

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : **2 822 696**

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

⑫ N° d'enregistrement national : **01 04469**

⑮ Int Cl<sup>7</sup> : **A 61 K 7/13, C 07 D 233/88, 213/74**

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑳ Date de dépôt : 02.04.01.

㉑ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 04.10.02 Bulletin 02/40.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : VIDAL LAURENT et LEDUC MADE-  
LEINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ NOUVELLE COMPOSITION TINCTORIALE POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES  
COMPRENANT UN COLORANT DIAZOÏQUE DICATIONIQUE PARTICULIER.

⑤⑦ L'invention a pour objet une nouvelle composition tinc-  
toriale pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier  
des cheveux humains, comprenant un colorant diazoïque  
dicationique de formule (I) W1-W2-N=N-W3-L-W4-N=N-  
W5-W6, ainsi que le procédé de teinture la mettant en  
oeuvre et les composés nouveaux de formule (I).

**FR 2 822 696 - A1**



**NOUVELLE COMPOSITION TINCTORIALE POUR LA TEINTURE DES  
FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN COLORANT DIAZOÏQUE  
DICATIONIQUE PARTICULIER**

5 L'invention a pour objet une nouvelle composition tinctoriale pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant un colorant diazoïque dicationique particulier, ainsi que le procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en œuvre une telle composition. L'invention a aussi pour objet des colorants dicationiques diazoïques nouveaux.

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

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

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

Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur le fibres  
25 kératiniques, des bases d'oxydation ou un mélange de bases d'oxydation et de coupleurs avec un agent oxydant, par exemple de l'eau oxygénée, à laisser pauser, puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements. Généralement appliquées à pH basique,  
30 il permet d'obtenir une teinture et simultanément un éclaircissement de la fibre qui se traduit en pratique par la possibilité d'obtenir une coloration finale plus claire que la couleur d'origine. En outre, l'éclaircissement de la fibre a pour effet avantageux d'engendrer une couleur unie dans le cas des cheveux gris, et dans le cas de cheveux naturellement pigmentés, de faire ressortir la couleur, c'est à dire de la rendre plus  
35 visible.

Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques par une coloration directe. Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à laisser pauser, puis à rincer les fibres.

5 Il est connu par exemple d'utiliser des colorants directs du type nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, des colorants du type azoïques, xanthéniques, acridiniques aziniques ou des colorants triarylméthane.

Les colorations qui en résultent sont des colorations particulièrement chromatique qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la nature des  
10 interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration. Ces colorants directs sont en outre généralement sensibles à la lumière du fait de la faible résistance du chromophore vis-à-vis des attaques photochimiques et conduisent dans le temps à un  
15 affadissement de la coloration des cheveux. En outre, leur sensibilité à la lumière est dépendante de leur répartition uniforme ou en agrégats dans la fibre kératinique.

Il est connu d'utiliser des colorants directs en combinaison avec des agents oxydants. Cependant, les colorants directs sont généralement sensibles à l'action des agents oxydants tels que l'eau oxygénée, et les agents réducteurs tels que le bisulfite  
20 de sodium, ce qui les rendent généralement difficilement utilisables dans les compositions de teinture directe éclaircissantes à base d'eau oxygénée et à base d'un agent alcalinisant ou dans des compositions de teinture d'oxydation en association avec des précurseurs du type bases d'oxydation ou coupleurs.

Par exemple, il a été proposé dans les demandes de brevets FR-1 584 965  
25 et JP-062 711 435 de teindre les cheveux avec des compositions de teinture à base de colorants directs nitrés et/ou de colorants dispersés azoïques et d'eau oxygénée ammoniacale en appliquant sur les cheveux un mélange desdits colorants et dudit oxydant, réalisé juste avant l'emploi. Mais les colorations obtenues se sont révélées insuffisamment tenaces et disparaissent aux shampooings en laissant apparaître  
30 l'éclaircissement de la fibre capillaire. Une telle coloration devient inesthétique en évoluant au cours du temps.

On a également proposé dans les demandes de brevets JP-53 95693 et JP-55 022638 de teindre les cheveux avec des compositions à base de colorants directs cationiques de type oxazine et d'eau oxygénée ammoniacale, en appliquant sur les cheveux, dans une première étape, de l'eau oxygénée ammoniacale, puis dans  
5 une seconde étape, une composition à base du colorant direct oxazinique. Cette coloration n'est pas satisfaisante, en raison du fait qu'elle nécessite un procédé rendu trop lent par les temps de pause des deux étapes successives. Si par ailleurs on applique sur les cheveux un mélange extemporané du colorant direct oxazinique avec de l'eau oxygénée ammoniacale, on ne colore pas, ou du moins, on obtient une  
10 coloration de la fibre capillaire qui est presque inexistante.

Plus récemment, la demande de brevet FR 2 741 798 a décrit des compositions tinctoriales contenant des colorants directs comportant au moins un atome d'azote quaternisé du type azoïque ou azométhine, lesdites compositions étant à mélanger extemporanément à pH basique à une composition oxydante. Ces  
15 compositions permettent d'obtenir des colorations avec des reflets homogènes, tenaces et brillants. Cependant, elles ne permettent pas de teindre les fibres kératiniques avec autant de puissance qu'avec des compositions de coloration d'oxydation.

Il existe donc un réel besoin de rechercher des colorants directs chromatiques qui permettent de teindre les fibres kératiniques aussi puissamment que  
20 les colorants d'oxydation, qui soient aussi stables qu'eux à la lumière, soient également résistants aux intempéries, aux lavages et à la transpiration, et en outre, suffisamment stables en présence d'agents oxydants et réducteurs pour pouvoir obtenir simultanément un éclaircissement de la fibre soit par utilisation de  
25 compositions directes éclaircissantes les contenant, soit par l'utilisation de compositions de coloration d'oxydation les contenant. Il existe aussi un réel besoin de rechercher des colorants directs qui permettent de teindre les fibres kératiniques pour obtenir une gamme très large de couleurs, en particulier très chromatiques, sans oublier les nuances dites « fondamentale » comme les noirs et les marrons.

30 Ces buts sont atteints avec la présente invention qui a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres

kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant diazoïque dicationique de formule (I) suivante :

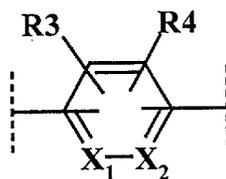


5

Formule (I)

dans laquelle

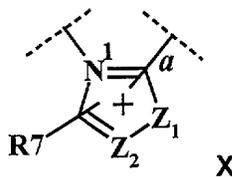
- $W_1$  et  $W_6$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical  $NR_1R_2$
- $W_2$  et  $W_5$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement aromatique carboné, pyridinique ou pyridazinyle de formule (II)



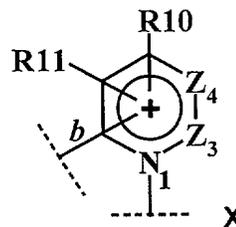
(II)

10

- $W_3$  et  $W_4$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hétéroaromatique représentés par les formules (III) et (IV) suivantes :



(III)



(IV)

dans lesquelles

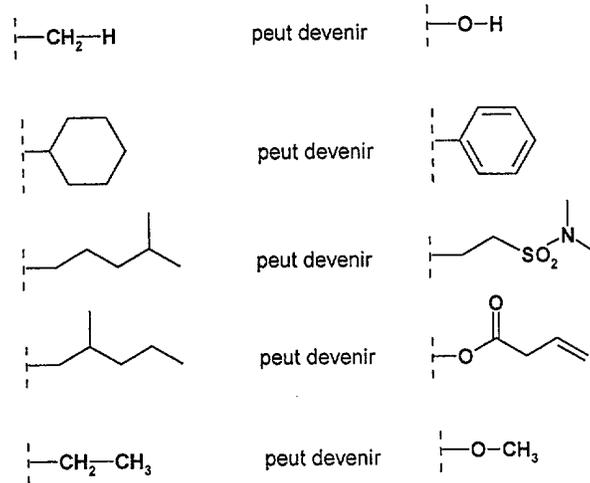
- $X_1$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_5$ ,
- $X_2$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_6$ ,
- $Z_1$  représente un atome d'oxygène, de soufre ou un radical  $NR_8$ ,
- $Z_2$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_9$ ,
- $Z_3$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_{12}$ ,
- $Z_4$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_{13}$ ,
- $N^1$  du cycle à 5 chaînons de la formule (III) est relié au groupement L et la liaison a du même cycle à 5 chaînons est reliée au groupement azoïque de la formule (I),

20

- la liaison **b** du cycle à 6 chaînons de la formule (IV) est reliée au groupement azoïque de la formule (I) et N<sup>1</sup> du cycle à 6 chaînons de la formule (IV) est relié au groupement L,
- L, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent, ensemble ou indépendamment l'un de l'autre une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 6 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> peuvent représenter l'hydrogène ; L, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- R<sub>8</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxy ou sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué,
- R<sub>7</sub> avec R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> avec R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> avec R<sub>13</sub> peuvent former un cycle aromatique carboné, tel qu'un phényle,
- X est un anion organique ou minéral.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par le terme "alkyle", sauf indication contraire un radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant être linéaire ou ramifié. Le terme alcoxy signifie alkyl-O-, le terme alkyle ayant la signification précédente.

Selon l'invention, lorsqu'il est indiqué qu'un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée définie pour les radicaux L, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et/ou que ces chaînes hydrocarbonées sont insaturées, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



En particulier, on entend par "chaîne hydrocarbonée ramifiée", une chaîne pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 6 chaînons. On entend par chaîne hydrocarbonée insaturée, une chaîne pouvant comporter une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cette chaîne hydrocarbonée pouvant conduire à des groupements aromatiques.

X est un anion organique ou minéral par exemple choisi parmi un halogénure tel que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ; un acétate ; un tartrate ; un oxalate ; un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonate tel que méthylsulfonate ; un arylsulfonate substitué ou non substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que par exemple un 4-toluylsulfonate.

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent, préférentiellement et indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxy ou sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxy, sulfonique ou un atome d'halogène tel que chlore, fluor ou brome ; un radical alkylsulfonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical arylsulfonyle ; un radical choisi parmi les radicaux pyrazolyloyle, imidazolyle, thiazolyloyle, oxazolyle, thiadiazolyloyle, triazolyle, pyrrolyloyle, pyridyle, pyrimidinyle, triazinyle, pyrazinyle, pyridazinyle.

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ensemble peuvent former un radical hétérocycle à 5, 6, 7 ou 8 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; amino ; un groupement -NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub> dans lequel R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié substitué  
5 par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino ou amino(di)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalkylamino ; un radical sulfonylamino ; un radical carboxy ; un radical carboxamido ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; amino ; un groupement -NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>.

10 Les carbones asymétriques desdits hétérocycles à 5,6,7 ou 8 chaînons peuvent être de configuration (R) et/ou (S).

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ensemble peuvent également formés un radical hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons, tels que pyrazole, imidazole, pyrrole, triazole, pyridazine, pyrimidine.

15 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent, préférentiellement et indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxy ou sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi  
20 les radicaux amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ou (poly)-hydroxyalkylamino ; R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ensemble forment un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy ; amino ; (di)méthylamino, un radical sulfonylamino, un radical (poly)-hydroxyalkylamino en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical carboxy, un radical carboxamido.

25 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent, préférentiellement et indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> linéaire ou ramifié, tels que méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-aminoéthyle ; 1-carboxyméthyle, 2-carboxyéthyle, 2-sulfonyléthyle, 2-méthoxyéthyle ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs  
30 radicaux choisis parmi les radicaux amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalkylamino ; R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ensemble forment un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons

pyrrolidine ou pipéridine éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux méthyle, hydroxy, amino, (di)méthylamino, carboxy, carboxamido.

$R_1$  et  $R_2$  représentent, préférentiellement et indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un radical méthyle, 2-hydroxyéthyle; un radical phényle éventuellement substitué par un radical amino, (di)méthylamino, (di)(2-hydroxyéthyl)amino;  $R_1$  et  $R_2$  ensemble forment un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons tels que pyrrolidine, 3-hydroxypyrrolidine, pipéridine, 3-hydroxypipéridine.

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent, préférentiellement et indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1$ - $C_2$ , (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ , carboxy ou sulfonique; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1$ - $C_2$ , (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ , carboxy, sulfonique ou un atome d'halogène tel que chlore, fluor ou brome; un radical carboxy; un radical sulfonylamino; un radical sulfonique; un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_2$ ; un radical (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$ ; un radical amino; un radical (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ ; un radical (poly)-hydroxyalkylamino en  $C_2$ - $C_4$ .

Plus préférentiellement,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, amino, (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ ; un radical carboxy; un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_2$ ; un radical amino; un radical (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ ; un radical (poly)-hydroxyalkylamino en  $C_2$ - $C_4$ .

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle, phényle, 2-hydroxyméthyle, un carboxy, un radical méthoxy, éthoxy, 2-hydroxyéthoxy, un radical amino, méthylamino, diméthylamino, 2-hydroxyéthylamino.

$R_7$  et  $R_9$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1$ - $C_2$ , (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ , carboxy ou sulfonique;

un radical phényle éventuellement substitué ; un radical carboxy ; un radical sulfonylamino.

Parmi ces substituants,  $R_7$  et  $R_9$  représentent préférentiellement un atome d'hydrogène, un radical phényle, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  éventuellement substitué  
5 par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_2$ , carboxy.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré,  $R_7$  et  $R_9$  représentent préférentiellement un atome d'hydrogène, un radical méthyle, phényle, 2-hydroxyméthyle, un carboxy.

10  $R_8$  représente préférentiellement un radical alkyle en  $C_1-C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_2$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_2$ , carboxy, sulfonique. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré,  $R_8$  représente préférentiellement un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 2-carboxyéthyle, 2-sulfonyléthyle.

15 L est par exemple choisi parmi un radical alkyle en  $C_1-C_8$ , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_2$ , (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2-C_4$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_2$ , carboxy ou sulfonique ; de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_8$ .

20 La concentration en colorant dicationique diazoïque de formule (I) peut varier entre 0,001 et 5% en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et de préférence entre environ 0,05 et 2%.

La composition de l'invention peut de plus comprendre un agent oxydant. Cet agent oxydant peut être n'importe quel agent oxydant utilisé de façon classique  
25 pour la décoloration des fibres kératiniques. L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

30 La composition selon l'invention peut de plus comprendre une base d'oxydation. Cette base d'oxydation peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation, par exemple les

paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro  
5 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-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -  
10 hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro  
aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine,  
la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la  
2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl  
paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-  
15 ( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)  
paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy  
paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la  
N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4 aminophenyl pyrrolidine, le 2 thiényl  
paraphénylène diamine, le 2- $\beta$  hydroxyéthylamino 5-amino toluène et leurs sels  
20 d'addition avec un acide.

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

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le  
30 N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-  
( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-  
aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-

aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-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-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels  
10 d'addition avec un acide.

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

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

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino  
20 pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut 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  
25 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-  
30 [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 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-( $\beta$ -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-( $\beta$ -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-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La composition selon l'invention peut contenir de plus un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-( $\beta$ -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-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -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- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-  
5 2,6-diméthoxy pyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont en général présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et plus préférentiellement de 0,005 à 6 %. La ou les  
10 bases d'oxydation sont présentes en quantité de préférence comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et plus préférentiellement de 0,005 à 6 %.

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

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir des colorants directs différents de ceux de formule (I), ces colorants pouvant notamment  
20 être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques.

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  
25 dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 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, et leurs mélanges.

30 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.

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, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaisissants minéraux ou organiques, et en particulier les épaisissants 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 des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

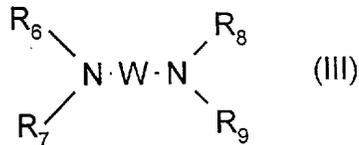
Ces adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

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

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 :



5 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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.

10 L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture directe qui comprend l'application d'une composition tinctoriale contenant un colorant de formule (I) telle que définie précédemment sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause, les fibres kératiniques sont rincées laissant apparaître des fibres colorées.

15 L'application sur les fibres de la composition tinctoriale contenant le colorant cationique azoïque de formule (I) peut être mise en œuvre en présence d'agent oxydant ce qui provoque la décoloration de la fibre. Cet agent oxydant peut être ajouté à la composition contenant le colorant cationique azoïque au moment de l'emploi ou directement sur la fibre kératinique. Selon un mode de réalisation particulier, la composition contenant le colorant cationique azoïque de formule (I) est exempte de  
20 base d'oxydation et de coupleur.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture d'oxydation permanente qui comprend l'application sur les fibres d'une composition tinctoriale qui comprend un colorant de formule (I), au moins une base d'oxydation et optionnellement au moins un coupleur, en présence d'un agent oxydant.

25 La base d'oxydation, le coupleur et l'agent oxydant sont tels que définis précédemment.

Dans le cadre de la teinture d'oxydation permanente, il est aussi possible d'utiliser comme agent oxydant des enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les  
30 oxygénases à 4 électrons comme les laccases.

La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée sur les fibres simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.

5 Dans le cas de la teinture d'oxydation permanente ou de la teinture directe, la composition tinctoriale est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques.  
10 Après un temps de pause de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

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

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  
20 moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques 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  
25 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 de l'invention et un deuxième compartiment renferme la composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les  
30 cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

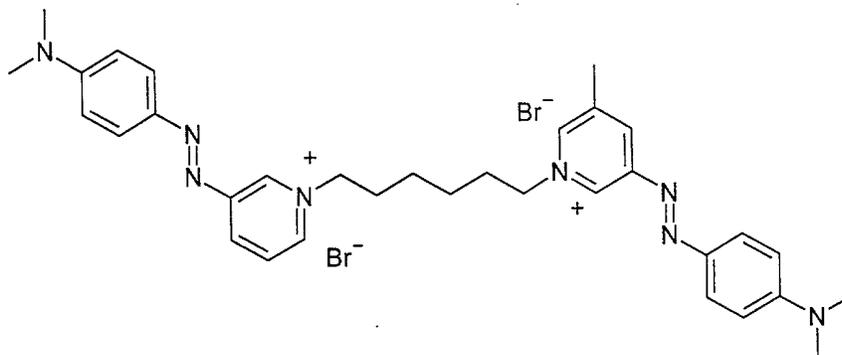
Enfin l'invention a également pour objet les colorants diazoïques dicationiques de formule (I) telle que définie précédemment. Ces composés peuvent être obtenus à partir des procédés de préparation décrits par exemple dans les documents EP 810824, GB 9619573, RO 106572, J.Chem. Res., Synop. (1998), (10), 5 648-649, DE 19721619, US 5852179, Synth. Commun 1999, 29(13), 2271-2276.

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

**EXEMPLES****EXEMPLES DE SYNTHÈSE**

Exemple n°1: préparation d'un composé de formule :

5



Dans un ballon tout équipé, on charge 1,13g de dimethyl-[4-(pyridin-3-ylazo)-phenyl]-amine (0,01mole), 5ml de DMF sec et 0,61g (0,0025mole) de 1,6-dibromohexane. Le mélange est porté 7 heures à 105°C sous agitation. On filtre à chaud le précipité. On obtient 0,9g de poudre rouge bordeaux présentant les caractéristiques suivantes en absorption UV :

UV (acétonitrile-eau 50/50)  $\lambda_{\max} = 496 \text{ nm}$   
 $\epsilon_{\max} = 67600$

15

**Analyses**

:

Masse ESI+ :  $m/z = 617[M^{2+} + Br^-]$   
 $m/z = 268[M^{2+}/2]$

20

RMN 1H : (400MHz-DMSO) ppm :

1.40(s-4H) ; 2.01(s-4H) CH<sub>2</sub> hexyl  
 3.15(s-12H)-NCH<sub>3</sub>; 4.73(t-4H)-NCH<sub>2</sub> ;  
 6.91(d-4H) ; 7.88(d-4H) phenyl  
 8.33(dd-2H) ; 8.76(d-2H) ; 9.11(d-2H) ; 9.54(s-2H) pyridine

25

On obtient ainsi un colorant donnant une teinture rouge-orange intense

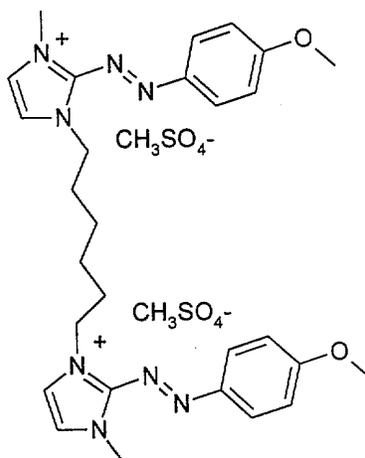
30

Le dimethyl-[4-(pyridin-3-ylazo)-phenyl]-amine peut être préparé par copulation du sel de diazonium de l' amino-3-pyridine sur la dimethylaniline suivant selon les méthodes

classiques de préparations d'azoïques ou suivant l'enseignement du brevet DE2509560.

**Exemple n°2 :** préparation d'un composé de formule :

5



1<sup>ère</sup> étape : 1,6-bis[N-imidazol-2-yl]-4(4-methoxy-phenyl)diazene] :

- 10 Dans un ballon tout équipé, on charge 2,02g (0,01mole) de (1H-imidazol-2-yl)-(4-methoxy-phenyl)-diazene, 50ml de toluène et 1,21g (0,005mole) de 1,6-dibromohexane, 1,92g (0,048mole) de soude, (0.0003mole) d'iodure de tetrabutylammonium et 2ml d'eau Le mélange est porté 20 heures au reflux sous agitation. On refroidit, filtre et sèche le précipité On obtient 0,9g de poudre jaune
- 15 orangé que l'on purifie par chromatographie sur silice (éluant :dichloromethane 95 / méthanol 5)

**Analyse :**

- 20 Masse ESI+ : m/z = 487[M<sup>+</sup>]

- RMN 1H : (400MHz-DMSO) ppm :
- 1.27(s-4H) ; 1.74(s-4H) CH<sub>2</sub> hexyl
- 3.85(s-6H)-OCH<sub>3</sub>; 4.33(t-4H)-NCH<sub>2</sub> ;
- 25 7.16(d-4H) ; 7.82(d-4H) phenyl
- 7.51(s-2H) imidazole

La préparation de ce type de diamines est décrite dans la demande de brevet WO 99/37276 et bien dans les documents suivants : J.Elguero et All, Journal of Hétérocyclic Chemistry 2-5, 771-782 (1988) Ying-hung So, Macromolécules 25, 516-520 (1992) et R.G.Xie and all, Chinese Chemical Letters 7, 321-324 (1996)

5

- 2<sup>ème</sup> étape : quaternisation :

Dans un ballon tout équipé, on charge 0,6g (0,0012mole) du produit obtenu précédemment, 4ml de dichloroéthane et 0,47ml (0,0048 mole) de sulfate de diméthyle. Le mélange est porté 2 heures au reflux sous agitation. On refroidit, filtre et sèche le précipité On obtient 0,6g de poudre jaune orangé présentant les caractéristiques suivantes en absorption UV :

10

UV (éthanol)  $\lambda_{\max} = 406 \text{ nm}$  épaulement à 450nm  
 $\epsilon_{\max} = 53400$

15

RMN 1H : (400MHz-DMSO) ppm :  
 1.37(s-4H) ; 1.79(s-4H) CH<sub>2</sub> hexyle  
 3.94(s-6H)-OCH<sub>3</sub>; 4.45(t-4H)-NCH<sub>2</sub>; 4.04(s-6H)-NCH<sub>3</sub>  
 7.24(d-4H) ; 7.07(d-4H) phenyl  
 7.96(d-4H) imidazole

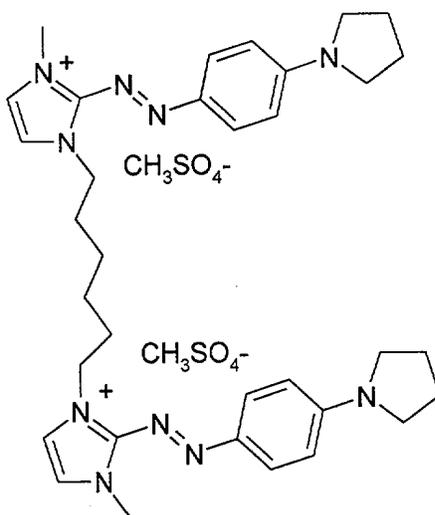
20

On obtient ainsi un colorant donnant une teinture Jaune intense

### Exemple n°3 :

25

préparation d'un composé de formule :



Dans un ballon tout équipé, on charge 0,3g du produit obtenu précédemment (0,0004mole), 2ml de DMF sec et 0,57g (0,008mole) de pyrrolidine. Le mélange est porté 1,5 heure à 100°C sous agitation. On verse le mélange réactionnel dans 50ml d'acétate d'éthyle. Le précipité est essoré et séché. On obtient 0,4g de poudre rouge

5 bordeaux présentant les caractéristiques suivantes en absorption UV :

UV (éthanol)  $\lambda_{\max} = 534 \text{ nm}$   
 $\epsilon_{\max} = 86000$

RMN 1H : (400MHz-DMSO) ppm :

10 1.35(s-4H) ; 1.77(s-4H) CH<sub>2</sub> hexyle  
2.02(m-8H) ; 3.44(massif HDO+8H) pyrrolidine  
4.32(t-4H)-NCH<sub>2</sub> ; 3.92(s-6H)-NCH<sub>3</sub>  
6.77(d-4H) ; 7.84(d-4H) phenyl  
7.69(d-2H) ; 7.72(d-4H)imidazole

15

On obtient ainsi un colorant donnant une teinture rouge intense.

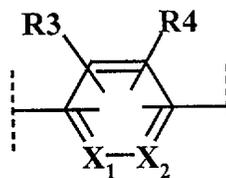
## REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant diazoïque dicationique de formule (I) suivante :



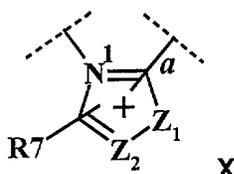
dans laquelle

- $W_1$  et  $W_6$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical  $NR_1R_2$
- $W_2$  et  $W_5$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement aromatique carboné, pyridinique ou pyridazinyle de formule (II)

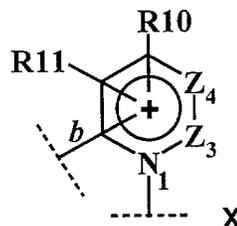


(II)

- $W_3$  et  $W_4$ , représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hétéroaromatique représentés par les formules (III) et (IV) suivantes :



(III)



(IV)

15 dans lesquelles

- $X_1$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_5$ ,
- $X_2$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_6$ ,
- $Z_1$  représente un atome d'oxygène, de soufre ou un radical  $NR_3$ ,
- $Z_2$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_9$ ,
- $Z_3$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_{12}$ ,
- $Z_4$  représente un atome d'azote ou un radical  $CR_{13}$ ,

20

- N<sup>1</sup> du cycle à 5 chaînons de la formule (III) est relié au groupement L et la liaison **a** du même cycle à 5 chaînons est reliée au groupement azoïque de la formule (I),
- la liaison **b** du cycle à 6 chaînons de la formule (IV) est reliée au groupement azoïque de la formule (I) et N<sup>1</sup> du cycle à 6 chaînons de la formule (IV) est relié au groupement L,
- L, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent, ensemble ou indépendamment l'un de l'autre une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 6 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> peuvent représenter l'hydrogène ; L, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- R<sub>8</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxy ou sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué,
- R<sub>7</sub> avec R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> avec R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> avec R<sub>13</sub> peuvent former un cycle aromatique carboné,
- X est un anion organique ou minéral.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxy ou sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxy, sulfonique ou un atome d'halogène ; un radical alkylsulfonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un radical arylsulfonyle ; un radical choisi parmi les radicaux pyrazolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle,

thiadiazolyle, triazolyle, pyrrolyle, pyridyle, pyrimidinyle, triazinyle, pyrazinyle, pyridazinyle ;  $R_1$  et  $R_2$  ensemble forment un hétérocycle à 5, 6, 7 ou 8 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; amino ;  $-NR_{14}R_{15}$  dans lequel  $R_{14}$  et  $R_{15}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome  
5 d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_2$ , amino ou amino(di)alkyle en  $C_1-C_2$ , (poly)-hydroxyalkylamino ; un radical sulfonylamino ; un radical carboxy ; un radical carboxamido ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; amino ; un  
10 groupement  $-NR_{14}R_{15}$  ;  $R_1$  et  $R_2$  ensemble forment un radical hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons .

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_3$  linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux  
15 hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_2$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_2$ , carboxy ou sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_2$  ou (poly)-hydroxyalkylamino ;  $R_1$  et  $R_2$  ensemble forment un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy ; amino ;  
20 (di)méthylamino ; un radical sulfonylamino , un radical (poly)-hydroxyalkylamino en  $C_2-C_4$ , un radical carboxy , un radical carboxamido.

4. Composition selon la revendication 3 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  représentent un atome d'hydrogène ; méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-aminoéthyle ; 1-carboxyméthyle, 2-carboxyéthyle, 2-sulfonyléthyle, 2-méthoxyéthyle ;  
25 un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_2$ , (poly)-hydroxyalkylamino ;  $R_1$  et  $R_2$  ensemble forment un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons pyrrolidine ou pipéridine éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux méthyle, hydroxy , amino , (di)méthylamino , carboxy , carboxamido.

5. Composition selon la revendication 4 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  représentent un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, un radical 2-hydroxyéthyle ; un radical phényle éventuellement substitué par un radical un amino, (di)méthylamino , (di)(2-hydroxyéthyl)amino ;  $R_1$  et  $R_2$  ensemble forment une pyrrolidine, 3-hydroxypyrrolidine, pipéridine, 3-hydroxypipéridine ;  $R_1$  et  $R_2$  ensemble forment une  
35 pyrazole, imidazole, pyrrole, triazole, pyridazine, pyrimidine.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1$ - $C_2$ , (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ , carboxy ou sulfonique; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1$ - $C_2$ , (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ , carboxy, sulfonique ou un atome d'halogène ; un radical carboxy ; un radical sulfonylamino ; un radical sulfonique ; un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_2$  ; un radical (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$ ; un radical amino ; un radical (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$  ; un radical (poly)-hydroxyalkylamino en  $C_2$ - $C_4$ .

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, amino, (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$  ; un radical carboxy ; un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_2$  ; un radical amino ; un radical (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$  ; un radical (poly)-hydroxyalkylamino en  $C_2$ - $C_4$ .

8. Composition selon la revendication 7 dans laquelle  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle, phényle, 2-hydroxyméthyle, un carboxy, un radical méthoxy, éthoxy, 2-hydroxyéthoxy, un radical amino, méthylamino, diméthylamino, 2-hydroxyéthylamino.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle  $R_7$  et  $R_9$  représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1$ - $C_2$ , (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ , carboxy ou sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué ; un radical carboxy ; un radical sulfonylamino.

10. Composition selon la revendication 9 dans laquelle  $R_7$  et  $R_9$  représentent un atome d'hydrogène, un radical phényle, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, amino, (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_2$ , carboxy.

11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle  $R_7$  et  $R_9$  représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle, phényle, 2-hydroxyméthyle, carboxy.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans laquelle  $R_8$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_2$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_2$ , carboxy, sulfonique.

5 13. Composition selon la revendication 12 dans laquelle  $R_8$  représente un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 2-carboxyéthyle, 2-sulfonyléthyle.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans laquelle L est choisi parmi un radical alkyle en  $C_1-C_8$ , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_2$ , (poly)-hydroxyalcoxy en  $C_2-C_4$ , amino, (di)alkylamino en  $C_1-C_2$ , carboxy ou sulfonique, de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_8$ .

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 comprenant de plus une base d'oxydation.

16. Composition selon la revendication 15 dans laquelle la base d'oxydation est choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16 dans laquelle la ou les bases d'oxydation sont présentes en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, de préférence entre 0,005 et 6 %.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 comprenant au moins un coupleur.

25 19. Composition selon la revendication 18 dans laquelle le coupleur est choisi parmi métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques et leur sel d'addition avec un acide.

30 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 comprenant de plus un agent oxydant, de préférence le peroxyde d'hydrogène.

21. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, 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 14.

35 22. Procédé selon la revendication 21 dans lequel la composition tinctoriale contient un agent oxydant.

23. Procédé selon la revendication 22 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition tinctoriale.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres sous forme de composition oxydante  
5 simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.

25. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, comprenant de plus au moins une base  
10 d'oxydation et optionnellement au moins un coupleur, en présence d'un agent oxydant.

26. Procédé selon la revendication 25 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition tinctoriale.

27. Procédé selon la revendication 25 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres sous forme de composition oxydante simultanément ou  
15 séquentiellement à la composition tinctoriale.

28. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dans lequel un premier compartiment contient une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 19 et un deuxième compartiment contient une composition oxydante.

29. Composés diazoïques dicationiques de formule (I) telle que définie  
20 selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 603969  
FR 0104469

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 557 732 A (HAEHNKE MANFRED ET AL) 10 décembre 1985 (1985-12-10) * abrégé; exemple 42 * ---	29	A61K31/505 A61K7/48 A61P17/00
X	DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MANABE, OSAMU ET AL: "Basic azo dyes for polyacrylonitrile fibers" retrieved from STN Database accession no. 72:134134 XP002188108 * composé du RN: 50572-70-8 * * abrégé * & JP 45 004332 B (ASAHI DYESTUFFS MANUFG. CO., LTD.) 13 février 1970 (1970-02-13) ---	29	
A	EP 0 962 219 A (OREAL) 8 décembre 1999 (1999-12-08) * revendications 1,17,20 * ---	1,21,28	
A	EP 0 714 954 A (CIBA GEIGY AG) 5 juin 1996 (1996-06-05) * revendications 1,16,21 * ---	1,21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K C09B
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 050 (C-007), 16 avril 1980 (1980-04-16) & JP 55 022638 A (YAMAGUCHI HARUO), 18 février 1980 (1980-02-18) * abrégé * ---	1	
D,A	FR 2 741 798 A (OREAL) 6 juin 1997 (1997-06-06) * revendications 1,2,4,11,12 * ---	1,21,28	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 janvier 2002		Voyiazoglou, D	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 603969  
FR 0104469

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 70, no. 4, 27 janvier 1969 (1969-01-27) Columbus, Ohio, US; abstract no. 12645x, KIPRIANIV ET AL : "Cyanine dyes with two conjugated chromophores" page 63; XP002188107 * abrégé * & UKR. KHIM. ZH., vol. 34, no. 8, 1968, pages 795-799, ----	29	
A	US 3 271 383 A (KOJI MATSUI ET AL) 6 septembre 1966 (1966-09-06) * exemples 40,41 *	29	
D,A	FR 1 584 965 A (OREAL) 9 janvier 1970 (1970-01-09) * page 3, colonne de gauche, ligne 15 - ligne 20; revendication 1 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		29 janvier 2002	Voyiazoglou, D
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1  
EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0104469 FA 603969**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-01-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4557732	A	10-12-1985	DE	2822913 A1	29-11-1979
			BE	876584 A1	28-11-1979
			FR	2426752 A1	21-12-1979
			GB	2022099 A ,B	12-12-1979
			IT	1115242 B	03-02-1986
			JP	1481712 C	27-02-1989
			JP	54156878 A	11-12-1979
			JP	63031591 B	24-06-1988
			US	4607071 A	19-08-1986
JP 45004332	B		AUCUN		
EP 0962219	A	08-12-1999	FR	2779055 A1	03-12-1999
			AU	722600 B2	10-08-2000
			AU	2808299 A	09-12-1999
			BR	9901829 A	30-05-2000
			CN	1237409 A	08-12-1999
			EP	0962219 A2	08-12-1999
			HU	9901746 A2	28-07-2000
			JP	11349458 A	21-12-1999
			PL	333399 A1	06-12-1999
			US	2002002748 A1	10-01-2002
			ZA	9903199 A	15-11-1999
EP 0714954	A	05-06-1996	CA	2161947 A1	04-05-1996
			EP	0714954 A2	05-06-1996
			JP	8225538 A	03-09-1996
			US	5708151 A	13-01-1998
JP 55022638	A	18-02-1980	AUCUN		
FR 2741798	A	06-06-1997	FR	2741798 A1	06-06-1997
			AU	1033597 A	27-06-1997
			BR	9607717 A	07-07-1998
			CA	2210328 A1	12-06-1997
			CN	1173126 A	11-02-1998
			CZ	9702600 A3	18-02-1998
			EP	0810851 A1	10-12-1997
			WO	9720545 A1	12-06-1997
			HU	9801719 A2	28-10-1998
			JP	2974418 B2	10-11-1999
			JP	10502946 T	17-03-1998
			KR	242359 B1	02-03-2000
			NO	973498 A	30-09-1997
			PL	321265 A1	24-11-1997
			US	5980587 A	09-11-1999

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0104469 FA 603969**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-01-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2741798	A		US 2001001333 A1 ZA 9609946 A	24-05-2001 09-09-1997
US 3271383	A	06-09-1966	AUCUN	
FR 1584965	A	09-01-1970	LU 51804 A CH 468188 A DE 1617709 A1 GB 1174816 A IT 943031 B LU 50461 A1 NL 6702299 A US 3578387 A	25-03-1968 15-02-1969 14-10-1971 17-12-1969 02-04-1973 16-08-1967 16-08-1967 11-05-1971

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82