

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 octobre 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/076418 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K 7/13**
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01066
- (22) Date de dépôt international : 27 mars 2002 (27.03.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
01/04095 27 mars 2001 (27.03.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
KRAVTCHENKO, Sylvain [FR/FR]; 20, rue Tintoret,
F-92600 Asnieres (FR). **LAGRANGE, Alain** [FR/FR]; 5,
rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR).
- (74) Mandataire : **FEVRIER, Murielle**; L'Oréal/D.P.I., 6, rue
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-A]-PYRIDINE AND ONE PYRAZOLOTRIAZOLE COUPLING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-A]-PYRIDINE ET UN COUPLEUR PYRAZOLOTRIAZOLE

(57) Abstract: The invention relates to novel compositions for the oxidation dyeing of keratin fibres comprising at least one 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine as oxidation base and at least one particular pyridine coupling agent. The invention also relates to a dyeing method and a device using said composition.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine à titre de base d'oxydation et au moins un coupleur pyridinique particulier, un procédé de teinture ainsi qu'un dispositif mettant en oeuvre cette composition.



WO 02/076418 A1

COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIDINE ET UN COUPLEUR PYRAZOLOTRIAZOLE

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture
5 d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-
pyridine à titre de base d'oxydation et au moins un coupleur pyridinique particulier, un
procédé de teinture ainsi qu'un dispositif de teinture mettant en œuvre cette
composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
10 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant
d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou
paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de
diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de
15 colorants d'oxydation, appelés 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 et colorants. Ces
composés ont pour point commun de posséder un groupement amino et un
groupement hydroxyle ou deux groupements amino, ce qui leur confère leur caractère
de base d'oxydation.

20 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 métadiamines aromatiques, les
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

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

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation,
doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans
inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans
l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière,
30 intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs,
et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de
coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut
être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

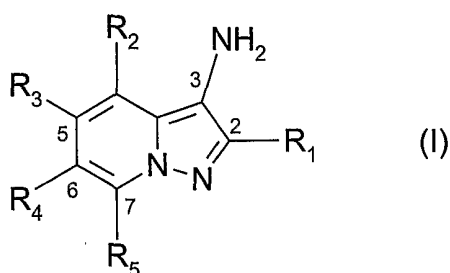
Les pyridines sont déjà connues pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comme bases d'oxydation. Par exemple, les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196 proposent d'utiliser la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine comme base d'oxydation.

De plus, il est connu d'utiliser certains coupleurs du type pyridine pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques par exemples dans les demandes de brevets DE 3132885, DE 3233540, et DE 1149496.

L'invention a pour but de développer de nouvelles compositions tinctoriales permettant d'obtenir une nouvelle gamme de couleurs et ne présentant pas les inconvénients des teintures de la technique antérieure. En particulier, l'invention a pour but de développer des compositions qui conduisent à des colorations très puissantes, particulièrement résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements), peu sélectives et présentant une bonne innocuité.

A cet effet, l'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture,

- à titre de base d'oxydation au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I) suivante et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base:

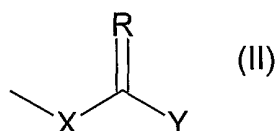


dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical $-NH_2$; un radical hydroxyle ; un radical alkyle ; un radical alkoxy ; un radical alkylthio ; un radical amino ; un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle

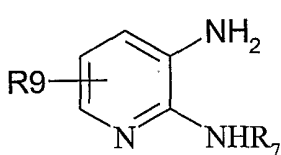
pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical nitro ; un radical aryle ; un radical acyle en C1-C4 ; un radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical carboxamido ; un radical cyano ; un radical -CO₂H, un radical -SO₃H ; un radical -PO₃H₂ ; un radical -PO₄H₂; ou un groupement de

5 formule (II) suivante :

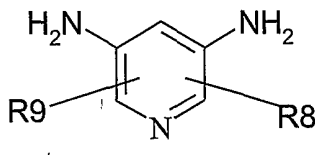


dans laquelle X et R représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène , un groupement NH ou N(C₁-C₄)alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle, alkoxy, alkylamino, ou dialkylamino, et

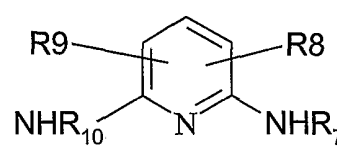
10 • au moins un coupleur diamino ou triamino pyridine de formules (III), (IV) ou (V) suivantes:



(III)



(IV)



(V)

dans lesquelles

15 - R7 et R10, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle,

- R8 et R9, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, un radical alcoxy, un radical amino, un radical nitrile, un radical alkylamino, un radical dialkylamino, un radical carboxyle, un radical alcoxycarbonyle, un radical amido, un radical amidoalkyle, un atome d'halogène, un radical alkylthio, étant entendu qu'au plus un des groupes R8 et R9 désigne un radical amino, alkylamino ou dialkylamino.

25 Dans les composés de formule (I), (III), (IV) ou (V) utiles pour la présente invention, le terme alkyle utilisé pour les radicaux alkyle ainsi que pour les groupements comportant une partie alkyle signifie, sauf indication différente, une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 30 atomes de carbone pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs groupes choisis parmi les atomes d'halogène tel le chlore, le brome, l'iode et le fluor ; les hétérocycles ; les radicaux

aryle, hydroxyle, alcoxyle, amino, acyle, carboxamido, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_4\text{H}_2$, $-\text{NHSO}_3\text{H}$, sulfonamide, monoalkylamino, trialkylammonium, ou bien encore par un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino auquel ils sont liés, un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre.

De même, selon l'invention, dans les formules (I), (III), (IV) ou (V), le terme alcoxy utilisé pour les radicaux alcoxy ainsi que pour les groupements comportant une partie alcoxy, signifie sauf indication différente, une chaîne O-alkyle, le terme alkyle ayant la signification indiquée ci dessus.

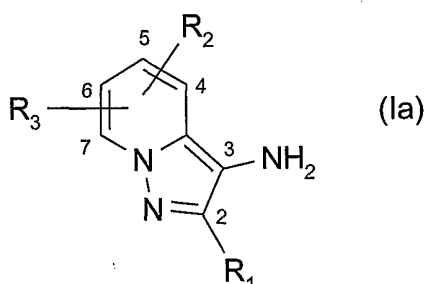
Selon l'invention, pour la formule (I), on entend par hétérocycle, un cycle aromatique ou non contenant 5, 6 ou 7 sommets, et de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène. Ces hétérocycles peuvent être condensés sur d'autres hétérocycles ou sur un groupement phényle. Ils peuvent être substitués par un atome d'halogène ; un radical alkyle ; un radical alcoxy ; un radical hydroxyle ; un radical amino ; un radical alkylamino ; dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. Ces hétérocycles peuvent, en outre, être quaternisés par un radical alkyle. Les termes alkyle et alcoxy ont les significations indiqués ci-dessus.

Parmi ces hétérocycles, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles : thiadiazole, triazole, isoxazole, oxazole, azaphosphole, thiazole, isothiazole, imidazole, pyrazole, triazine, thiazine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, pyridine, diazépine, oxazépine, benzotriazole, benzoxazole, benzimidazole, benzothiazole, morpholine, pipéridine, pipérazine, azétidine, pyrrolidine, aziridine, 3-(2-hydroxyéthyl)benzothiazol-3-ium, et 1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium.

Selon l'invention, pour la formule (I), on entend par aryle, un radical aryle pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle, alcoxy, acyle, cyano, carboxamido, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_4\text{H}_2$, hydroxyle, amino, monoalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, ou dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino auquel ils sont liés, un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. De préférence, le groupe aryle est un groupe phényle pouvant être substitué comme indiqué ci dessus.

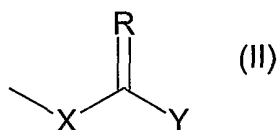
Parmi les groupements de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer les groupement acétamide, diméthylurée, O-méthylcarbamate, méthylcarbonate, N-diméthylcarbamate et les esters.

La composition selon l'invention comprend de préférence les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines répondant à la formule (Ia) suivante, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical $-NHSO_3H$; un radical hydroxyle ; un radical alkyle ; un radical alkoxy ; un radical alkylthio ; un radical amino ; un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical acyle ; un radical alkoxy-carbonyle ; un radical carboxamido ; ou un groupement de formule (II) suivante



dans laquelle X et R représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'oxygène, un groupement NH ou $N(C_1-C_4)$ alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle, alkoxy, alkylamino, ou dialkylamino.

Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I), utiles à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales de l'invention, on peut notamment citer :

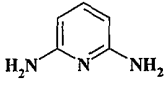
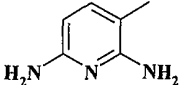
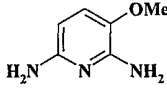
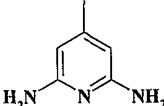
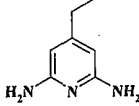
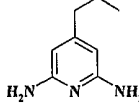
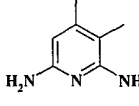
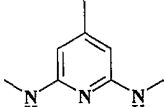
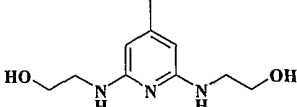
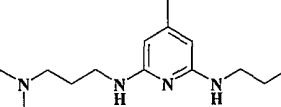
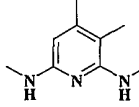
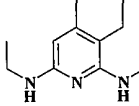
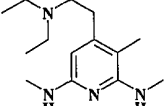
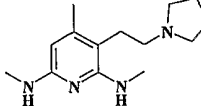
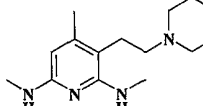
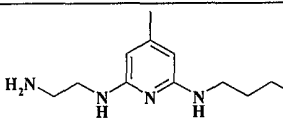
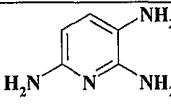
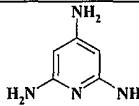
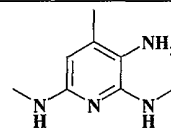
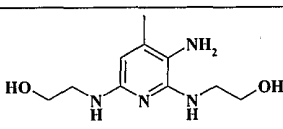
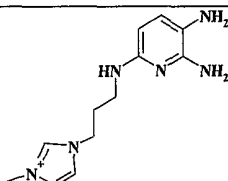
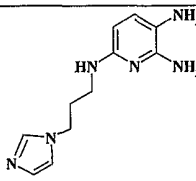
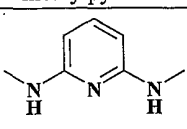
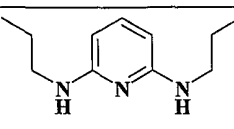
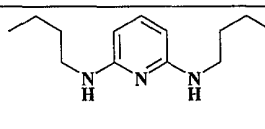
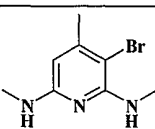
- la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ;
- la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;

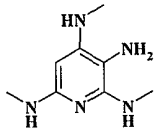
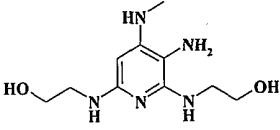
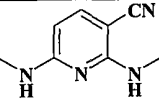
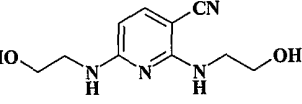
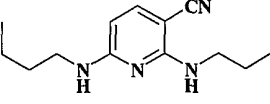
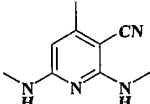
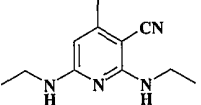
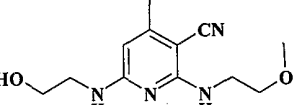
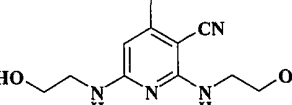
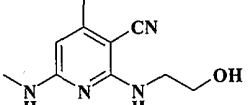
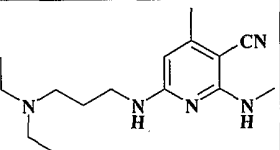
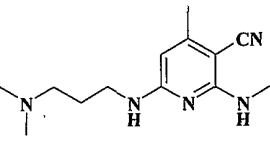
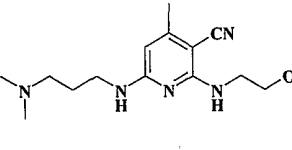
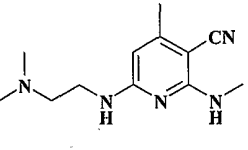
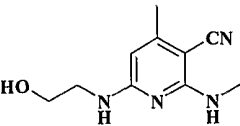
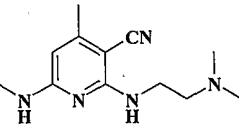
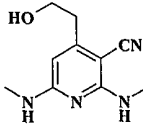
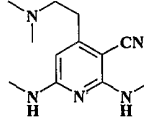
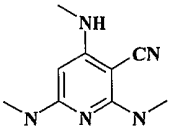
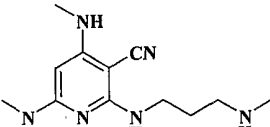
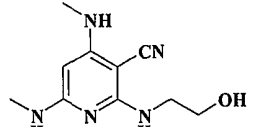
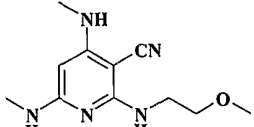
- l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ;
 - la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ;
 - le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ;
 - le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ;
 - 5 - le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ;
 - le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ;
 - la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
 - la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
 - la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ;
 - 10 - 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]-éthanol ;
 - 15 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ;
 - la 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 ;
- ainsi que leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

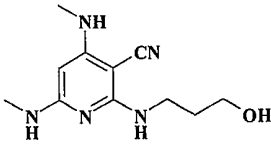
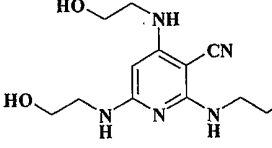
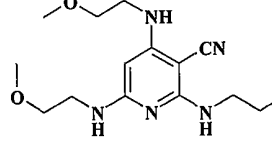
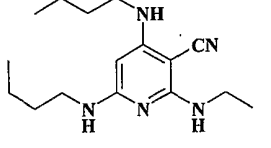
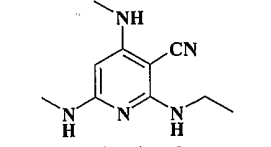
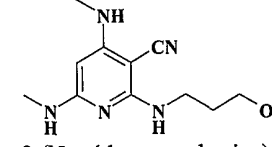
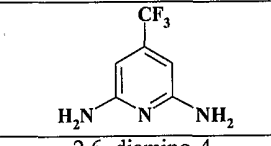
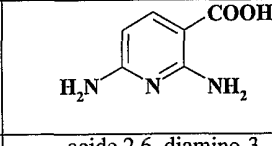
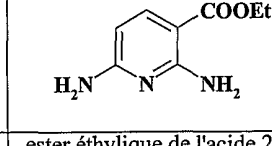
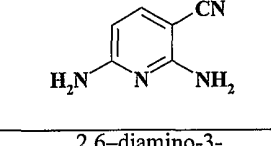
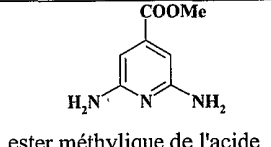
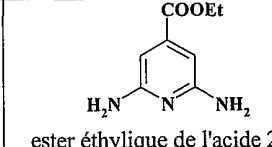
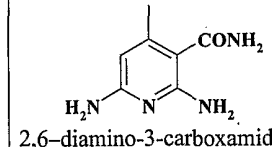
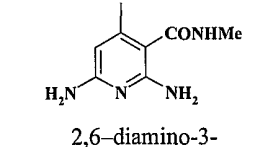
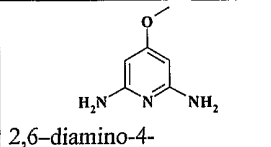
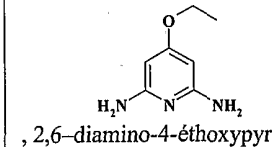
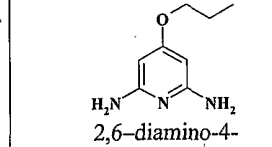
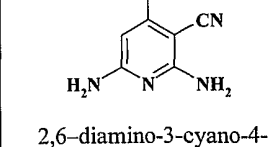
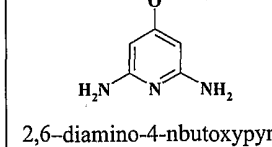
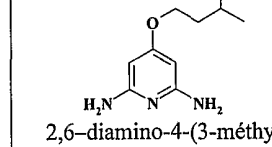
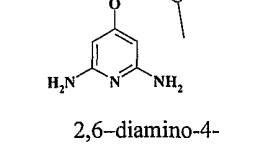
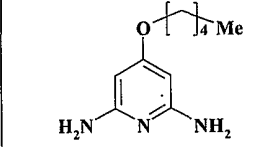
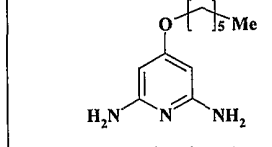
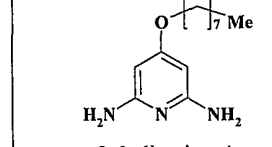
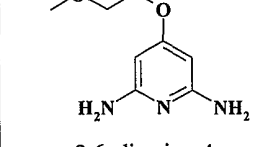
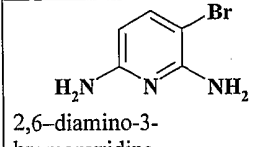
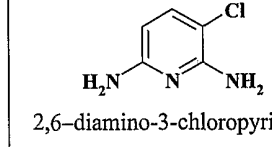
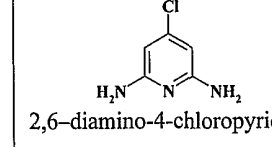
20 Les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) sont des composés connus, en particulier dans le domaine pharmaceutique, et sont décrites notamment dans le brevet US 5,457,200. Ces composés peuvent être préparés selon des méthodes de synthèse bien connues dans la littérature et telles que décrites par exemple dans le brevet US 5,457,200.

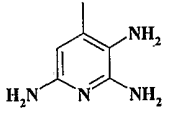
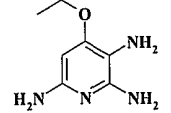
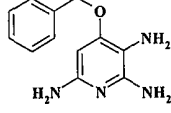
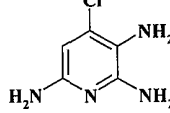
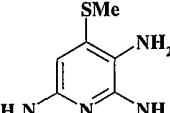
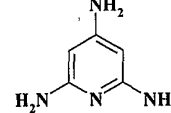
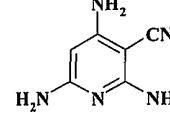
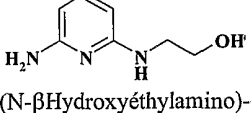
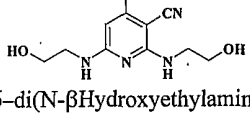
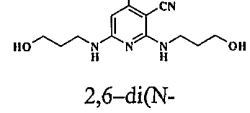
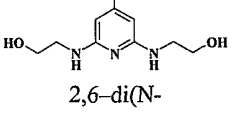
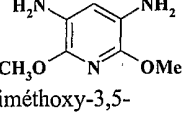
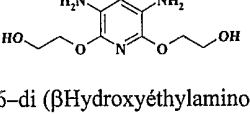
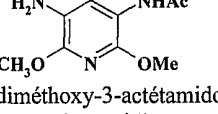
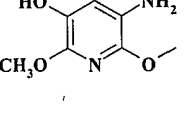
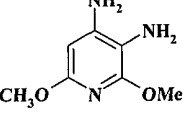
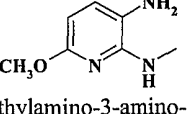
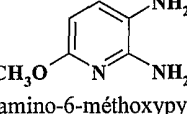
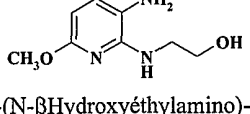
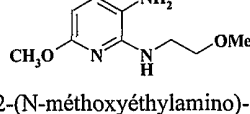
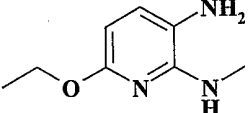
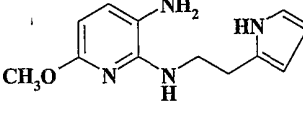
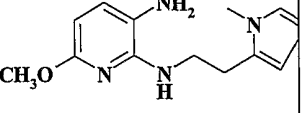
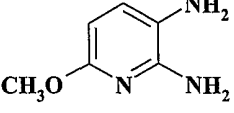
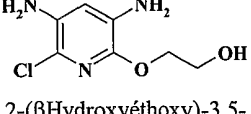
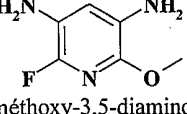
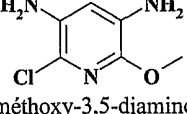
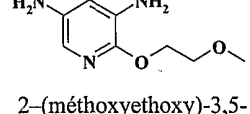
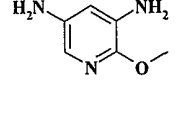
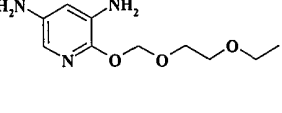
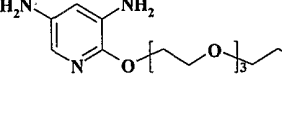
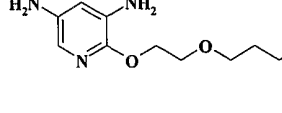
25 La ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) ci-dessus et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

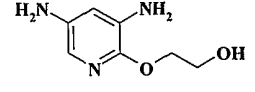
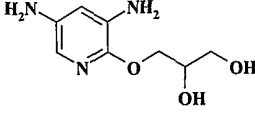
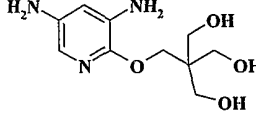
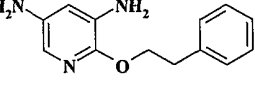
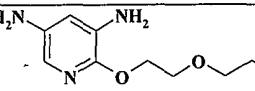
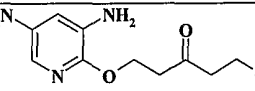
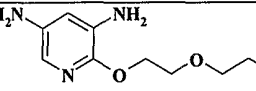
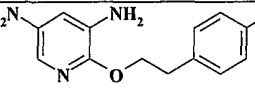
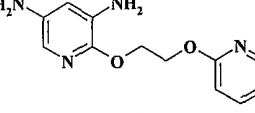
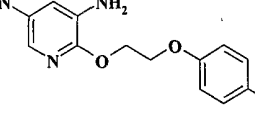
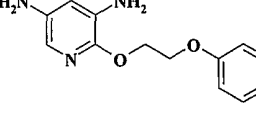
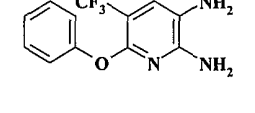
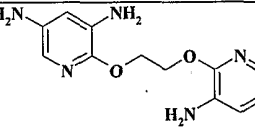
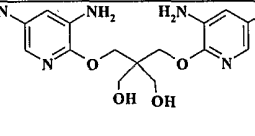
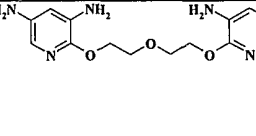
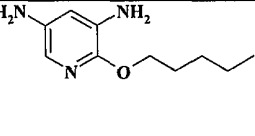
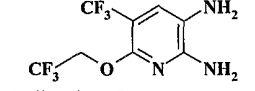
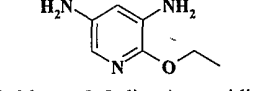
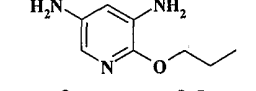
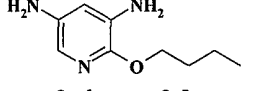
30 Selon l'invention, le coupleur pyridinique peut être choisi parmi les composés suivants

 <p>2,6-diaminopyridine</p>	 <p>2,6-diamino-3-méthylpyridine</p>	 <p>2,6-diamino-3-méthoxypyridine</p>	
 <p>2,6-diamino-4-méthylpyridine,</p>	 <p>2,6-diamino-4-éthylpyridine</p>	 <p>2,6-diamino-4-propylpyridine</p>	 <p>2,6-diamino-3,4-diméthylpyridine</p>
 <p>2,6-di(N-méthylamino)-4-méthylpyridine</p>	 <p>2,6-di(N-βHydroxyéthylamino)-4-méthylpyridine</p>	 <p>2(N,N-diméthylamino-propylamino)-6-N-propylamino-4-méthylpyridine</p>	 <p>2,6-di(N-méthylamino)-3,4-diméthylpyridine</p>
 <p>2,6-di(N-éthylamino)-4-méthyl-5-éthylpyridine</p>	 <p>3(N,N-diéthylamino-éthylamino)-2,6-di(N-méthylamino)-3-méthylpyridine</p>	 <p>1-Cyclopentylamino-2-(3'(2',6'-di(N-méthylamino)-4'-méthylpyridine)-éthyle</p>	 <p>1-Cyclohexylamino-2-(3'(2',6'-di(N-méthylamino)-4'-méthylpyridine)-éthyle</p>
 <p>2,6-di(Amino-propylamino)-4-méthylpyridine</p>	 <p>2,3,6-triaminopyridine</p>	 <p>2,4,6-triaminopyridine</p>	 <p>3-amino-2,6-di(N-méthylamino)-4-méthylpyridine</p>
 <p>3-Amino-2,6-di(N-βHydroxyéthylamino)-4-méthylpyridine</p>	 <p>3-[3-(5,6-Diamino-pyridin-2-ylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium</p>	 <p>N6-(3-Imidazol-1-yl-propyl)-pyridine-2,3,6-triamine</p>	
 <p>2,6-di(N-méthylamino)-pyridine</p>	 <p>2,6-di(N-npropylamino)-pyridine</p>	 <p>2,6-di(N-nbutylamino)-pyridine</p>	 <p>2,6-di(N-méthylamino)-3-bromo-4-méthylpyridine</p>

 <p>2,4,6-tri(N-méthylamino)-3-aminopyridine,</p>	 <p>3-Amino-2,6-di(N-βHydroxyéthylamino)-4-N-méthylamino pyridine</p>		
 <p>2,6-di(N-méthylamino)-3-cyanopyridine</p>	 <p>2,6-di(N-βHydroxyéthylamino)-3-cyanopyridine</p>	 <p>2,6-di(N-n butylamino)-3-cyanopyridine</p>	 <p>2,6-di(N-méthylamino)-3-cyano-4-méthylpyridine</p>
 <p>2,6-di(N-éthylamino)-3-cyano-4-méthylpyridine</p>	 <p>2-méthoxyéthylamino-3-cyano-4-méthyl-6-(N-βHydroxyéthylamino)-pyridine</p>	 <p>2,6-di(N-βHydroxyéthylamino)-3-cyano-4-méthylpyridine</p>	 <p>, 2-(N-βHydroxyéthylamino)-3-cyano-4-méthyl-6-méthylaminopyridine</p>
 <p>2-(N-méthylamino)-3-cyano-4-méthyl-6-(N,N-diéthylamino-proylamino)-pyridine, , ,</p>	 <p>2-(N-méthylamino)-3-cyano-4-méthyl-6-(N,N-diméthylamino-proylamino)-pyridine</p>	 <p>2-(N-βHydroxyéthylamino)-3-cyano-4-méthyl-6-(N,N-diméthylamino-proylamino)-pyridine</p>	 <p>2-(N-méthylamino)-3-cyano-4-méthyl-6-(N,N-diméthylamino-éthylamino)-pyridine</p>
 <p>2-(N-méthylamino)-3-cyano-4-méthyl-6-(N-βHydroxyéthylamino)-pyridine</p>	 <p>2-(N,N-diméthylamino-éthylamino)-3-cyano-4-méthyl-6-(N-méthylamino)-pyridine</p>	 <p>2,6-di(N-méthylamino)-3-cyano-4-βHydroxyéthylpyridine</p>	 <p>2,6-di(N-méthylamino)-3-cyano-4-N,N-diméthylamino-éthylpyridine</p>
 <p>2,4,6-tri(N-méthylamino)-3-cyanopyridine</p>	 <p>2-(Nméthylamino-proylamino)-4,6-di(N-méthylamino)-3-cyanopyridine</p>	 <p>2-(N-βHydroxyéthylamino)-4,6-di(N-méthylamino)-3-cyanopyridine</p>	 <p>2-(N-méthoxyéthylamino)-4,6-di(N-méthylamino)-3-cyanopyridine</p>

 <p>2-(N-βHydroxypropylamino)-4,6-di(N-méthylamino)-3-cyanopyridine</p>	 <p>2,4,6-tri-(N-βHydroxyéthylamino)-3-cyanopyridine</p>	 <p>2,4,6-tri-(N-méthoxyéthylamino)-3-cyanopyridine</p>	 <p>, 2-N-éthylamino-3-cyano-4,6-dinbutylaminopyridine</p>
 <p>2-N-éthylamino-3-cyano-4,6-diméthylaminopyridine</p>	 <p>2-(N-méthoxypropylamino)-3-cyano-4,6-diméthylaminopyridine</p>		
 <p>2,6-diamino-4-trifluorométhylpyridine</p>	 <p>acide 2,6-diamino-3-carboxypyridine</p>	 <p>ester éthylique de l'acide 2,6-diamino-3-carboxypyridine</p>	 <p>, 2,6-diamino-3-cyanopyridine</p>
 <p>ester méthylique de l'acide 2,6-diamino-3-carboxypyridine</p>	 <p>ester éthylique de l'acide 2,6-diamino-3-carboxypyridine</p>	 <p>2,6-diamino-3-carboxamide-4-méthylpyridine</p>	 <p>2,6-diamino-3-méthylaminocarbamide-4-méthylpyridine</p>
 <p>2,6-diamino-4-méthoxypyridine</p>	 <p>, 2,6-diamino-4-éthoxypyridine</p>	 <p>2,6-diamino-4-npropoxypyridine</p>	
 <p>2,6-diamino-3-cyano-4-méthylpyridine</p>	 <p>2,6-diamino-4-nbutoxypyridine</p>	 <p>2,6-diamino-4-(3-méthylbutoxy)pyridine</p>	 <p>2,6-diamino-4-(2-méthyl)butoxypyridine</p>
 <p>2,6-diamino-4-npentoxypyridine</p>	 <p>2,6-diamino-4-nhexoxypyridine</p>	 <p>2,6-diamino-4-noctoxypyridine</p>	 <p>2,6-diamino-4-méthoxyethoxypyridine</p>
 <p>2,6-diamino-3-bromopyridine</p>	 <p>2,6-diamino-3-chloropyridine</p>	 <p>2,6-diamino-4-chloropyridine</p>	

 <p>2,3,6-diamino-4-méthylpyridine</p>	 <p>2,3,6-diamino-4-éthoxyypyridine</p>	 <p>2,3,6-diamino-4-benzyloxyypyridine</p>	 <p>2,3,6-diamino-4-chloropyridine</p>
 <p>2,3,6-diamino-4-méthylthiopyridine,</p>		 <p>2,4,6-diamino-pyridine</p>	 <p>2,4,6-diamino-3-cyanopyridine</p>
 <p>2-(N-βHydroxyéthylamino)-6-aminopyridine, ,</p>	 <p>2,6-di(N-βHydroxyéthylamino)-3-cyano-4-méthylpyridine</p>	 <p>2,6-di(N-βHydroxypropylamino)-3-cyano-4-méthylpyridine</p>	 <p>2,6-di(N-βHydroxyéthylamino)-4-aminopyridine</p>
 <p>2,6-diméthoxy-3,5-diaminopyridine</p>	 <p>2,6-di(βHydroxyéthylamino)-3,5-diaminopyridine</p>	 <p>2,6-diméthoxy-3-actétamido-5-aminopyridine</p>	
 <p>2,6-diméthoxy-3-amino-5-hydroxypyridine,</p>	 <p>2,6-diméthoxy-3,4-diaminopyridine</p>		
 <p>2-méthylamino-3-amino-6-méthoxypyridine</p>	 <p>2,3-diamino-6-méthoxypyridine</p>	 <p>2-(N-βHydroxyéthylamino)-3-amino-6-méthoxypyridine</p>	 <p>2-(N-méthoxyéthylamino)-3-amino-6-méthoxypyridine</p>
 <p>2-méthylamino-3-amino-6-éthoxypyridine, ,</p>	 <p>6-Methoxy-N2-[2-(1H-pyrrol-2-yl)-ethyl]-pyridine-2,3-diamine</p>	 <p>6-Methoxy-N2-[2-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-ethyl]-pyridine-2,3-diamine</p>	 <p>2,3-diamino-6-méthoxypyridine</p>
 <p>2-(βHydroxyéthoxy)-3,5-diamino-6-chloropyridine</p>	 <p>2-méthoxy-3,5-diamino-6-fluoropyridine</p>	 <p>2-méthoxy-3,5-diamino-6-chloropyridine</p>	 <p>2-(méthoxyéthoxy)-3,5-diaminopyridine</p>
 <p>2-méthoxy-3,5-diaminopyridine, ,</p>	 <p>2-(méthoxyéthoxyéthoxy)-3,5-diaminopyridine</p>	 <p>2-(βHydroxyéthoxyéthoxyéthoxy)-3,5-diaminopyridine</p>	 <p>2-(βHydroxypropoxyéthoxy)-3,5-diaminopyridine</p>

 <p>2-(β-Hydroxyéthoxy)-3,5-diaminopyridine</p>	 <p>3-(3,5-Diamino-pyridin-2-yloxy)-propane-1,2-diol</p>	 <p>2-(3,5-Diamino-pyridin-2-yloxyméthyl)-2-hydroxyméthyl-propane-1,3-diol</p>	 <p>2-Phenéthoxy-pyridine-3,5-diamine</p>
 <p>2-(n-butoxy-éthoxy)-3,5-diaminopyridine</p>	 <p>1-(3,5-Diamino-pyridin-2-yloxy)-5-hydroxy-pentan-3-one</p>	 <p>2-(β-Hydroxyéthoxy-éthoxy)-3,5-diaminopyridine</p>	 <p>2-(2'(4''-hydroxyphényl)-éthoxy)-3,5-diaminopyridine</p>
 <p>2-[2-(Pyridin-2-yloxy)-éthoxy]-pyridine-3,5-diamine</p>	 <p>4-[2-(3,5-Diamino-pyridin-2-yloxy)-éthoxy]-phénol</p>	 <p>2-(2-Phénoxy-éthoxy)-pyridine-3,5-diamine</p>	 <p>2,3-diamino-5-trifluorométhyl-6-phénoxy-pyridine</p>
 <p>1,2 bis (3,5-Diamino-pyridin-2-yloxy)-éthane</p>	 <p>2,2-Bis--(3,5-Diamino-pyridin-2-yloxy)-propane-1,3-diol</p>	 <p>1-(3,5-Diamino-pyridin-2-yloxy)-2-(2-(3,5-Diamino-pyridin-2-yloxy)-éthoxy)-éthane</p>	 <p>2-npentoxy-3,5-diaminopyridine</p>
 <p>2,3-diamino-5-trifluorométhyl-6-(2',2',2'-trifluoroéthoxy)pyridine</p>	 <p>2-éthoxy-3,5-diaminopyridine</p>	 <p>2-npropoxy-3,5-diaminopyridine</p>	 <p>2-nbutoxy-3,5-diaminopyridine</p>

Les coupleurs de formules (III), (IV) ou (V) sont connus de la technique et peuvent être préparés selon des synthèses classiques.

5 Selon un mode de réalisation préféré, ces coupleurs de formule (III), (IV) ou (V) sont choisis parmi la 2,6-diméthoxy-3,5-diaminopyridine; la 6-méthoxy-N2-méthyl-2,3-diaminopyridine; la 6-méthoxy-2,3-diaminopyridine; la 2,6-diamino-pyridine.

Le ou les coupleurs pyridiniques sont de préférence présents dans la composition en quantité comprise entre 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

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

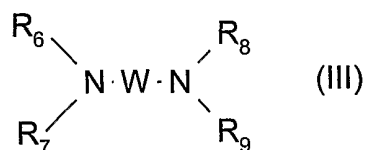
dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C1-C4, tels que l'éthanol et l'isopropanol, les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

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

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

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



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition selon l'invention peut contenir en plus du coupleur pyridinique de formule (III), des coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer

les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

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

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir au moins une base d'oxydation additionnelle, et qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) utilisées conformément à l'invention.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, 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 aminophényl pyrrolidine, la 2-thienyl paraphénylène diamine, le 2- β -hydroxy éthylamino-5-aminotoluène et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

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

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

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques différents des composés de formule (I) conformes à l'invention, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

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

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

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

4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels
5 d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

10 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de
15 l'invention sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, en particulier les
20 colorants azoïques ou méthiniques.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques,
25 cationiques, 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 tels que par exemple
30 des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Ces composés peuvent être présents en quantité comprise entre 0,01 et 20 % en poids du poids total de la composition.

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

attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas ou substantiellement pas altérées par la ou les adjonctions envisagées.

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

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu 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.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au

moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

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

La composition 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.

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

L'invention a enfin pour objet le produit coloré susceptible d'être obtenu par réaction de la base de formule (I) telle que définie précédemment et le coupleur de formule (III) telle que définie précédemment. Ce produit coloré peut être utilisé dans des produits cosmétiques par exemple de maquillage.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES DE TEINTURE

Exemples 1 : coloration en milieu basique

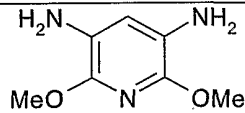
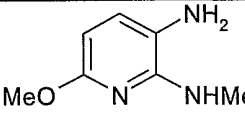
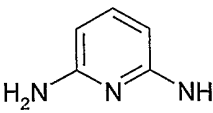
On a préparé la composition de teinture, conforme à l'invention, suivante :

- Pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine monochlorhydratée	0,848 g
- Coupleur pyridinique	Voir tableau 1
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.)	5,7 g M.A.
- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
- Acide oléique	3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination Ethomeen 012 par la Société AKZO	7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A.	3,0 g M.A.
- Alcool oléique	5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
- Propylèneglycol	3,5 g
- Alcool éthylique	7,0 g
- Dipropylèneglycol	0,5 g

- Monométhyléther de propylène glycol	9,0 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,46 g M.A.
- Acétate d'ammonium	0,8 g
- Antioxydant, séquestrant,	q.s.
- Parfum, conservateur,	q.s.
- Solution aqueuse d'ammoniaque à 20 % de NH ₃	2,0 g M.A.
- Eau déminéralisée q.s.p.	100,0 g

Au moment de l'emploi, on mélange cette composition poids pour poids avec de l'eau oxygénée titrant 20 volumes (6% en poids), de pH 3. On applique ce mélange sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Après 30 min. de pose, les mèches sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau et séchées. Les cheveux sont teints dans les nuances décrites ci-après.

Tableau 1 : Résultats des montées de couleur à pH alcalin

Coupleur pyridinique de formule (III), (IV) ou (V)	Quantité de coupleur de formule (I) (g)	Reffet obtenu sur cheveux gris naturels à 90 % de blancs
	1,345	Rouge intense
	1,220	Violet
	1,06	Cendré violacé

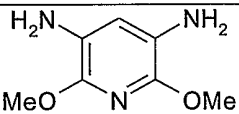
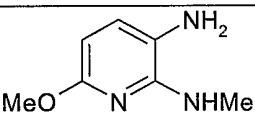
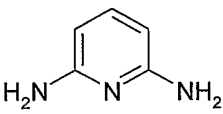
10 Exemple 2. Coloration en milieu neutre pH=7

On a préparé la composition de teinture, conforme à l'invention, suivante :

- Pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine monochlorhydratée	0,848 g
- Coupleur pyridinique	Voir tableau 2
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.)	5,7 g M.A.
- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
- Acide oléique	3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination Ethomeen 012 par la Société AKZO	7,0 g
- Laurylamino succinate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A.	3,0

- Alcool oléique	5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
- Propylèneglycol	3,5 g
- Alcool éthylique	7,0 g
- Dipropylèneglycol	0,5 g
- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,46 g M.A.
- Acétate d'ammonium	0,8 g
- Antioxydant, séquestrant,	q.s.
- Parfum, conservateur,	q.s.
- Acide citrique q s p	pH 7,6.
- Eau déminéralisée q.s.p.	100,0 g

- Au moment de l'emploi, on mélange cette composition poids pour poids avec de l'eau oxygénée titrant 20 volumes (6% en poids), de pH 3. Le pH du mélange est de 7. On applique ce mélange sur des cheveux gris naturels à 90 % de blancs.
- 5 Après 30 min. de pose, les mèches sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau et séchées. Les cheveux sont teints dans les nuances décrites ci-après.

Coupleur pyridinique de formule (III), (IV) ou (V)	Quantité de coupleur de formule (I) (g)	Reffet obtenu sur cheveux gris naturels à 90 % de blancs
	1,345	Rouge intense
	1,220	Violet
	1,06	Noir

Exemple 3. Coloration à pH 7 avec le système de révélation O₂/laccase

- 10 On a préparé la composition de teinture, conforme à l'invention, suivante

Pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine monochlorhydratée	0,509 g
6-methoxy-2,3-diaminopyridine	0,636 g
hydroxyéthyl cellulose (PM : 1 300 000)	1,5 g
carboxyméthyl chitosane	2 g
monooléate de polyglycérol	1 g

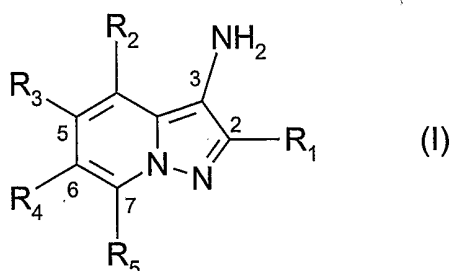
N-acétyl-L-cystéine	0,05 g
acide citrique ou 2-amino-2-méthyl-1-propanol	q.s.p. pH 7
laccase SP809	5 g
eau distillée	q.s.p. 100g

On applique ce mélange sur des cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Après 30 min. de pose, les mèches sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau et séchées. Les cheveux sont teints avec un reflet cendré mat.

REVENDEICATIONS

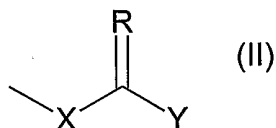
1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture,

- à titre de base d'oxydation au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I) suivante et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base:



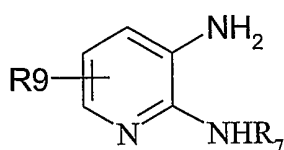
10 dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical -NHSO₃H ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle ; un radical alkoxy ; un radical alkylthio ; un radical amino ; un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical nitro ; un radical aryle ; un radical acyle en C₁-C₄ ; un radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical carboxamido ; un radical cyano ; un radical -CO₂H, un radical -SO₃H ; un radical -PO₃H₂ ; un radical -PO₄H₂; ou un groupement de
- 20 formule (II) suivante :



dans laquelle X et R représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène , un groupement NH ou N(C₁-C₄)alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle, alkoxy, alkylamino, ou dialkylamino, et

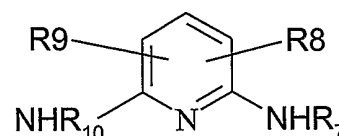
- au moins un coupleur diamino ou triamino pyridine de formules (III), (IV) ou (V) suivantes:



(III)



(IV)

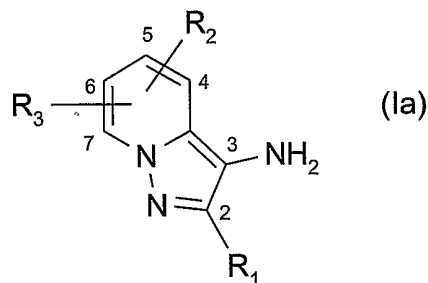


(V)

dans lesquelles

- R7 et R10, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle,
- 5 - R8 et R9, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, un radical alcoxy, un radical amino, un radical nitrile, un radical alkylamino, un radical dialkylamino, un radical carboxyle, un radical alcoxycarbonyle, un radical amido, un radical amidoalkyle, un atome d'halogène, un radical alkylthio, étant entendu qu'au plus un des groupes R8 et R9 désigne un radical amino,
- 10 alkylamino ou dialkylamino.

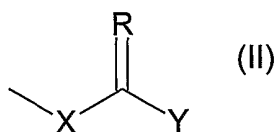
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés de formule (Ia) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



(Ia)

dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical -NHSO₃H ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle ; un radical alkoxy ; un radical alkylthio ; un radical amino, un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical acyle ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical carboxamido ; ou un groupement de formule (II)
- 20
- 25 suivante



dans laquelle X et R représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène , un groupement NH ou N(C₁-C₄)alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle, alkoxy, alkylamino, ou dialkylamino.

5 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) sont choisies parmi :

- la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 - la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ;
 - la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 - 10 - 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 ;
 - 15 - le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ;
 - la 3,6-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 ;
 - 20 - 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]-éthanol ;
 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ;
 - 25 - la 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 ;
- et leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

30 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle le coupleur de formule (III), (IV) ou (V) est choisi parmi la 2,6-diméthoxy-3,5-diaminopyridine; la 6-méthoxy-N2-méthyl-2,3-diaminopyridine; la 6-méthoxy-2,3-diaminopyridine; la 2,6-diamino-pyridine.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le coupleur de formule (III), (IV) ou (V) est présent en quantité comprise entre 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de plus au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) telle que définie à la revendication 1.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de plus un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que les coupleurs additionnels sont choisis parmi le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy benzomorpholine, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition.

11. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10, et que l'on révèle la couleur en présence d'un agent oxydant.

5 **12.** Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.

10 **13.** Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment qui renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10 et un deuxième compartiment qui renferme une composition contenant un agent oxydant.

14. Produit coloré susceptible d'être obtenu par réaction d'une base d'oxydation de formule (I) et d'un coupleur de formule (III), (IV) ou (V) à partir de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/01066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 926 149 A (OREAL) 30 June 1999 (1999-06-30) claims 1,16,19	1,11,13
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197916 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E23, AN 1979-30621B XP002187405 & JP 54 032535 A (KOEI CHEM IND CO LTD), 9 March 1979 (1979-03-09) abstract	1
--- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 June 2002		Date of mailing of the international search report 08/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: nal Application No

PCT/FR 02/01066

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197717 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D18, AN 1977-29920Y XP002187406 & JP 52 034082 A (KOEI CHEM IND CO LTD), 15 March 1977 (1977-03-15) abstract ---	1
A	DE 31 32 885 A (WELLA AG) 3 March 1983 (1983-03-03) cited in the application claims 1,11 ---	1,11
A	DE 27 14 831 A (HENKEL KGAA) 12 October 1978 (1978-10-12) claim 1 ---	1
A	US 5 457 200 A (FREY GUENTER ET AL) 10 October 1995 (1995-10-10) cited in the application claim 1 ---	1
P,X	WO 01 35917 A (BIRAULT VERONIQUE ;OREAL (FR); LEDUC MADELEINE (FR); TERRANOVA ERI) 25 May 2001 (2001-05-25) claims 1,14,16 -----	1,11,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/01066

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0926149	A	30-06-1999	FR 2771631 A1	04-06-1999
			AT 199554 T	15-03-2001
			DE 69800568 D1	12-04-2001
			DE 69800568 T2	21-06-2001
			EP 0926149 A1	30-06-1999
			ES 2157116 T3	01-08-2001
			JP 3023098 B2	21-03-2000
			JP 11236323 A	31-08-1999
			US 6248137 B1	19-06-2001
			US 2001020310 A1	13-09-2001
JP 54032535	A	09-03-1979	NONE	
JP 52034082	A	15-03-1977	NONE	
DE 3132885	A	03-03-1983	DE 3132885 A1	03-03-1983
			GB 2104922 A , B	16-03-1983
			IT 1148350 B	03-12-1986
			JP 1731559 C	29-01-1993
			JP 4019963 B	31-03-1992
			JP 58034857 A	01-03-1983
US 4473375 A	25-09-1984			
DE 2714831	A	12-10-1978	DE 2714831 A1	12-10-1978
US 5457200	A	10-10-1995	DE 3942357 A1	27-06-1991
			AT 154643 T	15-07-1997
			DE 59010727 D1	24-07-1997
			EP 0433854 A2	26-06-1991
			ES 2104575 T3	16-10-1997
			JP 2085490 C	23-08-1996
			JP 6220345 A	09-08-1994
			JP 7116373 B	13-12-1995
			US 5234818 A	10-08-1993
WO 0135917	A	25-05-2001	FR 2801308 A1	25-05-2001
			AU 7930800 A	30-05-2001
			WO 0135917 A1	25-05-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e Internationale No
PC., FR 02/01066

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 926 149 A (OREAL) 30 juin 1999 (1999-06-30) revendications 1,16,19 ---	1,11,13
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197916 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E23, AN 1979-30621B XP002187405 & JP 54 032535 A (KOEI CHEM IND CO LTD), 9 mars 1979 (1979-03-09) abrégé --- -/--	1

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/07/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No
PCI/FR 02/01066

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197717 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D18, AN 1977-29920Y XP002187406 & JP 52 034082 A (KOEI CHEM IND CO LTD), 15 mars 1977 (1977-03-15) abrégé</p>	1
A	<p>DE 31 32 885 A (WELLA AG) 3 mars 1983 (1983-03-03) cité dans la demande revendications 1,11</p>	1,11
A	<p>DE 27 14 831 A (HENKEL KGAA) 12 octobre 1978 (1978-10-12) revendication 1</p>	1
A	<p>US 5 457 200 A (FREY GUENTER ET AL) 10 octobre 1995 (1995-10-10) cité dans la demande revendication 1</p>	1
P,X	<p>WO 01 35917 A (BIRAULT VERONIQUE ;OREAL (FR); LEDUC MADELEINE (FR); TERRANOVA ERI) 25 mai 2001 (2001-05-25) revendications 1,14,16</p>	1,11,13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relat

ombres de familles de brevets

Der Internationale No

PCT/FR 02/01066

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0926149	A	30-06-1999	FR 2771631 A1	04-06-1999
			AT 199554 T	15-03-2001
			DE 69800568 D1	12-04-2001
			DE 69800568 T2	21-06-2001
			EP 0926149 A1	30-06-1999
			ES 2157116 T3	01-08-2001
			JP 3023098 B2	21-03-2000
			JP 11236323 A	31-08-1999
			US 6248137 B1	19-06-2001
			US 2001020310 A1	13-09-2001
			JP 54032535	A
JP 52034082	A	15-03-1977	AUCUN	
DE 3132885	A	03-03-1983	DE 3132885 A1	03-03-1983
			GB 2104922 A ,B	16-03-1983
			IT 1148350 B	03-12-1986
			JP 1731559 C	29-01-1993
			JP 4019963 B	31-03-1992
			JP 58034857 A	01-03-1983
			US 4473375 A	25-09-1984
DE 2714831	A	12-10-1978	DE 2714831 A1	12-10-1978
US 5457200	A	10-10-1995	DE 3942357 A1	27-06-1991
			AT 154643 T	15-07-1997
			DE 59010727 D1	24-07-1997
			EP 0433854 A2	26-06-1991
			ES 2104575 T3	16-10-1997
			JP 2085490 C	23-08-1996
			JP 6220345 A	09-08-1994
			JP 7116373 B	13-12-1995
			US 5234818 A	10-08-1993
WO 0135917	A	25-05-2001	FR 2801308 A1	25-05-2001
			AU 7930800 A	30-05-2001
			WO 0135917 A1	25-05-2001