



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/11231
			(43) Date de publication internationale: 11 mars 1999 (11.03.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01591 (22) Date de dépôt international: 20 juillet 1998 (20.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/10857 1er septembre 1997 (01.09.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue D'Eprémesnil, F-78400 Chatou (FR). AUDOUSSET, Marie-Pascale [FR/FR]; 1, allée Louis Jouvét, F-92600 Asnières (FR). (74) Mandataire: BOULARD, Denis; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, 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), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES (54) Titre: COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES (57) Abstract The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratin fibres, in particular human keratin fibres such as hair, comprising at least an oxidation base selected among diamino pyrazoles and triamino pyrazoles, combined with at least a meta-aminophenol halogenated in the phenol ortho as coupler, and the dyeing method using said composition with an oxidising agent. (57) Abrégé La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation choisie parmi les diamino pyrazoles et les triamino pyrazoles, en association avec au moins un méta-aminophénol halogéné en ortho du phénol à titre de coupleur, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques

5

La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation choisie parmi les diamino pyrazoles et les triamino pyrazoles, en association avec au moins un
10 méta-aminophénol halogéné en ortho du phénol à titre de coupleur, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition avec un agent oxydant.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
15 colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols ou encore des composés hétérocycliques tels que des dérivés de pyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent
20 donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec les bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
25 coloration convenablement choisis, ces derniers pouvant être choisis notamment parmi des métadiamines aromatiques, des métaaminophénols, des métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
30 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 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

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

Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet allemand
15 DE 3 843 892, DE 4 234 887, DE 4 234 886, DE 4 234 885 ou DE 195 43 988 des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant à titre de base d'oxydation des dérivés de pyrazole tels que des 4,5-diamino pyrazoles, des 3,4-diamino pyrazoles ou des 3,4,5-triamino pyrazoles, en association avec des coupleurs classiquement utilisés pour la teinture
20 d'oxydation, tels que par exemple des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols, des métadiphénols et des coupleurs hétérocycliques tels que par exemple des dérivés indoliques,. De telles compositions ne sont cependant pas entièrement satisfaisantes notamment du point de vue de la tenue des colorations obtenues vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les
25 cheveux et en particulier vis à vis de la transpiration.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes et particulièrement résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant, à titre de base
30 d'oxydation, au moins un diamino pyrazole et/ou au moins un triamino pyrazole

et à titre de coupleur un méta-aminophénol halogéné en position ortho du phénol.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

5

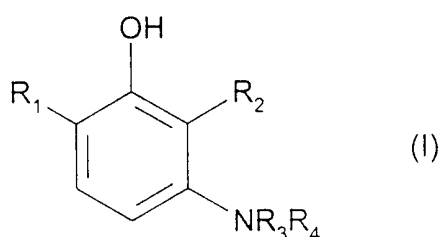
L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

10

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les diamino pyrazoles et les triamino pyrazoles ;

- et au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols halogénés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

15



dans laquelle :

20

- R_1 et R_2 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;

25

- R_3 et R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou monoaminoalkyle en C_1-C_4 ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_1 et R_2 représente un atome d'halogène.

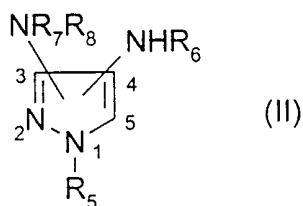
- 5 La composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations puissantes aux nuances variées, peu sélectives et présentant d'excellentes propriétés de résistance à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux
10 (shampooings, déformations permanentes). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations vis à vis de la transpiration.

- Parmi les radicaux alkyle en C_1 - C_4 et alcoxy en C_1 - C_4 des composés de formule
15 (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux méthyle, éthyle, propyle, méthoxy et éthoxy.

- Parmi les méta-aminophénols halogénés de formule (I), on peut plus particulièrement citer le 3-amino 6-chloro phénol, le 3-amino 6-bromo phénol, le
20 3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-(β -hydroxyéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les diamino pyrazoles utilisables à titre de base d'oxydation dans les
25 compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer :

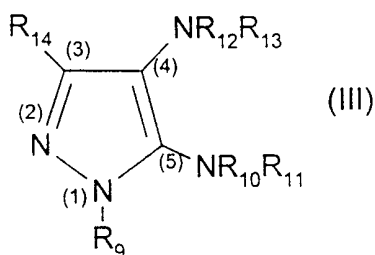
- a) les diamino pyrazoles de formule (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , hydroxyalkyle en C_2-C_4 , benzyle, phényle, benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un groupe alkyle en C_1-C_4 , ou alcoxy en C_1-C_4 , ou forme avec l'atome d'azote du groupement NR_7R_8 en position 5 un hétérocycle hétérocycle hexahydropyridazinique ou tétrahydropyrazolique éventuellement monosubstitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 ;
- R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_2-C_4 , benzyle ou phényle ;
- R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 ; sous réserve que R_6 représente un atome d'hydrogène lorsque R_5 représente un radical benzyle substitué ou forme un hétérocycle avec l'atome d'azote du groupement NR_7R_8 en position 5 ;

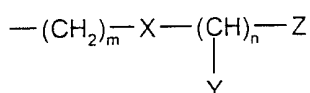
b) les diamino pyrazoles de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en C_2-C_4 ; un radical aminoalkyle en C_2-C_4 ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en

C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C₁-C₄ ;
un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou
par un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, méthylènedioxy ou amino ; ou
un radical



5

dans lequel m et n sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris
entre 1 et 3 inclusivement, X représente un atome d'oxygène ou bien le
groupement NH, Y représente un atome d'hydrogène ou bien un radical
méthyle, et Z représente un radical méthyle, un groupement OR ou NRR' dans
lesquels R et R', qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome
d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle,

10

étant entendu que lorsque R₁₀ représente un atome d'hydrogène, alors R₁₁
peut également représenter un radical amino ou alkylamino en C₁-C₄,

- R₁₄ représente un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical

15

hydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical alkyle
(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical dialkyle (C₁-C₄)-aminoalkyle en C₁-C₄ ;
un radical hydroxyalkyle (C₁-C₄)-amino alkyle en C₁-C₄ ; un radical alcoxy (C₁-
C₄) méthyle ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome
d'halogène ou par un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, nitro,
trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C₁-C₄ ; un radical benzyle ; un radical
benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C₁-C₄,
alcoxy en C₁-C₄, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C₁-C₄ ; un
hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane et la pyridine, ou encore un

20

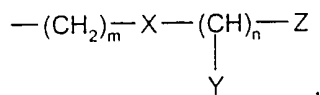
radical $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---O---}(\text{CH}_2)_q\text{---OR''}$, dans lequel p et q sont des nombres entiers,
identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement et R'' représente
un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

25

étant entendu que dans la formule (III) ci-dessus :

- au moins un des radicaux R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représente un atome d'hydrogène,

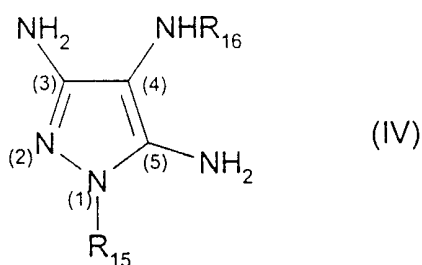
- lorsque que R_{10} , respectivement R_{12} , représente un radical phényle substitué ou non, ou un radical benzyle ou un radical



alors R_{11} , respectivement R_{13} , ne peut représenter aucun de ces trois radicaux,

- 5 - lorsque R_{12} et R_{13} représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R_9 peut former, avec R_{10} et R_{11} , un hétérocycle hexahydropyrimidinique ou tétrahydroimidazolique éventuellement substitué par un radical alkyle en C_1 - C_4 ou 1,2,4-tétrazolique,
- lorsque R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent un atome d'hydrogène ou un radical
- 10 alkyle en C_1 - C_6 , alors R_9 ou R_{14} peut également représenter un reste hétérocyclique 2, 3 ou 4-pyridyle, 2 ou 3-thiényle, 2 ou 3-furyle éventuellement substitué par un radical méthyle ou bien encore un radical cyclohexyle.

- Parmi les triamino pyrazoles utilisables à titre de base d'oxydation dans les
- 15 compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 20 - R_{15} et R_{16} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou hydroxyalkyle en C_2 - C_4 .

- Parmi les diamino pyrazoles de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 4,5-diamino 1-(4'-méthoxybenzyle) pyrazole, le
- 25 4,5-diamino 1-(4'-méthylbenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(3'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4-amino

1-(4'-méthoxybenzyle) 5-méthylamino pyrazole, le 4-amino
5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-(4'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4-amino
5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, le 4-amino (3) 5-méthylamino
pyrazole, le 3-(5),4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le
5 4,5-diamino 1-benzyl pyrazole, la 3-amino 4,5,7,8-tétrahydro pyrazolo [1,5-a]
pyrimidine, le 7-amino 2,3-dihydro 1-H-imidazol [1,2-b] pyrazole, la 3-amino
8-méthyl 4,5,7,8-tétrahydropyrazolo [1,5-a] pyrimidine, et leurs sels d'addition
avec un acide.

- 10 Les diamino pyrazoles de formule (III) sont des composés connus qui peuvent
être préparés selon le procédé de synthèse tel que décrit par exemple dans la
demande de brevet français FR-A-2 733 749.

Parmi les diamino pyrazoles de formule (III) ci-dessus, on peut plus
15 particulièrement citer :

- le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-(3'-méthylphényl) pyrazole,
- 20 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-(4'-méthoxyphényl) 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole,
- 25 - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-phényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(2'-méthoxyphényl) pyrazole,
- 30 - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(3'-méthoxyphényl) pyrazole,

- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 1-benzyl 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(2'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(3'-méthoxyphényl) pyrazole,
- 5 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-éthyl pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-isopropyl pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-ter-butyl pyrazole,
- 10 - le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-éthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- 15 - le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-éthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- 20 - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthylaminométhyl pyrazole,
- le 1-ter-butyl 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-[(β -hydroxyéthyl)aminométhyl] 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-[(β -hydroxyéthyl)aminométhyl] 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-[(β -hydroxyéthyl)aminométhyl] pyrazole,
- 25 - le 1-ter-butyl 4,5-diamino 3-[(β -hydroxyéthyl)aminométhyl] pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-isopropyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-ter-butyl 3-méthyl pyrazole,
- 30 - le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-phényl 3-méthyl pyrazole,

- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-(2-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-(3-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-(4-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-benzyl 3-méthyl pyrazole,
- 5 - le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 1-ter-butyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-tert.butyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-tert.butyl 3-méthyl pyrazole,
- 10 - le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-phényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(2'-chlorophényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(4'-chlorophényl) pyrazole,
- 15 - le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(3'-trifluorométhylphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1,3-diphényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-phénylamino pyrazole,
- 20 - le 4-amino 1,3-diméthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-méthyl 1-isopropyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-isobutoxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-méthoxyéthoxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- 25 - le 4-amino 1,3-diphényl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-méthyl 5-méthylamino 1-phényl pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole,
- le 5-amino 3-méthyl 4-méthylamino 1-phényl pyrazole,
- le 5-amino 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-(4'-chlorophényl) pyrazole,
- 30 - le 5-amino 3-éthyl 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,

- le 5-amino 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-phényl pyrazole,
 - le 5-amino 3-éthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
 - le 5-amino 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-phényl pyrazole,
 - le 5-amino 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
 - 5 - le 5-amino 3-(4'-chlorophényl) 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
 - le 5-amino 3-(4'-méthoxyphényl) 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
 - le 4-amino 5-méthylamino 3-phényl pyrazole,
 - le 4-amino 5-éthylamino 3-phényl pyrazole,
 - le 4-amino 5-éthylamino 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
 - 10 - le 4-amino 3-phényl 5-propylamino pyrazole,
 - le 4-amino 5-butylamino 3-phényl pyrazole,
 - le 4-amino 3-phényl 5-phénylamino pyrazole,
 - le 4-amino 5-benzylamino 3-phényl pyrazole,
 - le 4-amino 5-(4'-chlorophényl)amino 3-phényl pyrazole,
 - 15 - le 4-amino 3-(4'-chlorophényl) 5-phénylamino pyrazole,
 - le 4-amino 3-(4'-méthoxyphényl) 5-phénylamino pyrazole,
 - le 1-(4'-chlorobenzyl) 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,
 - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,
 - le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
 - 20 - le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces diamino pyrazoles de formule (III) ci-dessus, on préfère plus particulièrement :

- 25 - 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,
- 30 - 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,
 - 5 - 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,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les triamino pyrazoles de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino, 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, et le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un

15 acide.

20

Le ou les diamino pyrazoles et/ou le ou les triamino pyrazoles conformes à l'invention et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants représentent de préférence de 0,0005 à 12 % 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.

25

Le ou les méta-aminophénols halogénés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants, représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

30

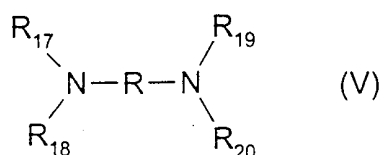
Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent contenir d'autres coupleurs classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation, différents des méta-aminophénols halogénés de formule (I), et/ou d'autres bases d'oxydation

classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation, différentes d'un diamino pyrazole et d'un triamino pyrazole et/ou des colorants directs notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

- 5 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 et les tartrates, les lactates et les acétates.
- 10 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) 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 ; le glycérol ; les glycols et éthers de
15 glycols 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.
- 20 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.
- 25 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement 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.
- 30 Parmi les agents acidifiants on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les

acides carboxyliques comme 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 (V) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₇, R₁₈, R₁₉ et R₂₀, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon 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, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

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

5

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.

10

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

15

Selon une forme de mise en œuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante 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 et on laisse poser pendant 3 à 60 minutes environ, de préférence 5 à 40 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

25

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus 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, percarbonates et persulfates, les peracides. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

30

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus 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 est ajusté
5 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
10 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
15 des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que
20 définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

25 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES DE TEINTURE COMPARATIFS 1 à 4

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1 (*)	2	3	4
4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, 2 HCl (base d'oxydation)	0,639	0,639	0,639	0,639
3-amino phénol (couleur ne faisant pas partie de l'invention)	0,327	-	-	-
3-amino 6-chloro phénol (couleur conforme à l'invention)	-	0,431	-	-
3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol (couleur conforme à l'invention)	-	-	0,560	-
3-(β -hydroxyéthyl)amino 6-chloro phénol (couleur conforme à l'invention)	-	-	-	0,563
Support de teinture commun	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) : exemple ne faisant pas partie de l'invention

- 10 (**) support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de
matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- 15 - Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la
dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® 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
5	- 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
10	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8	g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
	- Parfum, conservateur	q.s.	
	- Ammoniaque à 20 % de NH_3	10	g

15

Il est important de noter que chacune des compositions tinctoriales 1 à 4 ci-dessus contient la même quantité molaire de colorant, à savoir $3 \cdot 10^{-3}$ mole.

20

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une quantité égale en poids d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

25

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

Les mèches de cheveux ont été teintées et ont ensuite été soumises à un test de résistance à l'action de la transpiration.

La couleur des mèches de cheveux teintes avec les compositions 1 à 4 a été évaluée dans le système MUNSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA ®, avant le test de résistance à l'action de la transpiration.

- 5 Selon la notation MUNSELL, une couleur est définie par l'expression H V / C dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.
- 10 Les mèches de cheveux teintes ont ensuite été soumises au test de résistance à l'action de la transpiration.

Pour ce faire, les mèches de cheveux teints ont été immergées dans un cristallisoir recouvert d'un verre de montre et renfermant une solution de sueur

- 15 synthétique de composition suivante :

- NaCl	1,0	g
- Hydrogénophosphate de potassium	0,1	g
- Histidine	0,025	g
20 - Acide lactique q.s.	pH 3,2	
- Eau distillée q.s.p.	100	g

- On a laissé séjourner les mèches de cheveux teints dans cette solution de sueur synthétique pendant 48 heures à 37° C. Les mèches ont ensuite été
- 25 rincées puis séchées.

La couleur des mèches a été ensuite évaluée à nouveau dans le système MUNSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA ®.

La différence entre la couleur de la mèche avant le test de résistance à la transpiration et la couleur de la mèche après le test de résistance à la transpiration a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

$$\Delta E = 0,4C_0dH + 6dV + 3dC$$

telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

- 10 Dans cette formule, ΔE représente la différence de couleur entre deux mèches, ΔH , ΔV et ΔC représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et C_0 représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.
- 15 La dégradation de la couleur est d'autant plus forte que la valeur de ΔE est élevée.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	Couleur des cheveux avant le test	Couleur des cheveux après le test	Dégradation de la couleur			
			ΔH	ΔV	ΔC	ΔE
1 (*)	9.2 RP 3.3 / 2.6	2.5 YR 3.9 / 2.1	13.3	0.6	0.5	18.9
2	2.6 RP 3.0 / 3.7	6.1 RP 3.5 / 3.2	3.5	0.5	0.5	9.7
3	2.6 RP 3.0 / 2.9	4.1 RP 3.0 / 2.9	1.5	0	0	1.7
4	2.7 RP 3.2 / 3.2	6.1 RP 3.5 / 3.0	3.4	0.3	0.2	6.8

Ces résultats montrent que la coloration obtenue en mettant en œuvre la composition tinctoriale de l'exemple 1 ne faisant pas partie de l'invention car

- contenant l'association d'un diamino pyrazole et d'un méta-aminophénol non halogéné, conduit à une coloration nettement moins résistante à l'action de la transpiration que les colorations obtenues en mettant en œuvre les compositions des exemples 2 à 4, faisant toutes partie de l'invention car
- 5 contenant l'association d'un diamino pyrazole et d'un méta-aminophénol halogéné en ortho du phénol.

EXEMPLES DE TEINTURE 5 à 8

10

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	5	6	7	8
4,5-diamino pyrazole, 2 HCl (base d'oxydation)	0,513	-	-	-
1-méthyl 4,5-diamino pyrazole, 2 HCl (base d'oxydation)	-	0,555	0,555	0,555
3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol (coupleur conforme à l'invention)	0,473	0,473	-	-
3-amino 6-chloro phénol (coupleur conforme à l'invention)	-	-	0,431	-
3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol (coupleur conforme à l'invention)	-	-	-	0,560
Support de teinture commun	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

- 15 (**) support de teinture commun :

Il est identique à celui utilisé pour les exemples 1 à 4 ci-dessus.

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une quantité égale en poids d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

5

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

10 Les mèches ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
5	Cuivré rouge
6	Cuivré rouge
7	Irisé rouge
8	Rouge irisé

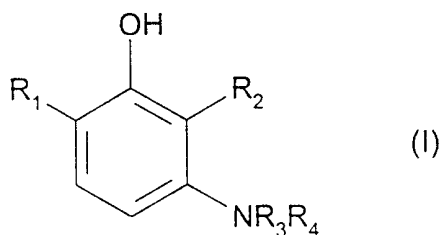
REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux,
5 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les diamino pyrazoles et les triamino pyrazoles ;

10

- et au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols halogénés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15

dans laquelle :

- R_1 et R_2 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , polyhydroxyalkyle en
20 C_2 - C_4 , alcoxy en C_1 - C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1 - C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2 - C_4 ;

- R_3 et R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 ou monoaminoalkyle en C_1 - C_4 ;

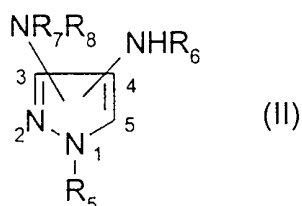
25

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_1 et R_2 représente un atome d'halogène.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les méta-aminophénols halogénés de formule (I) sont choisis parmi le 3-amino 6-chloro phénol, le 3-amino 6-bromo phénol, le 3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, le
 5 3-(β -hydroxyéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les diamino pyrazoles utilisables à titre de base d'oxydation sont choisis parmi :

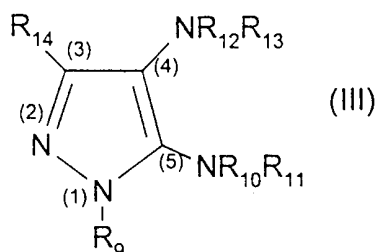
- 10 a) les diamino pyrazoles de formule (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

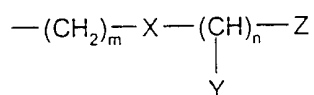
- 15 - R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , hydroxyalkyle en C_2-C_4 , benzyle, phényle, benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un groupe alkyle en C_1-C_4 , ou alcoxy en C_1-C_4 , ou forme avec l'atome d'azote du groupement NR_7R_8 en position 5 un hétérocycle hexahydropyridazinique ou tétrahydropyrazolique éventuellement
 20 monosubstitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 ;
- R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_2-C_4 , benzyle ou phényle ;
- R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 ; sous réserve que R_6 représente un atome
 25 d'hydrogène lorsque R_5 représente un radical benzyle substitué ou forme un hétérocycle avec l'atome d'azote du groupement NR_7R_8 en position 5 ;

b) les diamino pyrazoles de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5 dans laquelle :

- R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₂-C₄ ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C₁-C₄ ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, méthylènedioxy ou amino ; ou un radical



- 15 dans lequel m et n sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement, X représente un atome d'oxygène ou bien le groupement NH, Y représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle, et Z représente un radical méthyle, un groupement OR ou NRR' dans lesquels R et R', qui peuvent être identiques ou différents,
- 20 désignent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle, étant entendu que lorsque R₁₀ représente un atome d'hydrogène, alors R₁₁ peut également représenter un radical amino ou alkylamino en C₁-C₄,
- R₁₄ représente un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical alkyle (C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical dialkyle (C₁-C₄)-aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical hydroxyalkyle (C₁-C₄)-amino alkyle en C₁-C₄ ; un radical
- 25

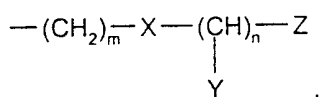
alcoxy (C₁-C₄) méthyle ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C₁-C₄ ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C₁-C₄ ; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane et la pyridine, ou encore un radical $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-OR''$, dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement et R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

10

étant entendu que dans la formule (III) ci-dessus :

- au moins un des radicaux R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représente un atome d'hydrogène,
- lorsque que R₁₀, respectivement R₁₂, représente un radical phényle substitué ou non, ou un radical benzyle ou un radical

15

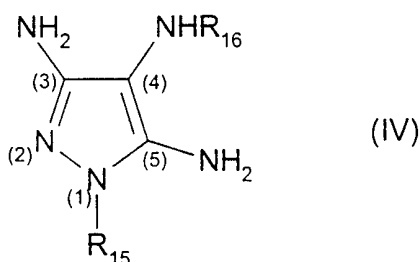


alors R₁₁, respectivement R₁₃, ne peut représenter aucun de ces trois radicaux,

- lorsque R₁₂ et R₁₃ représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R₉ peut former, avec R₁₀ et R₁₁, un hétérocycle hexahydropyrimidinique ou tétrahydroimidazolique éventuellement substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou 1,2,4-tétrazolique,
- lorsque R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆, alors R₉ ou R₁₄ peut également représenter un reste hétérocyclique 2, 3 ou 4-pyridyle, 2 ou 3-thiényle, 2 ou 3-furyle éventuellement substitué par un radical méthyle ou bien encore un radical cyclohexyle.

25

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les triamino pyrazoles utilisables à titre de base d'oxydation sont choisis parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_{15} et R_{16} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou hydroxyalkyle en C_2 - C_4 .

5. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les diamino pyrazoles de formule (II) sont choisis parmi le 4,5-diamino 1-(4'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-méthylbenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(3'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4-amino 1-(4'-méthoxybenzyle) 5-méthylamino pyrazole, le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-(4'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, le 4-amino (3) 5-méthylamino pyrazole, le 3-(5),4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-benzyl pyrazole, la 3-amino 4,5,7,8-tétrahydro pyrazolo [1,5-a] pyrimidine, le 7-amino 2,3-dihydro 1-H-imidazol [1,2-b] pyrazole, la 3-amino 8-méthyl 4,5,7,8-tétrahydropyrazolo [1,5-a] pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les diamino pyrazoles de formule (III) sont choisis parmi :

- le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-(3'-méthylphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole,

- le 4,5-diamino 3-(4'-méthoxyphényl) 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole,
- 5 - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-phényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(2'-méthoxyphényl) pyrazole,
- 10 - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(3'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 1-benzyl 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(2'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(3'-méthoxyphényl) pyrazole,
- 15 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-éthyl pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-isopropyl pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-ter-butyl pyrazole,
- 20 - le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-éthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- 25 - le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-éthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- 30 - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthylaminométhyl pyrazole,
- le 1-ter-butyl 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl pyrazole,

- le 4,5-diamino 3-[(β -hydroxyéthyl)aminométhyl] 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-[(β -hydroxyéthyl)aminométhyl] 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-[(β -hydroxyéthyl)aminométhyl] pyrazole,
- le 1-ter-butyl 4,5-diamino 3-[(β -hydroxyéthyl)aminométhyl] pyrazole,
- 5 - le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-isopropyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-ter-butyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-phényl 3-méthyl pyrazole,
- 10 - le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-(2-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-(3-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-(4-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-(β -hydroxyéthyl)amino 1-benzyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- 15 - le 4-amino 1-ter-butyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4,5-diamino 1,3-diméthyl 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-méthyl 3-phényl pyrazole,
- 20 - le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-phényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(2'-chlorophényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(4'-chlorophényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(3'-trifluorométhylphényl) pyrazole,
- 25 - le 4,5-diamino 1,3-diphényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-méthylamino pyrazole,
- 30 - le 4-amino 3-méthyl 1-isopropyl 5-méthylamino pyrazole,

- le 4-amino 3-isobutoxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-méthoxyéthoxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diphényl 5-phénylamino pyrazole,
- 5 - le 4-amino 3-méthyl 5-méthylamino 1-phényl pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole,
- le 5-amino 3-méthyl 4-méthylamino 1-phényl pyrazole,
- le 5-amino 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-(4'-chlorophényl) pyrazole,
- le 5-amino 3-éthyl 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- 10 - le 5-amino 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-phényl pyrazole,
- le 5-amino 3-éthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- le 5-amino 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-phényl pyrazole,
- le 5-amino 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
- le 5-amino 3-(4'-chlorophényl) 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- 15 - le 5-amino 3-(4'-méthoxyphényl) 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- le 4-amino 5-méthylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 5-éthylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 5-éthylamino 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
- le 4-amino 3-phényl 5-propylamino pyrazole,
- 20 - le 4-amino 5-butylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 3-phényl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 5-benzylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 5-(4'-chlorophényl)amino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 3-(4'-chlorophényl) 5-phénylamino pyrazole,
- 25 - le 4-amino 3-(4'-méthoxyphényl) 5-phénylamino pyrazole,
- le 1-(4'-chlorobenzyl) 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- 30 et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les diamino pyrazoles de formule (III) sont choisis parmi :

- le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole,
 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole,
 - 5 - 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,
 - 10 - 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,
 - 15 - 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,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 8 Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les triamino pyrazoles de formule (IV) sont choisis parmi le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino, 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, et le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les diamino pyrazoles et/ou le ou les triamino pyrazoles et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition

30 tinctoriale.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les diamino pyrazoles et/ou le ou les triamino pyrazoles et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols halogénés de formule (I) et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants représentent de 0,0001 à 5% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols halogénés de formule (I) et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants représentent de 0,005 à 3 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

20

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

25

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

30

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente 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.

5

17. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 16, et que l'on révèle la couleur à pH
10 acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'agent oxydant
15 présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les percarbonates et persulfates, les peracides.

19. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs
20 compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 16 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 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 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 43 988 A (WELLA AG) 28 May 1997 cited in the application see claim 1; example 16 ---	1
A	EP 0 728 466 A (L'OREAL) 28 August 1996 see claim 1; example 5 ---	1
A	EP 0 740 931 A (L'OREAL) 6 November 1996 see claim 1; example 14 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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

28 September 1998

Date of mailing of the international search report

05/10/1998

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

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19543988 A	28-05-1997	EP 0786244 A ES 2105997 T JP 9143041 A US 5766576 A	30-07-1997 01-11-1997 03-06-1997 16-06-1998
EP 728466 A	28-08-1996	FR 2730923 A CN 1137374 A JP 2710605 B JP 8245347 A US 5769903 A	30-08-1996 11-12-1996 10-02-1998 24-09-1996 23-06-1998
EP 740931 A	06-11-1996	FR 2733749 A AT 156998 T CA 2217333 A DE 69600054 D DE 69600054 T ES 2109111 T WO 9634591 A JP 10506672 T PL 323132 A	08-11-1996 15-09-1997 07-11-1996 25-09-1997 15-01-1998 01-01-1998 07-11-1996 30-06-1998 16-03-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No
PCT/FR 98/01591

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 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 6 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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 195 43 988 A (WELLA AG) 28 mai 1997 cité dans la demande voir revendication 1; exemple 16 ----	1
A	EP 0 728 466 A (L'OREAL) 28 août 1996 voir revendication 1; exemple 5 ----	1
A	EP 0 740 931 A (L'OREAL) 6 novembre 1996 voir revendication 1; exemple 14 -----	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

3 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

28 septembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/10/1998

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

Glikman, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: Je internationale No

PCT/FR 98/01591

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19543988 A	28-05-1997	EP 0786244 A ES 2105997 T JP 9143041 A US 5766576 A	30-07-1997 01-11-1997 03-06-1997 16-06-1998
EP 728466 A	28-08-1996	FR 2730923 A CN 1137374 A JP 2710605 B JP 8245347 A US 5769903 A	30-08-1996 11-12-1996 10-02-1998 24-09-1996 23-06-1998
EP 740931 A	06-11-1996	FR 2733749 A AT 156998 T CA 2217333 A DE 69600054 D DE 69600054 T ES 2109111 T WO 9634591 A JP 10506672 T PL 323132 A	08-11-1996 15-09-1997 07-11-1996 25-09-1997 15-01-1998 01-01-1998 07-11-1996 30-06-1998 16-03-1998