l'invention peuvent éventuellement comprendre un

ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C₂-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le glycérol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le
5 monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Le ou les solvants organiques, s'ils sont présents, représentent une teneur allant habituellement de 1 à 40 % en poids, et de préférence allant de 5 à 30 % en poids par
10 rapport au poids de la composition les contenant.

Les adjuvants :

La composition tinctoriale de l'invention comprenant le ou les coupleurs de formule
15 (I) de l'invention peut contenir en outre des ingrédients additionnels.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut ainsi renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques,
20 non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents
25 filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Les adjuvants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

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

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

Le pH

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement

compris entre 2 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Dans la composition de l'invention qui comprend le ou les coupleurs de formule (I) et la ou les bases d'oxydation il varie de préférence de 6,5 à 12, mieux de 7 à 12.

Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalins additionnels, tels que ceux mentionnés ci-après habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

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

v) Les agents alcalins :

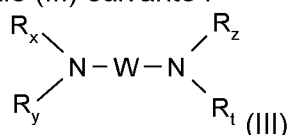
De préférence, la composition tinctoriale comprend un ou plusieurs agents alcalins, organiques ou minéraux, de préférence organiques.

Le ou les agents alcalins peuvent être minéraux ou organiques.

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 ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule (III) suivante :



Formule (III) dans laquelle W est un radical divalent alkylène en C_1-C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-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-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6 , aminoalkyle en C_1-C_6 .

On peut citer à titre d'exemple d'amines de formule (III), 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 C₁-C₈ 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 C₁-C₄.

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 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 (IV) suivante, ainsi que leurs sels R-CH₂-CH(NH₂)-C(O)-OH (IV) dans laquelle R représente un groupe choisi parmi imidazolyle, de préférence imidazolyl-4-yl ; aminopropyle ; aminoéthyle ; -(CH₂)₂N(H)-C(O)-NH₂ ; et -(CH₂)₂-N(H)-C(NH)-NH₂.

Les composés correspondants à la formule (IV) 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 glycocytamine, 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.

5 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 de l'invention
10 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 (III).

Encore plus préférentiellement le ou les agents alcalins sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, tout particulièrement la monoéthanolamine (MEA).

15 Mieux encore le ou les agents alcalins sont choisis parmi les alcanolamines, tout particulièrement la monoéthanolamine (MEA).

vi) Les agents oxydants chimiques :

20 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition tinctoriale comprend au moins un agent oxydant chimique. On entend par « *agent oxydant chimique* » un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

Préférentiellement la composition de l'invention contient un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

25

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

30 Plus particulièrement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates 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. L'agent oxydant chimique est avantageusement le peroxyde d'hydrogène.

35 La concentration en agents oxydants chimiques peut varier, plus particulièrement de 0,1 à 50% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux de 1 à 15% en poids par rapport au poids de la composition.

Le procédé de coloration :

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de coloration des fibres
kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines tels que les cheveux,
5 consistant à appliquer sur les dites fibres la composition tinctoriale de l'invention
comprenant les ingrédients i), ii) et éventuellement iii) à vi) tels que définis
précédemment.

Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les
fibres la composition tinctoriale selon la présente invention telle que définie
10 précédemment, en présence d'au moins un agent oxydant chimique vi) tel que défini
précédemment pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration désirée. La
couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et le ou les agents oxydants
chimiques peuvent être ajoutés à la composition tinctoriale de l'invention juste au
moment de l'emploi ou peu(ven)t être mis en œuvre à partir d'une composition
15 oxydante le(s) contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la
composition de l'invention.

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

20

Particulièrement la composition oxydante du procédé de l'invention comprend au
moins un corps gras. Plus particulièrement la composition oxydante présente une
teneur en corps gras allant de préférence de 10 à 90% en poids, et encore plus
particulièrement allant de 20 à 80 % en poids, mieux de 20 à 50% en poids de la
25 composition oxydante.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition qui comprend
les ingrédients i) et ii) et éventuellement iii) à vi) telle que décrite précédemment est
obtenue par mélange d'au moins deux compositions, de préférence deux ou trois
30 compositions.

Selon une variante particulière de l'invention le procédé met en œuvre la
composition qui est issue du mélange de deux compositions :
une composition tinctoriale (A) comprenant :

- au moins i) une base d'oxydation telle que définie précédemment;
- 35 - au moins ii) un coupleur hétéroaryle de formule (I) ou (I') tel que défini
précédemment ;
- éventuellement au moins un agent alcalin v) tel que défini précédemment ; et
une composition (B) comprenant :

- au moins un agent oxydant chimique vi) tel que défini précédemment ;
- au moins une des compositions (A) et (B) comprenant :
 - o au moins iii) un corps gras tel que défini précédemment, et
 - o éventuellement au moins iv) un catalyseur métallique tel que défini précédemment,

5

étant entendu que la teneur en corps gras de la composition selon l'invention résultant du mélange des compositions (A)+(B) comprenne au moins 10 %, en particulier au moins 15 %, plus particulièrement au moins 20 %, et de préférence au moins 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

10

Selon une variante, le procédé précédent met en œuvre, une composition qui est issue du mélange de trois compositions, les trois compositions étant aqueuses ou au moins l'une d'entre elles étant anhydre.

Dans un procédé particulier de l'invention, on utilise deux compositions aqueuses (B') et (C') et une composition anhydre (A'),

15

- la composition anhydre (A') comprenant au moins iii) un corps gras tel que défini précédemment,
- la composition (B') comprenant :
 - o au moins i) une base d'oxydation telle que définie précédemment ;
 - o au moins ii) un coupleur hétéroaryle de formule (I) ou (I') tel que défini précédemment ; et
- la composition (C') comprenant :
 - o au moins vi) un agent oxydant chimique tel que défini précédemment :

20

étant entendu que :

25

- éventuellement au moins v) un agent alcalin tel que défini précédemment ; qui est compris dans les compositions (A') et/ou (B') et de préférence uniquement dans la composition (B') ;
- éventuellement au moins iv) un catalyseur métallique tel que défini précédemment étant présent dans l'une au moins des 3 compositions (A'), (B') ou (C') ;

30

- ces trois compositions étant telles que la teneur en corps gras de la composition résultant du mélange des trois compositions (A')+(B')+(C') comprenne au moins 10 %, en particulier au moins 15 %, plus particulièrement au moins 20 %, et de préférence au moins 25% en poids par rapport au poids total de la composition issue du mélange de (A')+(B')+(C').

35

Dans une variante de l'invention, les fibres kératiniques sont pré-traitées avec un sel métallique iv) tel que défini précédemment, de préférence les sels de Mn ou de Ce, tels que les gluconates de Mn ou de Ce.

Le mélange obtenu selon les procédés précédents est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

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

10 Le kit :

L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture comprenant un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie précédemment dans le procédé de coloration, et au moins un deuxième
15 compartiment renfermant la composition (B) telle que définie précédemment dans le procédé, les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, la composition après mélange de (A)+(B) est telle que la quantité en corps gras représente de préférence au moins 10 %, en particulier au moins 15 %, plus particulièrement au moins 20 %, et de préférence au moins 25 % en poids par rapport
20 au poids total de la composition issue du mélange de (A)+(B). Selon une variante le dispositif à plusieurs compartiments de l'invention est tel que dans un premier compartiment contient une composition tinctoriale comprenant les ingrédients i) et ii) et éventuellement iii) à v) tels que définis précédemment et un deuxième compartiment contient au moins vi) un agent oxydant chimique tel que défini précédemment.

- 25 Ces dispositifs ou kits peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

A partir de ces dispositifs, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale comprenant au
30 moins i) une base d'oxydation et au moins ii) un coupleur de formule (I) tel que défini précédemment et avec au moins vi) un agent oxydant chimique, et l'application du mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

- 35 Les composés de formule (I) et (I') sont connus par l'homme du métier, sont des produits commerciaux ou peuvent être obtenus selon les méthodes de synthèse connues dans le domaine de la synthèse d'hétérocycle, voir par exemple US 5,892,046 et WO 02080160, ou WO 2003063809.

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

EXEMPLES**Composition de coloration**

- La composition colorante est réalisée au moment de l'emploi, par le mélange des
- 5 trois compositions suivantes : 6,7 g de la composition A + 2,7 g de la composition B + 10 g de la composition C. Chacune des compositions est précisée dans les tableaux suivant :

Composition A

Ingrédients	A (g%)
Huile de vaseline	64,5
Octyl-2-dodécanol	11,5
Hectorite modifiée distéaryl diméthyl ammonium	3
Carbonate de propylène	1
Mono-laurate de sorbinat oxyéthyléné (4 OE)	11
Distéarate de glycol	8
Alcool laurique oxyéthyléné (2 OE)	1

Composition B

Ingrédients	B (g%)
Base 1, 2 ou 3*	$20 \cdot 10^{-3}$ mol%
<i>couleur de l'invention** 1, 2, 3 ou 4</i>	$20 \cdot 10^{-3}$ mol%
Monoéthanolamine libre	0,14g
Métabisulfite de sodium	0,7g
Acide L-ascorbique	0,25g
Propylène glycol	6,2g
Ethanol	15,1g
Hexylène glycol	3g
Dipropylène glycol	3g
Alcool Benzylique	6g
Agent pH	Qsp pH=7
Eau désionisée	qsp100g

10 Base*

Base 1	Base 2	Base 3
hétérocyclique 2-hydroxyéthoxy-3-aminopyrazolopyridine, HCl	sulfate de 1-hydroxyéthyl-4,5-diaminopyrazole	Sulfate de N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-p-phénylènediamine

****Coupleurs :**

Coupleur 1	Coupleur 2	Coupleur 3	Coupleur 4
126533-98-8	169195-54-4	130531-64-5	19983-28-9

Composition C (oxydant)

Ingrédients	C (g%)
Peroxyde d'hydrogène en solution à 50%	12
Huile de vaseline	20
Alcool cétylstéarylique (C ₁₆ /C ₁₈ : 30/70)	8
Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33OE)	3
Pyrophosphate tetra-sodique, 10 H ₂ O	0,03
Sodium hexahydroxystannate cristalline	0,04
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40%	0,15
Chlorure de poly-diméthyl di-allyl ammonium dans l'eau à 40% non stabilisé	0,5
Poly[dichlorure de (diméthyliminio)-1,3-propane diyl(diméthyliminio)-1,6-hexanediyl] en solution aqueuse à 60%	0,25
Acide phosphorique	qsp pH
Amides d'acides de colza oxyéthyléné (4OE) protégé	1,3
Vitamine E	0,1
Glycérol	0,5
Eau désionisée	QSP 100

Procédé de coloration

Des couples de mèches de cheveux caucasiens naturels (BN) à 90% de cheveux blancs sont traités par les 19,4 g de composition colorante mélange de A+ B +C qui est alors laissée poser 35 minutes à température ambiante comparativement à une série de mèches qui n'est pas traitée par la composition.

A l'issue de ce temps de pose, les mèches sont lavées avec le shampoing iNOA POST, rincées, puis séchées au casque.

La coloration obtenue est mesurée à l'aide d'un spectro-colorimètre MINOLTA CM-3600D.

Résultats obtenus

Exemple 1 Essais de coloration

Les coupleurs 1 à 4 de l'invention sont appliqués en association avec les bases 1 à 3.

Des couleurs intenses et variées sont obtenues

Les résultats en termes de montée sont rassemblés dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1

Description	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	$\Delta E^*_{ab}(D65)$ - montée	Couleur
Mèche BN témoin non colorée	66,68	0,4	15,05	-	
Colorée avec Base 1+ coupleur 1	45,19	6,04	19,81	22,72	Doré
Colorée avec Base 1 + coupleur 2	43,85	16,98	29,16	31,38	Cuivré
Colorée avec Base 2 + coupleur 2	49,1	29,69	28,84	36,58	Cuivré rouge
Colorée avec Base 3 + coupleur 2	39,88	9,02	3,97	29,24	Beige violacé
Colorée avec Base 1 + coupleur 3	48,58	3,74	3,32	20,74	Beige
Colorée avec Base 2 + coupleur 3	45,71	21,51	17,04	29,16	Cuivré rouge
Colorée avec Base 3 + coupleur 3	46,5	0,97	8,39	20,43	Gris
Colorée avec Base 1+ coupleur 4	51,22	5,84	6,87	17,24	Beige
Colorée avec Base 2 + coupleur 4	47,51	26,67	22,95	33,01	Cuivré rouge
Colorée avec Base 3 + coupleur 4	47,82	0,76	8,74	19,06	Gris

Exemples 2 - Essais de coloration avec catalyse

Des essais sont réalisés cette fois en présence de catalyseur au gluconate de manganèse (composition 1 de pré-traitement) et en remplaçant à la même concentration molaire la base 2-hydroxy-3-aminopyrazolopyridine, HCl de la composition B par la 2,5-diméthoxyaniline et en utilisant cette fois comme coupleur le coupleur hétéroaryle 4.

Composition 1

MP	Composition1
Laureth-2	2g
Décyl glucoside	2g
Huile minérale	78.5g
PEG-150/Décyl glucoside/SMDI copolymère	0.5g
gluconate de manganèse (CAS n° 6485-39-8)	0.4g
Eau	qsp 100g

10

Des mèches de cheveux caucasiens naturels (BN) à 90% de cheveux blancs sont traités par :

- la composition 1 qui est laissé poser 10 minutes à température ambiante, puis rincée et essorée,
- les 19,4 g de composition colorante mélange de A+ B +C, à raison de 6,7 g de la composition A + 2,7 g de la composition B + 10 g de la composition C, qui est alors laissée poser 35 minutes à température ambiante

15

Avec le pré-traitement au gluconate de manganèse, des reflets blonds intenses sont obtenus.

20 Les résultats en termes de montée sont rassemblés dans le tableau 2 suivant :

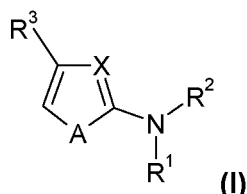
Tableau 2

Couplage	Type de mèches	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
coupleur 3 + 2,5-diméthoxyaniline					
Avec pré-traitement au Mn^{2+}	BN	34,52	3,89	8,97	30,81

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant :

- 5 i) au moins une base d'oxydation de préférence choisie parmi les bases hétérocycliques et les bases paraphénylènediamines ;
- ii) au moins un coupleur hétéroaryle de formule (I) :



10 ainsi que ses sels d'acide ou de base, organique ou minérale, ses isomères optiques, géométriques, ses tautomères ou ses solvates tels que les hydrates, composé de formule (I) dans lequel :

- A représente les atomes d'oxygène ou de soufre, de préférence soufre ;
- X représente un atome d'azote ou un groupe C-R⁴ ;
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent i) un (C₁-C₄)groupe alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes éventuellement hydrogéné ou (C₁-C₄)alkylé, et/ou éventuellement substitué ii) aryle éventuellement substitué ; iii) hétéroaryle éventuellement substitué ; iv) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué ; ou alors

20 R¹ et R² forment ensemble avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycloalkyle, éventuellement substitué, pouvant comprendre en outre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, préférentiellement ledit hétérocycle est à 5 ou 6 chaînons tel que morpholino, pipérazino, pypéridino ;

- R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent i) un (C₁-C₄)groupe alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes éventuellement hydrogéné ou (C₁-C₄)alkylé, et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements ; ii) aryle éventuellement substitué ; iii) hétéroaryle éventuellement substitué ou iv) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué.

30

2. Composition selon la revendication précédente dans laquelle la ou les bases d'oxydation i) sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-

phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition ; de préférence choisies parmi les bases paraphénylènediamines et les bases hétérocycliques telles que les bases 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyridines et les dérivés pyrazoliques.

5

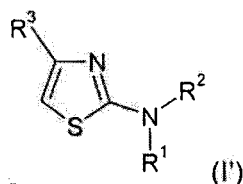
3. Composition selon une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la ou les bases d'oxydation i) sont choisies parmi les bases hétérocycliques et plus particulièrement parmi :

- les 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyridines de préférence substituées en position 2 par :

- 10 a) un groupe (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino les groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino, ou imidazolium ;
- b) un groupe hétérocycloalkyle comprenant de 5 à 7 chaînons, et de 1 à 3 hétéroatomes, cationique ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₆)alkyle tel que di(C₁-C₄)alkylpipérazinium ;
- 15 c) un groupe (C₁-C₆)alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que β-hydroxyalkoxy ainsi que leurs sels d'addition ;
- les dérivés pyrazoliques, t 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
- 20 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
- 25 pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition.

30

4. Composition selon une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les coupleurs ii) sont choisis parmi les thiazolyle (I') i.e. sont tels que A représente un atome de soufre et X représente un atome d'azote:



ainsi que ses sels d'acide ou de base, organique ou minérale, ses isomères optiques, géométriques, ses tautomères ou ses solvates tels que les hydrates, avec R^1 , R^2 et R^3 tels que définis dans la revendication précédente.

5

5. Composition selon une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les coupleurs ii) sont tels que dans la formule (I) ou (I') : R^1 et R^2 , représentent i) un groupe (C_1-C_4) alkyle éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou azote, de préférence par au moins un atome d'oxygène.

10

6. Composition selon une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les coupleurs ii) sont tels que dans la formule (I) ou (I') : R^1 et R^2 , forment ensemble avec l'atome d'azote qui les portent un groupe hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chainons, de préférence à 6 chainons, éventuellement substitué tel que morpholino, pipérazino, ou pipéridino, particulièrement morpholino.

15

7. Composition selon une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les coupleurs ii) sont tels que dans la formule (I) ou (I') : R^3 représente i) un groupe (C_1-C_4) alkyle éventuellement substitué, de préférence par au moins un groupe hydroxy ; ii) un groupe aryle éventuellement substitué tel que phényle ; ou iii) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chainons, de préférence à 6 chainons, éventuellement substitué tel que morpholino, pipérazino, ou pipéridino, particulièrement morpholino.

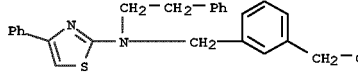
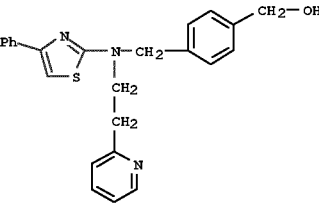
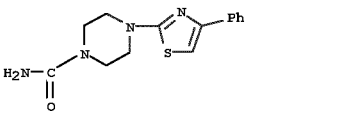
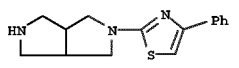
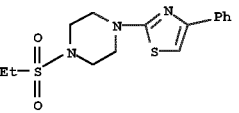
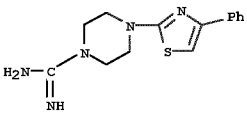
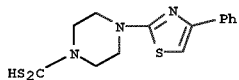
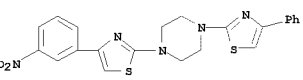
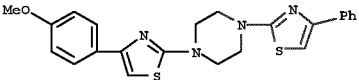
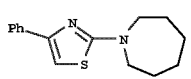
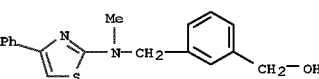
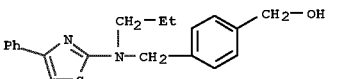
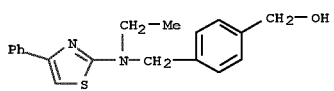
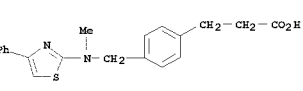
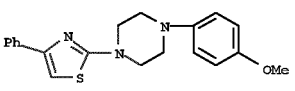
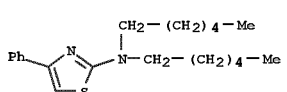
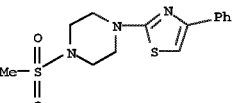
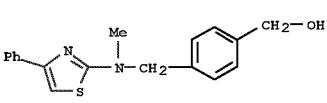
20

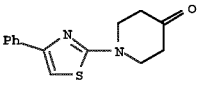
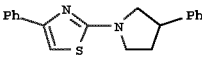
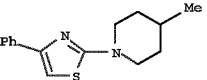
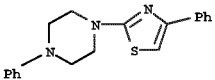
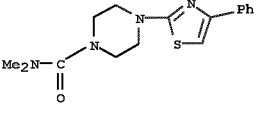
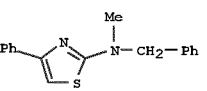
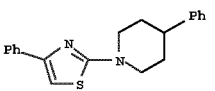
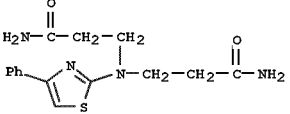
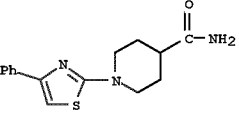
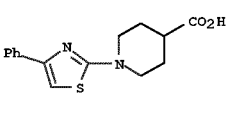
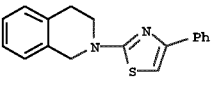
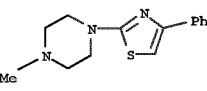
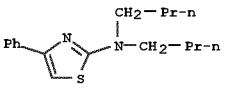
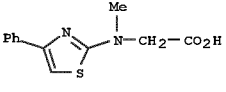
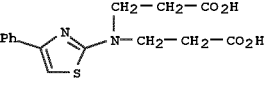
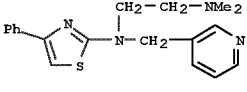
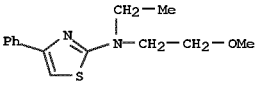
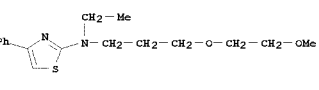
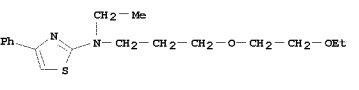
8. Composition selon une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les coupleurs ii) sont choisis parmi les composés suivants :

25

1	2	3
126533-98-8		

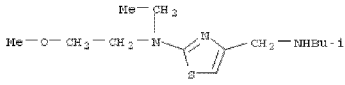
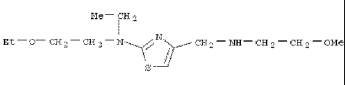
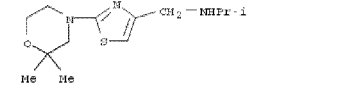
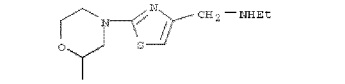
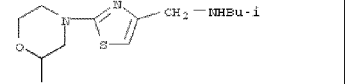
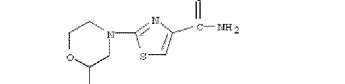
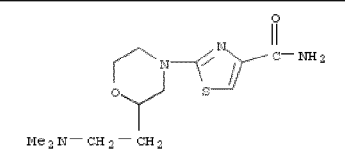
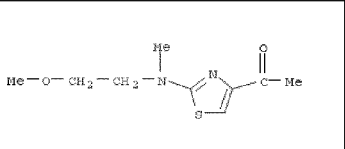
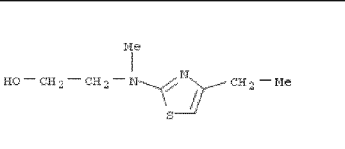
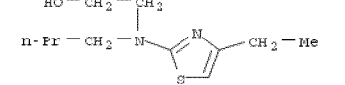
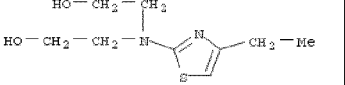
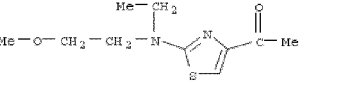
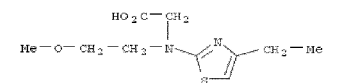
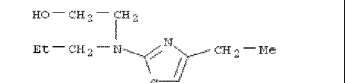
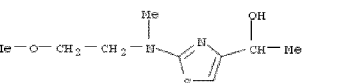
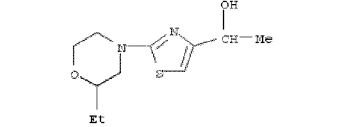
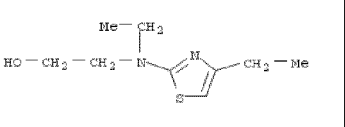
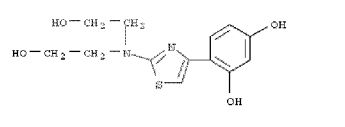
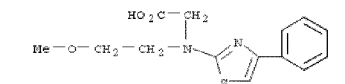
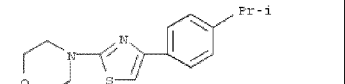
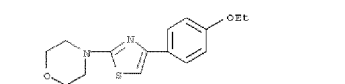
1303757-32-5 Glycine, N-(2-methoxyethyl)-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)	1291897-04-5 2-Morpholinecarboxylic acid, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	1284733-75-0 1-Piperazineethanamine, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)
1282558-49-9 3-Pyrrolidinecarboxylic acid, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	1282507-44-1 1-Piperazineethanamine, methyl-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	1282370-84-6 1-Piperazinepropanamine, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)
1270783-46-4 Propanoic acid, 2-methyl-3-[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]	1184823-99-1 beta-Alanine, N-methyl-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)	1183145-57-4 beta-Alanine, N-ethyl-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)
1179899-35-4 Glycine, N-ethyl-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)	1179266-55-7 Glycine, N-(4-phenyl-2-thiazolyl)-N-propyl	1156376-29-2 1-Piperazineacetic acid, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)
1156152-39-4 Butanoic acid, 4-[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]	943337-52-8 Methanesulfonamide, N-[1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-4-piperidinyl]-	933827-86-2 Piperazine, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-4-(2-thienylsulfonyl)
928026-91-9 4-Piperidineethanol, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)	927803-58-5 3-Piperidinecarboxylic acid, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	898246-34-9 Glycine, N-[4-[[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]benzoyl]-
898246-20-3	886614-39-7	858114-97-3

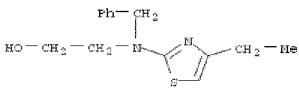
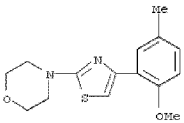
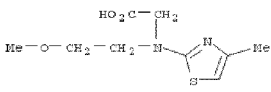
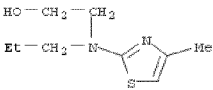
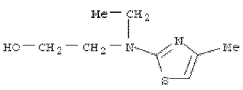
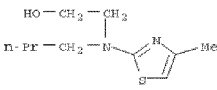
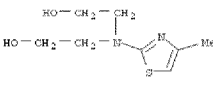
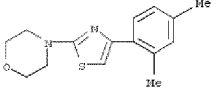
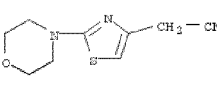
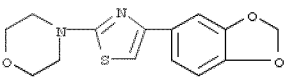
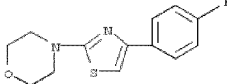
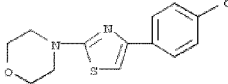
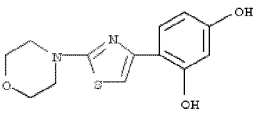
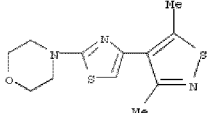
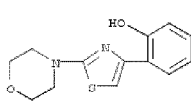
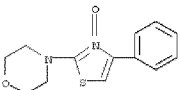
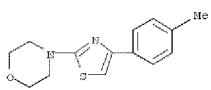
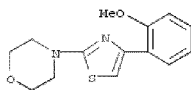
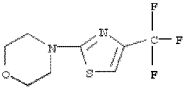
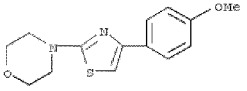
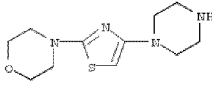
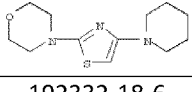
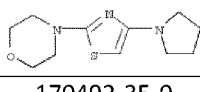
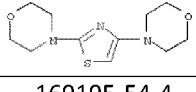
β -Alanine, N-[4-[[ethyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]benzoyl]-	Propanoic acid, 2-[[4-[2-[heptyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]ethyl]-2-thiazolyl]thio]-2-methyl-	3-Pyridinemethanol, 6-[[[(2-phenylethyl)(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]-
		
858114-75-7 Benzenemethanol, 3-[[[(2-phenylethyl)(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]-	858114-71-3 Benzenemethanol, 4-[[[(4-phenyl-2-thiazolyl)[2-(2-pyridinyl)ethyl]amino]methyl]-	857496-78-7 1-Piperazinecarboxamide, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-
		
851523-24-5 Pyrrolo[3,4-c]pyrrole, octahydro-2-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	837386-75-1 Piperazine, 1-(ethylsulfonyl)-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	775270-75-2 1-Piperazinecarboximidamide, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-
		
743372-21-6 1-Piperazinecarbodithioic acid, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	696633-56-4 Piperazine, 1-[4-(3-nitrophenyl)-2-thiazolyl]-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	695198-50-6 Piperazine, 1-[4-(4-methoxyphenyl)-2-thiazolyl]-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-
		
695160-01-1 1H-Azepine, hexahydro-1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	691904-94-6 Benzenemethanol, 3-[[[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]	691904-88-8 Benzenemethanol, 4-[[[(4-phenyl-2-thiazolyl)propylamino]methyl]
		
691904-86-6 Benzenemethanol, 4-[[[ethyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]	691903-92-1 Benzenepropanoic acid, 4-[[[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]methyl]-	685107-19-1 Piperazine, 1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)-
		
480999-15-3 2-Thiazolamine, N,N-dihexyl-4-phenyl	447428-28-6 Piperazine, 1-(methylsulfonyl)-4-(4-phenyl-	441357-38-6 4-[Methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)aminomethyl]

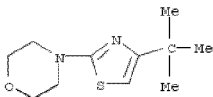
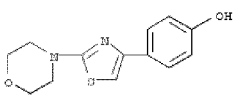
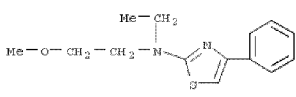
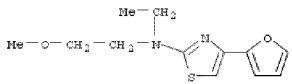
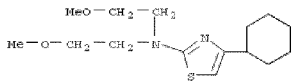
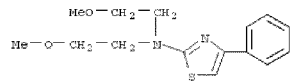
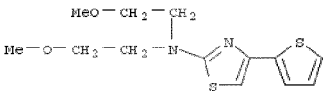
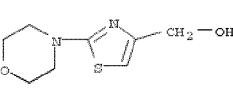
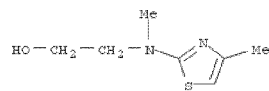
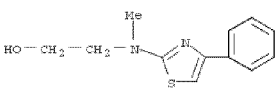
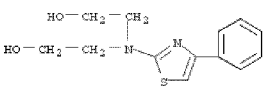
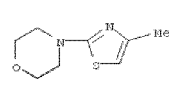
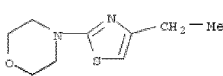
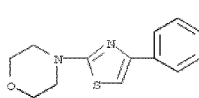
	2-thiazolyl)	benzyl alcohol
392643-02-6 1-(4-Phenyl-1,3-thiazol-2-yl)-4-piperidinone	380828-82-0 1-[1-(4-Phenyl-2-thiazolyl)-4-piperidinyl]amine	346662-46-2 3-Piperidinecarboxamide, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)
		
345990-58-1 Thiazole, 4-phenyl-2-(3-phenyl-1-pyrrolidinyl)	345990-52-5 Piperidine, 4-methyl-1-(4-phenyl-2-thiazolyl)	312504-57-7 Piperazine, 1-phenyl-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)
		
309734-77-8 1-Piperazinecarboxamide, N,N-dimethyl-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)	309732-99-8 2-Thiazolamine, N-methyl-4-phenyl-N-(phenylmethyl)-	309282-11-9 Piperidine, 4-phenyl-1-(4-phenyl-2-thiazolyl)
		
300686-24-2 Propanamide, 3,3'-[(4-phenyl-2-thiazolyl)imino]bis	299922-31-9 4-Piperidinecarboxamide, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	299922-24-0 4-Piperidinecarboxylic acid, 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)
		
299922-22-8 Isoquinoline, 1,2,3,4-tetrahydro-2-(4-phenyl-2-thiazolyl)	231963-95-4 Piperazine, 1-methyl-4-(4-phenyl-2-thiazolyl)	169037-17-6 2-(Dibutylamino)-4-phenylthiazole
		
141115-10-8 Glycine, N-methyl-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)	138537-78-7 β -Alanine, N-(2-carboxyethyl)-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	136468-43-4 1,2-Ethanediamine, N1,N1-dimethyl-N2-(4-phenyl-2-thiazolyl)-N2-(3-pyridinylmethyl)
		
133694-26-5 2-Thiazolamine, N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-4-phenyl	133694-24-3 2-Thiazolamine, N-ethyl-N-[3-(2-methoxyethoxy)propyl]-4-phenyl	132865-54-4 2-Thiazolamine, N-ethyl-N-[3-(2-ethoxyethoxy)propyl]-N-ethyl-4-phenyl

132292-90-1 1-Piperazinepropanesulfonic acid, 4-(4-phenyl-2-thiazolyl)	130531-64-5 2-Thiazolamine, N,N-bis(2-methoxyethyl)-4-phenyl	129719-98-8 2-Thiazolamine, N-[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl]-4-phenyl-N-propyl-
129719-95-5 2-Thiazolamine, N-[2-(2-ethoxyethoxy)ethyl]-N-(3-methoxypropyl)-4-phenyl-	128699-97-8 1,3-Propanediamine, N,N'-dimethyl-N,N'-bis(4-phenyl-2-thiazolyl)	128699-96-7 1,4-Bis(4-phenylthiazol-2-yl)piperazine
128699-95-6 1,2-Ethanediamine, N,N'-diethyl-N,N'-bis(4-phenyl-2-thiazolyl)	128699-84-3 1,2-Ethanediamine, N,N'-dimethyl-N,N'-bis(4-phenyl-2-thiazolyl)	125488-15-5 4-Phenyl-2-pyrrolidinethiazole
122320-82-5 Ethanol, 2-[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]	89314-44-3 2-Thiazolamine, N-butyl-N-ethyl-4-phenyl	84552-01-2 Ethanol, 2,2'-[(4-phenyl-2-thiazolyl)imino]bis
84551-96-2 Ethanol, 2-[ethyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino], 1-(hydrogen sulfate)	82721-96-8 2-Thiazolamine, N-(2,2-dimethylpropyl)-N-methyl-4-phenyl	75654-98-7 2-(Diethylamino)-4-phenylthiazole
69389-14-6 1-(4-Phenyl-2-thiazolyl)piperazine	34587-25-2 2-Piperidino-4-phenylthiazole	19983-28-9 2-Morpholino-4-phenylthiazole
6142-13-8 2-(Dimethylamino)-4-phenylthiazole	2-Thiazolamine, N,N-diethyl-4-(1-piperidinyl)- 192332-28-8	2-Thiazolamine, N,N-diethyl-4-(4-morpholinyl)- 192332-26-6

192332-24-4 Piperidine, 1-[4-(1-pyrrolidinyl)-2-thiazolyl]-	Morpholine, 4-[4-(1-piperazinyl)-2-thiazolyl]- 192332-20-0	Morpholine, 4-[4-(1-piperidinyl)-2-thiazolyl]- 192332-18-6
Morpholine, 4-[4-(1-pyrrolidinyl)-2-thiazolyl]- 170492-35-0	2-Thiazolamine, N,N-diethyl-4-(1-pyrrolidinyl)- 170492-33-8	Piperidine, 1,1'-(2,4-thiazolediyl)bis 170492-28-1
4-Thiazolamine, N,N-diethyl-2-(1-pyrrolidinyl)- 170492-26-9	2-Thiazolamine, N,N-dipropyl-4-(1-pyrrolidinyl)- 169195-69-1	Piperidine, 1-[2-(1-pyrrolidinyl)-4-thiazolyl]- 169195-67-9
Morpholine, 4-[2-(1-piperidinyl)-4-thiazolyl]- 169195-65-7	Thiazole, 2,4-di-1-pyrrolidinyl- 169195-63-5	Morpholine, 4-[2-(1-pyrrolidinyl)-4-thiazolyl]- 169195-61-3
2-Thiazolamine, 4-(4-morpholinyl)-N,N-dipropyl- 169195-57-7	Morpholine, 4,4'-(2,4-thiazolediyl)bis 169195-54-4	,4-Thiazolediamine, N2,N2,N4,N4-tetramethyl-70310-46-2
1427988-09-7 Morpholine, 4-[4-(3-methylphenyl)-2-thiazolyl]-	1409712-48-6 Propanenitrile, 3-[(4-ethyl-2-thiazolyl)(2-methoxyethyl)amino]-	1408747-45-4 Propanenitrile, 3-[(2-methoxyethyl)(4-methyl-2-thiazolyl)amino]
1400302-74-0 Morpholine, 4-[4-(4-pyridinyl)-2-thiazolyl]-	1394469-80-7 1,4-Oxazepin-6-ol, 4-[4-(4-fluorophenyl)-2-thiazolyl]hexahydro	1389038-03-2 Morpholine, 4-[4-(1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-2-thiazolyl]-
1379280-95-1 4-Thiazolemethanamine, 2-[(2-methoxyethyl)(2-methylpropyl)amino]-N-(1-	1379276-38-6 4-Thiazolemethanamine, 2-[bis(2-methoxyethyl)amino]-N-ethyl	1378907-60-8 4-Thiazolemethanamine, N-(1,1-dimethylethyl)-2-[(2-ethoxyethyl)ethylamino]

methylethyl)- 		
1378904-98-3 4-Thiazolemethanamine, 2-[ethyl(2-methoxyethyl)amino]-N-(2-methylpropyl)	1378757-36-8 4-Thiazolemethanamine, 2-[(2-ethoxyethyl)ethylamino]-N-(2-methoxyethyl)	1378756-38-7 4-Thiazolemethanamine, 2-(2,2-dimethyl-4-morpholinyl)-N-(1-methylethyl)
		
1378597-70-6 4-Thiazolemethanamine, N-ethyl-2-(2-ethyl-4-morpholinyl)-	1378435-11-0 4-Thiazolemethanamine, 2-(2-ethyl-4-morpholinyl)-N-(2-methylpropyl)	1351081-58-7 4-Thiazolecarboxamide, 2-[2-(trifluoromethyl)-4-morpholinyl]
		
1351040-73-7 4-Thiazolecarboxamide, 2-[2-(2-(dimethylamino)ethyl)-4-morpholinyl]-	1343822-98-9 Ethanone, 1-[2-[(2-methoxyethyl)methylamino]-4-thiazolyl]-	1343670-12-1 Ethanol, 2-[(4-ethyl-2-thiazolyl)methylamino]-
		
1343133-67-4 Ethanol, 2-[butyl(4-ethyl-2-thiazolyl)amino]-	1342615-02-4 Ethanol, 2,2'-[(4-ethyl-2-thiazolyl)imino]bis	1342054-56-1 Ethanone, 1-[2-[ethyl(2-methoxyethyl)amino]-4-thiazolyl]-
		
1341439-60-8 Glycine, N-(4-ethyl-2-thiazolyl)-N-(2-methoxyethyl)-	1339541-62-6 Ethanol, 2-[(4-ethyl-2-thiazolyl)propylamino]-	1339319-53-7 4-Thiazolemethanol, 2-[(2-methoxyethyl)methylamino]-α-methyl
		
1339205-39-8 4-Thiazolemethanol, 2-(2-ethyl-4-morpholinyl)-α-methyl-	1339133-79-7 Ethanol, 2-[ethyl(4-ethyl-2-thiazolyl)amino]-	1335232-10-4 1,3-Benzenediol, 4-[2-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-4-thiazolyl]-
		
1303757-32-5 Glycine, N-(2-methoxyethyl)-N-(4-phenyl-2-thiazolyl)-	1286070-28-7 Morpholine, 4-[4-(1-methylethyl)phenyl]-2-thiazolyl]-	1286014-36-5 Morpholine, 4-[4-(1-methylethyl)phenyl]-2-thiazolyl]-

		
1271608-86-6 Ethanol, 2-[(4-ethyl-2-thiazolyl)(phenylmethyl)amino]-	1252154-09-8 Morpholine, 4-[4-(2-methoxy-5-methylphenyl)-2-thiazolyl]-	1251030-88-2 Glycine, N-(2-methoxyethyl)-N-(4-methyl-2-thiazolyl)-
		
1250660-05-9 Ethanol, 2-[(4-methyl-2-thiazolyl)propylamino]-	1249721-04-7 Ethanol, 2-[ethyl(4-methyl-2-thiazolyl)amino]-	1249678-75-8 Ethanol, 2-[butyl(4-methyl-2-thiazolyl)amino]-
		
1247143-32-3 Ethanol, 2,2'-[(4-methyl-2-thiazolyl)imino]bis	1136631-38-3 Morpholine, 4-[4-(2,4-dimethylphenyl)-2-thiazolyl]-	1023811-14-4 4-Thiazoleacetonitrile, 2-(4-morpholinyl)-
		
1013299-22-3 Morpholine, 4-[4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-thiazolyl]-	1004719-00-9 Morpholine, 4-[4-(4-ethylphenyl)-2-thiazolyl]-	930082-29-4 Benzonitrile, 4-[2-(4-morpholinyl)-4-thiazolyl]
		
923850-84-4 1,3-Benzenediol, 4-[2-(4-morpholinyl)-4-thiazolyl]-	783252-70-0 Morpholine, 4-[4-(3,5-dimethyl-4-isothiazolyl)-2-thiazolyl]-	771436-47-6 Phenol, 2-[2-(4-morpholinyl)-4-thiazolyl]-
		
746552-23-8 Morpholine, 4-(3-oxido-4-phenyl-2-thiazolyl)	732975-41-6 Morpholine, 4-[4-(4-methylphenyl)-2-thiazolyl]-	521318-88-7 Morpholine, 4-[4-(2-methoxyphenyl)-2-thiazolyl]-
		
265107-02-6 Morpholine, 4-[4-(trifluoromethyl)-2-thiazolyl]	256661-25-3 Morpholine, 4-[4-(4-methoxyphenyl)-2-thiazolyl]	192332-20-0 Morpholine, 4-[4-(1-piperazinyl)-2-thiazolyl]-
		
192332-18-6 Morpholine, 4-[4-(1-piperidiny)-2-thiazolyl]-	170492-35-0 Morpholine, 4-[4-(1-pyrrolidiny)-2-thiazolyl]-	169195-54-4 Morpholine, 4,4'-(2,4-thiazolediyl)bis-

		
164397-09-5 Morpholine, 4-[4-(1,1-dimethylethyl)-2-thiazolyl]-	145889-64-1 Phenol, 4-[2-(4-morpholinyl)-4-thiazolyl]-	133694-26-5 2-Thiazolamine, N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-4-phenyl
		
130531-78-1 2-Thiazolamine, N-ethyl-4-(2-furanyl)-N-(2-methoxyethyl)	130531-76-9 2-Thiazolamine, 4-cyclohexyl-N,N-bis(2-methoxyethyl)-	130531-64-5 2-Thiazolamine, N,N-bis(2-methoxyethyl)-4-phenyl-
		
130531-63-4 2-Thiazolamine, N,N-bis(2-methoxyethyl)-4-(2-thienyl)-	C8 H12 N2 O2 S 2-(4-Morpholinyl)-4-(hydroxymethyl)thiazole	122320-85-8 Ethanol, 2-[methyl(4-methyl-2-thiazolyl)amino]-
		
122320-82-5 Ethanol, 2-[methyl(4-phenyl-2-thiazolyl)amino]-	84552-01-2 Ethanol, 2,2'-[(4-phenyl-2-thiazolyl)imino]bis	58350-40-6 Morpholine, 4-(4-methyl-2-thiazolyl)-
		
41817-60-1 Morpholine, 4-(4-ethyl-2-thiazolyl)-	19983-28-9 2-Morpholino-4-phenylthiazole	

ainsi que leurs isomères optiques, leurs tautomères, et leurs sels d'addition avec un acide ou une base ; les coupleurs préférés de l'invention étant ceux de formule 1 à 3.

9. Composition selon une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les coupleurs ii) sont présents en une quantité comprise allant de 0,001 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 6 % poids du poids total de la composition tinctoriale.

10. Composition selon une quelconque des revendications précédentes qui comprend iii) au moins un corps gras, de préférence la teneur en corps gras allant de préférence de 10 à 80% en poids, et encore plus particulièrement allant de 20 à 80% en poids, mieux de 25 à 75% en poids, et tout particulièrement de 40 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, plus préférentiellement entre 50 et 60 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que iii) le ou les corps gras sont liquides à 25°C et à pression atmosphérique, de préférence choisis parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆, les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone, les triglycérides, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, ou leurs mélanges et de préférence parmi l'huile de vaseline, les polydécènes, les alcools gras liquides, les esters d'acides gras et/ou d'alcools gras liquides, ou leurs mélanges et encore plus préférentiellement, parmi l'huile de vaseline et l'octyl-2-dodécanol.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend iv) un ou plusieurs catalyseurs métalliques, de préférence choisi parmi les sels métalliques de degré d'oxydation II et qui possède deux ligands issu d'acide carboxylique en C₂-C₁₀ ou de (poly)hydroxyacide, particulièrement les sels métalliques sont complexés par deux groupes carboxylates tels que ceux de formule (II) :

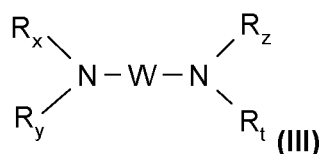


ainsi que leurs solvates tels que les hydrates et leurs énantiomères

Formule (II) dans laquelle :

- M représente un métal (II) ou métal²⁺ de degré d'oxydation 2,
- R_a et R_b, identiques ou différents, représentent un groupe (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkyle ; plus particulièrement, les catalyseurs métalliques sont choisis parmi les sels d'acide organique de métaux de transition, notamment de manganèse, et les sels inorganiques de métaux de terres rare, notamment de cérium.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend v) un ou plusieurs agents alcalins, de préférence minéraux, organiques ou hybrides et particulièrement 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, les amines organiques choisis parmi les alcanolamines, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule (III) ou leurs mélanges:



formule (III) dans laquelle W est un radical divalent alkylène en C₁-C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆, 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 C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆, aminoalkyle en C₁-C₆; particulièrement e) le ou les agents alcalinisants sont choisis parmi les alcanolamines, et plus particulièrement la monoéthanolamine, et les acides aminés sous forme neutre ou ionique.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend vi) un ou plusieurs agents oxydants chimiques, particulièrement choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides; de préférence l'agent oxydant chimique étant le peroxyde d'hydrogène.

15

15. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines tels que les cheveux, consistant à appliquer sur les dites fibres la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

16. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la composition est issue du mélange de deux compositions :

une composition (A) comprenant :

- au moins une base d'oxydation i) telle que définie dans une quelconque des revendications 1 à 3 ;
- au moins un coupleur hétéroaryle ii) tel que défini dans une quelconque des revendications 1, 4 à 9 ;
- éventuellement au moins un agent alcalin v) tel que défini dans la revendication 13 ; et

une composition (B) comprenant :

- au moins vi) un agent oxydant chimique tel que défini dans la revendication 14 ;
- au moins une des compositions (A) et (B) comprenant :
 - o au moins iii) un corps gras tel que défini dans la revendication 10 ou 11, et
 - o éventuellement au moins iv) un catalyseur métallique tel que défini dans la revendication 12,

étant entendu que la teneur en corps gras de la composition résultant du mélange des compositions (A)+(B) comprend au moins 10 %, en particulier au moins 15 %, plus

particulièrement au moins 20 %, et de préférence au moins 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Procédé selon la revendication 15, dans lequel on utilise deux compositions aqueuses (B') et (C') et une composition anhydre (A'),

- 5 - la composition anhydre (A') comprenant au moins iii) un corps gras tel que défini dans la revendication 10 ou 11 ;
 - la composition (B') comprenant :
 - 10 ○ au moins une base d'oxydation i) telle que définie dans une quelconque des revendications 1 à 3 ; et
 - au moins ii) un coupleur hétéroaryle de formule (I) tel que défini dans une quelconque des revendications 4 à 9 ;
 - la composition (C') comprenant au moins vi) un agent oxydant chimique tel que défini dans la revendication 14 ;
- étant entendu que :
- 15 - au moins v) un agent alcalin tel que défini dans la revendication 13 ; qui est compris dans les compositions (A') et/ou (B') et de préférence uniquement dans la composition (B') ;
 - éventuellement au moins iv) un catalyseur métallique tel que défini dans la revendication 12, est compris dans au moins l'une des compositions (A'), (B') ou
 - 20 (C') ;
 - ces trois compositions étant telles que la teneur en corps gras de la composition résultant du mélange des trois compositions (A')+(B')+(C') comprend au moins 10 %, en particulier au moins 15 %, plus particulièrement au moins 20 %, et de préférence au moins 25 % en poids par rapport au poids total de la composition issue du
 - 25 mélange de (A')+(B')+(C').

18. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 16 et au moins un deuxième compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la
- 30 revendication 16, les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, pour donner une composition après mélange de (A)+(B) dont la quantité en corps gras représente au moins 10 %, en particulier au moins 15 %, plus particulièrement au moins 20 %, et de préférence au moins 25% en poids par rapport au poids total de la composition issue du mélange de (A)+(B).
- 35

19. Utilisation d'au moins un coupleur ii) tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 et 4 à 9 pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 800615
FR 1454407

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		
Y	WO 2005/014591 A1 (OREAL [FR]; MAVRO JACQUELINE [FR]; VIDAL LAURENT [FR]; SAUNIER JEAN-BA) 17 février 2005 (2005-02-17) * revendications 1,3-6,16 * -----	1-19	A61K8/49 A61Q5/10
Y	EP 1 498 109 A1 (OREAL [FR]) 19 janvier 2005 (2005-01-19) * revendications 1,5 * * exemple * * -----	1-19	
Y	US 2003/093867 A1 (CHASSOT LAURENT [CH] ET AL) 22 mai 2003 (2003-05-22) * revendication 1 * * alinéa [0054]; exemple 1d * -----	1-19	
A	US 4 933 355 A (YOSHIOKA TAKAO [JP] ET AL) 12 juin 1990 (1990-06-12) * exemple Preparation 79 * -----	1-19	
A	KATRIN ECKERT ET AL: "SYNTHESIS AND SOLVATOCHROMIC PROPERTIES OF 5-DICYANOVINYL-AND 5-TRICYANOVINYL-SUBSTITUTED 2-AMINO-THIAZOLES AND 2-AMINO-THIOPHENES", PHOSPHORUS, SULFUR, AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS, vol. 152, no. 1, 1 septembre 1999 (1999-09-01), pages 99-114, XP55184545, ISSN: 1042-6507, DOI: 10.1080/10426509908031622 * composés 10c, 10f * -----	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
A	FR 2 974 509 A1 (OREAL [FR]) 2 novembre 2012 (2012-11-02) * revendication 1 * * pages 40-43; exemple * * -----	1-19	
		-/-	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 avril 2015		Grenouillat, N	
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	



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 800615
FR 1454407

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		
Y	US 2004/231064 A1 (UMBRICHT GISELA [CH] ET AL) 25 novembre 2004 (2004-11-25) * revendications 1,2,5,12 * * alinéa [0011] * -----	1-19	
Y	US 5 132 412 A (HANSEN GUENTER [DE] ET AL) 21 juillet 1992 (1992-07-21) * exemple 2 * * le document en entier * -----	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 avril 2015		Grenouillat, N	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1454407 FA 800615**

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 **27-04-2015**

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 2005014591 A1	17-02-2005	AUCUN	
EP 1498109 A1	19-01-2005	EP 1498109 A1 FR 2857666 A1	19-01-2005 21-01-2005
US 2003093867 A1	22-05-2003	BR 0109607 A CA 2436433 A1 EP 1261599 A1 JP 2004517957 A MX PA03006937 A US 2003093867 A1 WO 02062783 A1	04-02-2003 15-08-2002 04-12-2002 17-06-2004 17-02-2005 22-05-2003 15-08-2002
US 4933355 A	12-06-1990	EP 0337819 A1 US 4933355 A	18-10-1989 12-06-1990
FR 2974509 A1	02-11-2012	FR 2974509 A1 US 2014053346 A1 WO 2012146529 A1	02-11-2012 27-02-2014 01-11-2012
US 2004231064 A1	25-11-2004	AT 323077 T AU 2003202551 A1 BR 0304526 A CA 2482917 A1 CN 1646518 A DE 10217271 A1 EP 1495015 A1 ES 2262970 T3 HK 1080853 A1 JP 4469993 B2 JP 2005522507 A MX PA04009402 A US 2004231064 A1 WO 03087084 A1	15-04-2006 27-10-2003 27-07-2004 23-10-2003 27-07-2005 06-11-2003 12-01-2005 01-12-2006 20-05-2010 02-06-2010 28-07-2005 25-01-2005 25-11-2004 23-10-2003
US 5132412 A	21-07-1992	EP 0362708 A2 JP 2703366 B2 JP H02123166 A US 5132412 A	11-04-1990 26-01-1998 10-05-1990 21-07-1992