

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 844 271**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **02 11133**

⑤1 Int Cl⁷ : C 07 D 471/18, C 07 D 403/14, 403/12, 403/04, A 61 K
7/13 // (C 07 D 471/18, 241:04, 241:04) (C 07 D 403/14,
207:09, 233:61) (C 07 D 403/14, 241:04, 207:09) (C 07 D 403/
12, 207:09) (C 07 D 403/04, 207:09)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.09.02.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.03.04 Bulletin 04/11.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : SABELLE STEPHANE, RAMOS
LAURE et LEDUC MADELEINE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 DERIVES BIS-PARAPHENYLENEDIAMINE A GROUPEMENT PYRROLIDINYLE ET UTILISATION DE CES
DERIVES POUR LA COLORATION DE FIBRES KERATINIQUES.

⑤7 L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de bis-
paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle substi-
tués par un radical cationique, les compositions tinctoriales
les contenant ainsi que le procédé de teinture de fibres ké-
ratiniques à partir de ces compositions.

La présente invention permet en particulier d'obtenir une
coloration des fibres kératiniques chromatique, puissante,
peu sélective et tenace.

FR 2 844 271 - A1



**DERIVES BIS-PARAPHÉNYLENIAMINE A GROUPEMENT
PYRROLIDINYLE ET UTILISATION DE CES DERIVES POUR LA COLORATION DE
FIBRES KERATINIQUES.**

5 L'invention a pour objet de nouveaux dérivés bis-paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle, les compositions tinctoriales les contenant ainsi que le procédé de teinture de fibres kératiniques à partir de ces compositions.

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, en particulier des ortho ou para-phénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, des dérivés de pyrimidines, des dérivés de pyridine, des dérivés de 5,6-dihydroxyindole, des dérivés de 5,6-dihydroxyindoline 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 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 ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-hydroxyphénols et certains composés hétérocycliques tels que par exemple des dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[3,2-c]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, des dérivés de pyridine, des dérivés de pyrazol-5-one, des dérivés d'indoline et des dérivés d'indole.

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.

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, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

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

Dans le domaine de la coloration capillaire, la para-phénylènediamine, la paratoluène diamine sont des bases d'oxydation largement utilisées. Elles permettent d'obtenir avec des coupleurs d'oxydation des nuances variées.

Cependant, il existe un besoin de découvrir de nouvelles base d'oxydation présentant un meilleur profil toxicologique que la para-phénylènediamine et la paratoluène diamine, tout en permettant de conférer aux cheveux d'excellente propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité aux agents extérieurs

Il est déjà connu d'utiliser des dérivés de paraphénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinique comme base d'oxydation pour la coloration de fibres kératiniques. Par exemple, le brevet US 5 851 237 décrit l'utilisation de dérivés 1-(4-aminophényl)pyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique afin de remplacer la paraphénylènediamine.

Le brevet US 5 993 491 propose l'utilisation de dérivés de N-(4-aminophényl)-2-hydroxyméthylpyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et sur l'hétérocycle pyrrolidinique en position 4 par un radical hydroxy afin de remplacer la para-phénylènediamine.

Le brevet US 5 876 464 décrit des dérivés de paraphénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinique porteur en position 2 d'un radical carbamoylé.

La demande de brevet JP 11-158048 propose des compositions contenant au moins un composé choisi parmi des dérivés de 4-aminoaniline éventuellement substitués sur le noyau benzénique et dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle de 5 à 7 chaînons carbonés.

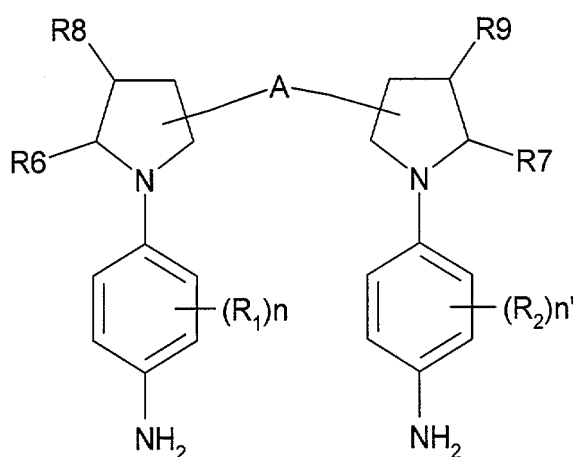
Le document WO 02/45675 décrit des dérivés de paraphénylènediamines substitués par un radical pyrrolidinique porteur d'un groupe ammonium quaternaire particulier.

Il est clairement établi que ces composés ne permettent pas de conférer aux cheveux une coloration de qualité équivalente à celle obtenue avec la para-phénylènediamine ou avec la para-toluènediamine du fait d'un manque d'intensité et d'uniformité de la couleur.

Il existe donc un réel besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation présentant à la fois un bon profil toxicologique et des propriétés telles que les compositions les contenant permettent de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité vis à vis des différentes agressions extérieures que peuvent subir les cheveux.

Le but de la présente invention est de développer de nouvelles compositions tinctoriales ne présentant pas les inconvénients des bases d'oxydation de la technique antérieure en fournissant de nouvelles compositions tinctoriales pour la teinture de fibres kératiniques qui sont capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, peu sélectives particulièrement résistantes et qui présentent un bon profil toxicologique.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet des dérivés de bis-para-phénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinyle de formule (I) et leurs sels d'addition



dans laquelle :

- n et n', indépendamment l'un de l'autre sont compris entre 0 et 4 inclus, étant entendu que lorsque n, respectivement n' est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R₁ et R₂ peuvent être identiques ou différents,
- R₁ et R₂ représentent indépendamment un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement SO ou par un groupement SO₂, les radicaux R₁ et R₂ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso, la chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₆, amino, mono- ou di- alkyl(C₁-C₆)amino, trialkyl(C₁-C₆)ammonium, un radical N-alkyl(C₁-C₆)imidazolium
- A est une liaison covalente ou une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un radical onium Z et/ou par un atome choisi parmi les atomes d'oxygène, de soufre, de silicium ou d'azote, un groupe CO, SO ou SO₂, la chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₆, amino, alkyl(C₁-C₆)amino ou di-alkyl(C₁-C₆)amino ;
- R₆ et R₇ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ; un radical carboxyle ; un radical alkyl(C₁-C₄)carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical (alkyl ou dialkyl)(C₁-C₄) carbamoyle ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silane, un radical tri(alkyl(C₁-C₆)ammonium ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)imidazolium ; un radical alkyle en C₁-C₁₅ ; un radical alkyle en C₁-C₁₅ pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkyl(C₁-C₆)oxy, amino, mono- ou di-alkyl(C₁-C₆)amino, thiol, alkyl(C₁-C₆)sulfonique ou halogène ; un radical alkyle en C₁-C₁₅ pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux carboxylique, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alcoxy (C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkyl(C₁-C₆)carbamoyle, trialkyl(C₁-C₆)silane, tri(alkyl(C₁-C₆)ammonium ou N-alkyl(C₁-C₆)imidazolium ; ,

- R_8 et R_9 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ; un radical alkyl(C_1 - C_4)oxy, un radical amino ; un radical mono- ou di-alkyl(C_1 - C_4)amino ; un radical thiol ; un radical carboxyle ; un radical alkyl(C_1 - C_4)carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical (alkyl ou dialkyl)(C_1 - C_4) carbamoyle ; un radical trialkyl(C_1 - C_6)silane, un radical tri(alkyl(C_1 - C_6))ammonium ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)imidazolium ; un radical alkyle en C_1 - C_{15} ; un radical alkyle en C_1 - C_{15} pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkyl(C_1 - C_6)oxy, amino, mono- ou di-alkyl(C_1 - C_6)amino, thiol, alkyl(C_1 - C_6)sulfonique ou halogène ; un radical alkyle en C_1 - C_{15} pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux carboxylique, alkyl (C_1 - C_6)carbonyle, alcoxy (C_1 - C_6)carbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkyl (C_1 - C_6)carbamoyle , trialkyl(C_1 - C_6)silane, tri(alkyl(C_1 - C_6))ammonium ou N-alkyl(C_1 - C_6)imidazolium.

L'invention a aussi pour objet une composition tinctoriale comprenant au moins un dérivé de bis-para-phénylènediamine de formule (I) à titre de base d'oxydation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de cette composition pour la teinture de fibres kératiniques et le procédé de teinture de fibres kératiniques, en particuliers les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition de la présente invention.

La composition de la présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration de fibres kératiniques chromatique, puissante, peu sélective et tenace.

Dans le cadre de l'invention, une chaîne hydrocarbonée aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée pouvant contenir des insaturations du type alcène ou alcyne. Une chaîne hydrocarbonée alicyclique est une chaîne ramifiée saturée ou insaturée ne contenant pas de structure cyclique aromatique.

Lorsque la chaîne est interrompue par un atome T d'oxygène, de soufre, d'azote, de silicium ou SO_2 , on obtient par exemple un motif CH_2 -T- CH_2 , -T-; etc.

A titre d'exemple, R_1 et R_2 indépendamment, peuvent être un atome de chlore, de brome, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2- diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthoxyloxy.

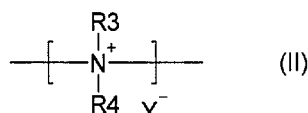
Selon un mode de réalisation particulier, R_1 et R_2 sont indépendamment choisis parmi le chlore, le brome, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 , un radical alcoxy en C_1-C_4 , un radical hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , un radical trialkyl(C_1-C_4)ammonium-alkyle en C_1-C_4 , un radical N-alkyl(C_1-C_4)imidazoliniumalkyle en C_1-C_4 . Par exemple, R_1 et R_2 sont choisis parmi un radical méthyle, isopropyle, tertiairebutyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy, triméthylammoniumméthyle, N-méthylimidazolinium.

Dans la formule (I), n et n' sont indépendamment 0 ou 1.

10 A est de préférence une liaison covalente ou une chaîne alkylène comportant de 1 à 8 atomes de carbone. Selon un mode de réalisation particulier, A est une chaîne alkylène comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'azote et/ou un atome d'oxygène. A peut représenter une chaîne alkylène, dont un ou plusieurs
15 atomes de carbone de la chaîne peuvent être remplacés par un atome d'azote et/ou d'oxygène, et comportant un ou plusieurs radicaux onium Z.

On entend par le terme "onium" un radical quaternaire d'une base azotée.

Selon un premier mode de réalisation, le radical onium Z correspond à la formule (II) :



20

dans laquelle

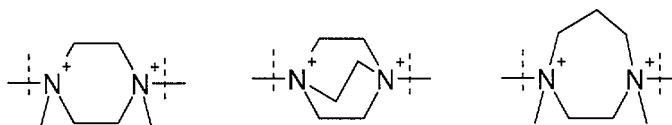
- Y^- est un contre ion
- R_3 et R_4 , pris séparément, représentent un radical alkyle en C_1-C_{15} ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C_1-C_4 , alkyl(C_1-C_6)carbonyle, amido ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

25

- R_3 et R_4 ensemble, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle à 5, 6 ou 7 chaînons ;
- lorsqu'au moins 2 radicaux oniums de formule (II) sont présents dans la chaîne A, les radicaux R_3 et/ou R_4 d'un des radicaux onium peuvent former avec les radicaux R_3 et/ou R_4 de l'autre radical onium une structure cyclique diammonium.

5

Dans ce dernier cas, les structures qui sont obtenues en reliant deux groupes R_3 ou R_4 de deux radicaux oniums présents dans la chaîne A sont par exemple :



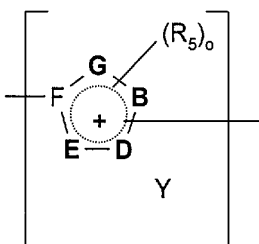
10

R_3 et R_4 , pris séparément sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyles en C_1-C_4 , les radicaux hydroxyalkyles en C_1-C_4 . Ils peuvent aussi former ensemble un cycle cationique pyrrolidinium pipéridinium, pipérazinium ou morpholinium, le cycle cationique pouvant être substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alkyle en C_1-C_6 , monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , alcoxy en C_1-C_6 , trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , amido, carboxyle, alkyle(C_1-C_6), thio, thioalkyle en C_1-C_6 , alkyl(C_1-C_6)thio, amino, amino mono ou disubstitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, amido ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle. A titre d'exemple, R_3 et R_4 ensemble forment un cycle cationique pyrrolidinium, pipéridinium et morpholinium.

15

20

Le radical onium Z peut aussi être un radical de formule (III) :



(III)

dans laquelle

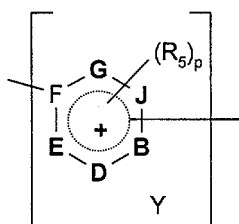
- les sommets B, D, E, F, G identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote nécessaire pour former un cycle

aromatique cationisé sur l'azote de type pyrrolium, pyrazolium, imidazolium, triazolium, oxazolium, isooxazolium, thiazolium, isothiazolium ; o est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus ;

- 5 • R_5 , identique ou différent, représente un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 , un radical benzyle ; lorsque les radicaux R_5 sont portés par un carbone, ils représentent également un radical hydroxyle, alkyl(C_1-C_4)oxy, amino, alkyl(C_1-C_4)amino ou di
- 10 alkyl(C_1-C_4)amino, et
- Y est un contre-ion.

Dans ce cas, Z est de préférence choisi parmi le cycle imidazolium et le cycle thiazolium.

Le radical onium Z peut encore être un radical de formule (IV) :



(IV)

15

dans laquelle :

- les sommets B, D, E, F, G et J, identiques ou différents, représentent un atome de carbone ou d'azote pour former un cycle aromatique cationisé sur l'azote de type pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium et pyridazinium ;
- 20 • p est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus ;
- R_5 , identique ou différent, représente un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 , un
- 25 radical benzyle ; lorsque les radicaux R_5 sont portés par un carbone, ils représentent également un radical hydroxyle, alkyl(C_1-C_4)oxy, alkyl(C_1-C_4)amino ou di alkyl(C_1-C_4)amino, et

- Y représente un contre ion.

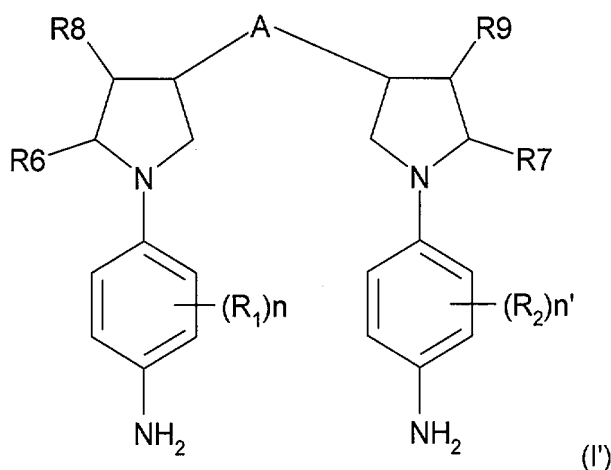
Dans ce cas, le radical onium Z de formule (IV) est de préférence un cycle cationisé pyridinium.

Dans le cadre de la présente invention, R_5 est de préférence un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 .

R_6 et R_7 peuvent être choisis de préférence parmi l'hydrogène, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , par exemple hydroxyméthyle, un radical alkyle en C_1-C_4 par exemple méthyle, un radical carboxyle, un radical carbamoyle, un radical mono ou dialkyl(C_1-C_4) carbamoyle par exemple N,N diméthylcarbamoyle, un radical trialkyl(C_1-C_4) ammoniumalkyl en C_1-C_4 par exemple triméthylammoniumméthyle, un radical N-alkyl(C_1-C_4)imidazoliumalkyle en C_1-C_4 .

R_8 et R_9 sont choisis parmi l'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical amino, un radical mono ou dialkyl (C_1-C_4) amino par exemple diméthylamino et di-2-hydroxyéthylamino, un radical alkyle en C_1-C_4 par exemple méthyle, un radical trialkyl(C_1-C_4) ammonium par exemple triméthylammonium, un radical N-alkyl(C_1-C_4)imidazolium par exemple N-méthyle imidazolium.

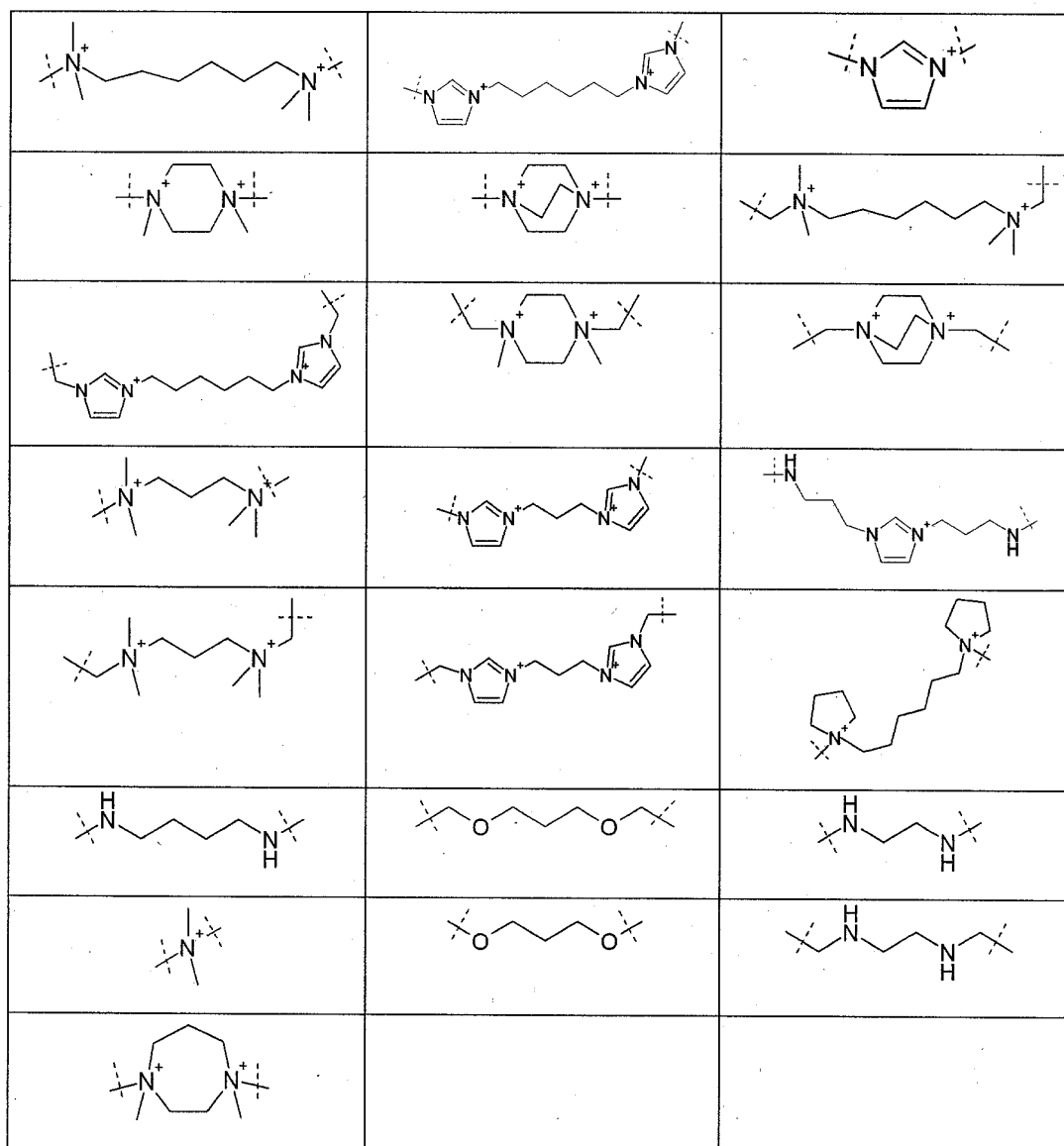
Selon un mode de réalisation particulier, le dérivés de l'invention a la formule (I') suivante



dans lesquels R_1 , R_2 , n , n' , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et A sont tels que définis précédemment.

De préférence dans la formule (I'), n et n' sont 0 ou 1, R_1 et R_2 sont choisis parmi un radical méthyle, isopropyle, terbutyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy, triméthylammoniumméthyle, un radical N-méthylimidazoliumméthyle, R_6 et R_7 sont choisis parmi un radical

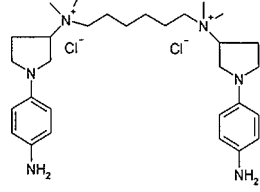
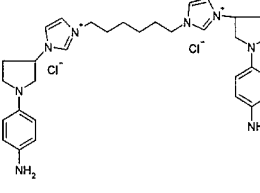
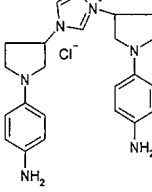
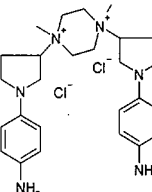
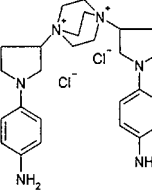
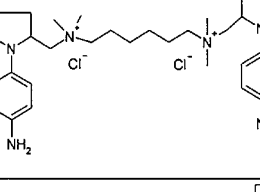
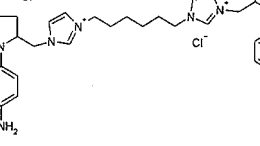
- hydrogène, hydroxyalkyle en C₁-C₄ par exemple hydroxyméthyle, un radical alkyle en C₁-C₄ par exemple méthyle, un radical carboxyle, un radical carbamoyle, un radical mono ou dialkyl(C₁-C₄)carbamoyle par exemple N,N diméthylcarbamoyle, un radical trialkyl(C₁-C₄)ammoniumalkyle en C₁-C₄ par exemple triméthylammoniumméthyle, un
- 5 radical N-alkyl(C₁-C₄)imidazoliumalkyle, R₈ et R₉ sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical amino, un radical mono ou dialkyl (C₁-C₄)amino par exemple diméthylamino et di-2-hydroxyéthylamino, un radical alkyle en C₁-C₄ par exemple méthyle, un radical trialkyl(C₁-C₄)ammonium par exemple triméthylammonium, un radical N-alkyl(C₁-C₄)imidazolinium par exemple N-méthyle
- 10 imidazolinium, A est une liaison covalente ou un radical choisi parmi :

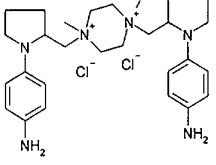
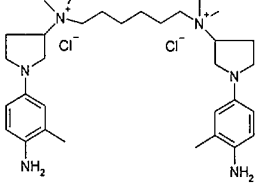
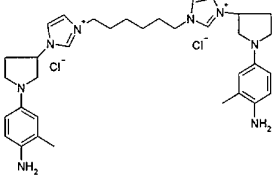
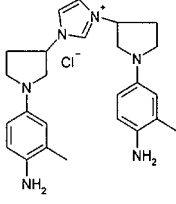
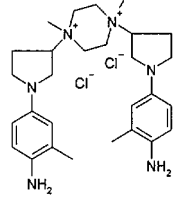
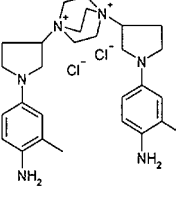
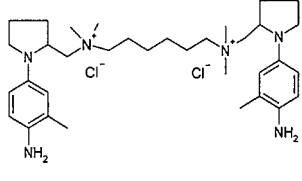
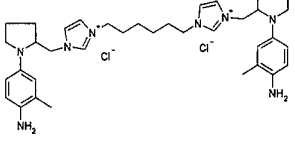


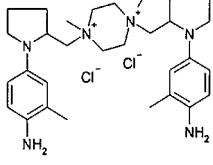
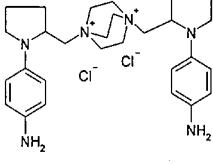
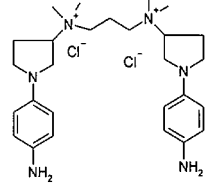
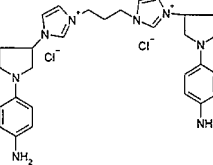
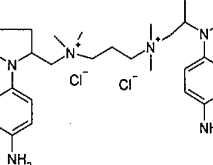
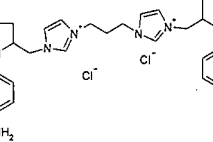
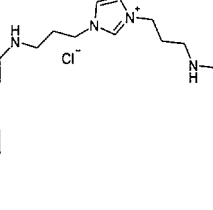
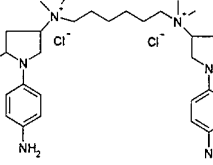
Dans le cadre de l'invention, le contre ion Y peut être choisi parmi un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un citrate, un succinate, un tartrate, un lactate, un tosylate, un mésylate, un benzènesulfonate, un acétate, un hydrogènesulfate ou un alkylsulfate en C₁-C₆ tel que par exemple le

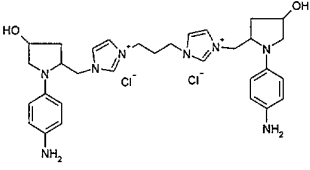
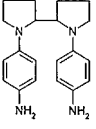
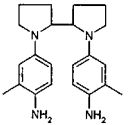
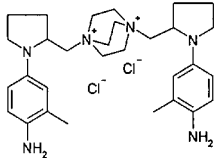
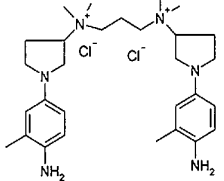
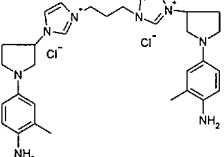
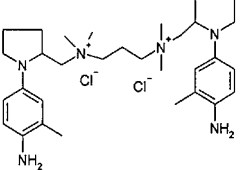
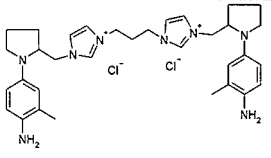
5 méthylsulfate, ou l'éthylsulfate.

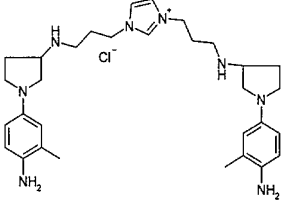
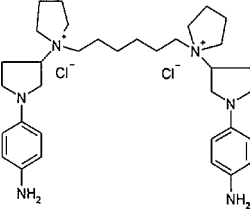
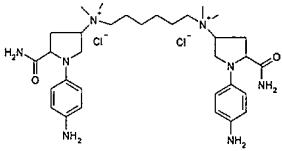
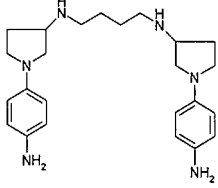
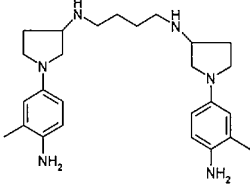
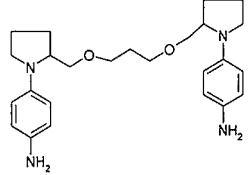
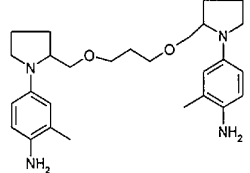
A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer :

Structure	Nomenclature
	<p>N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure</p>
	<p>3-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(6-{1-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl}hexyl)-1H-imidazol-3-ium dichlorure</p>
	<p>1,3-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium chlorure</p>
	<p>1,4-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1,4-dimethylpiperazinedium dichlorure</p>
	<p>1,4-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichlorure</p>
	<p>N,N'-bis{[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl}-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure</p>
	<p>3-[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[6-(1-[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl)hexyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure</p>

Structure	Nomenclature
	1,4-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1,4-dimethylpiperazinedium dichlorure
	N,N'-bis[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
	3-[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(6-{1-[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl}hexyl)-1H-imidazol-3-ium dichlorure
	1,3-bis[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium chlorure
	1,4-bis[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-1,4-dimethylpiperazinedium dichlorure
	1,4-bis[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichlorure
	N,N'-bis[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
	3-[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[6-(1-[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl)hexyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure

Structure	Nomenclature
	1,4-bis[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1,4-dimethylpiperazinedium dichlorure
	1,4-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichlorure
	N,N',N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
	3-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(3-{1-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl}propyl)-1H-imidazol-3-ium dichlorure
	N,N',N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
	3-[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[3-(1-{1-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl}-1H-imidazol-3-ium-3-yl)propyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure
	1,3-bis(3-{1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl}amino)propyl)-1H-imidazol-3-ium chloride
	N,N',N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)-5-(hydroxymethyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure

Structure	Nomenclature
	3-[[1-(4-aminophenyl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[3-(1-[[1-(4-aminophenyl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]methyl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl)propyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure
	4-[1'-(4-aminophenyl)-2,2'-bipyrrolidin-1-yl]phenylamine
	4-[1'-(4-amino-3-méthylphenyl)-2,2'-bipyrrolidin-1-yl]phenylamine
	1,4-bis[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichlorure
	N,N'-bis[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
	3-[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(3-{1-[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl}propyl)-1H-imidazol-3-ium dichlorure
	N,N'-bis[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
	3-[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[3-(1-[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl)propyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure

Structure	Nomenclature
	1,3-bis(3-[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]amino]propyl)-1H-imidazol-3-ium chloride
	N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N',N',N'-dipyrrolidinehexane-1,6-diaminium dichlorure
	N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-5-amido-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
	N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]butane-1,2-diamine
	N,N'-bis[1-(4-amino-3-méthylphenyl)pyrrolidin-3-yl]butane-1,2-diamine
	N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-propane-1,3-dioxy
	N,N'-bis[[1-(4-amino-3-méthylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-propane-1,3-dioxy

Structure	Nomenclature
	N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
	N,N'-bis[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-3-yl]ethane-1,2-diamine
	N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]ethane-1,2-diamine

De préférence, les composés de formule (I) sont choisis parmi

- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
- 5 - 3-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(6-{1-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl}hexyl)-1H-imidazol-3-ium dichlorure
- 1,3-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium chlorure
- 1,4-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1,4-dimethylpiperazinedium dichlorure
- 10 - 1,4-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichlorure
- N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
- 3-[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[6-(1-[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl)hexyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure
- 15 - 1,4-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1,4-dimethylpiperazinedium dichlorure
- 1,4-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichlorure
- 20

- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
- 3-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(3-{1-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl}propyl)-1H-imidazol-3-ium dichlorure
- 5 - N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
- 3-[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[3-(1-{[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl}-1H-imidazol-3-ium-3-yl)propyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure
- 10 - 1,3-bis(3-[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]amino]propyl)-1H-imidazol-3-ium chlorure
- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)-5-(hydroxymethyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
- 3-[[1-(4-aminophenyl)-4-hydroxypyrrrolidin-2-yl]methyl]-1-[3-(1-{[1-(4-aminophenyl)-4-hydroxypyrrrolidin-2-yl]methyl}-1H-imidazol-3-ium-3-yl)propyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure
- 15 - 4-[1-(4-aminophenyl)-2,2'-bipyrrrolidin-1-yl]phenylamine
- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-5-amido-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
- 20 - N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]butane-1,2-diamine
- N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-propane-1,3-dioxy dichlorure
- N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)-4-hydroxypyrrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
- 25 - N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]ethane-1,2-diamine
- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N',dipyrrrolidinehexane-1,6-diaminium dichlorure.

La composition tinctoriale de la présente invention comprend, dans un milieu cosmétique approprié pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les
 30 cheveux humains, à titre de base d'oxydation un dérivé de formule (I) tel que défini précédemment.

La ou les bases d'oxydation de l'invention sont en général présentes chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition tinctoriale de l'invention peut contenir un ou plusieurs
5 coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

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

20 Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles classiquement utilisées en teinture
25 d'oxydation autres que celles décrites précédemment. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les paraphénylènediamines autres que celles décrites précédemment, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

30 Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-

diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

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-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 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 pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

10 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-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-
20 amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-
25 a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-
30 amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2750048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, 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 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino

pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids
5 environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates,
10 les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs
15 méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

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

25 Les solvants sont, de préférence, 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
30 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, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents
 5 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.

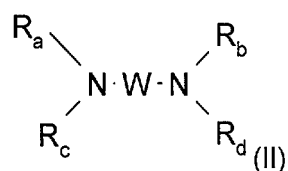
Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

10 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.

15 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.

20 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.

25 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 (II) suivante :



30 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R_a, R_b, R_c et R_d, 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 se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute
5 autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment, en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la couleur
10 désirée. 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 simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente
15 invention 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. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres
20 kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

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

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis
30 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 moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

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

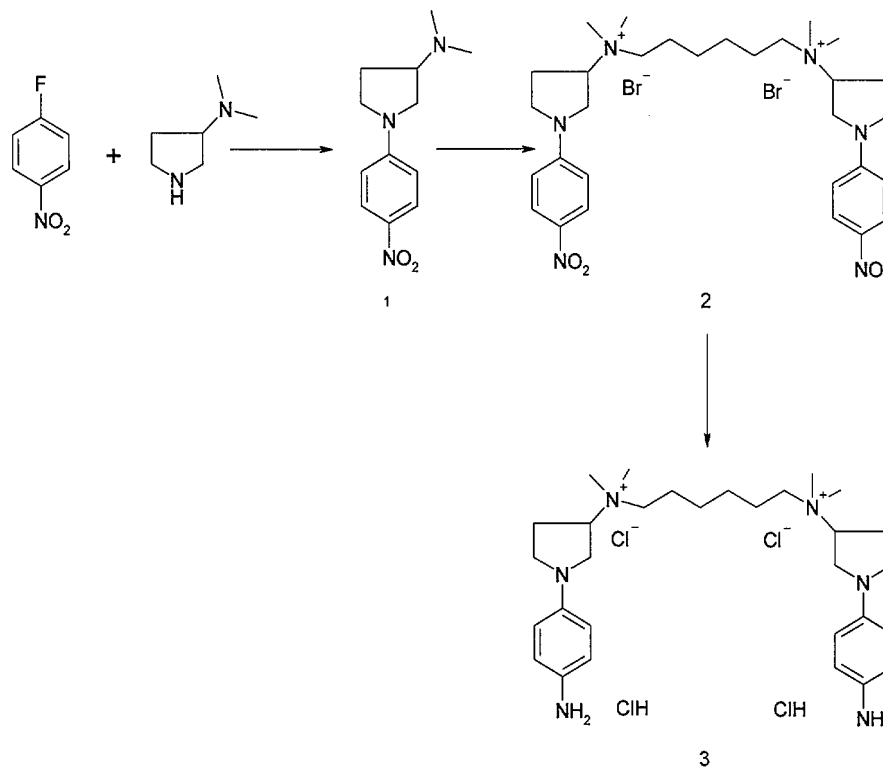
10 L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de la présente invention et un deuxième compartiment renferme une composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

15 A partir de ce dispositif, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale comprenant au moins une base d'oxydation de formule (I) avec un agent oxydant, et l'application du mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

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

EXEMPLES

Exemple 1 : Synthèse du N,N'-Bis-[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N'-trimethyl-hexane-1,6-diamonium, chlorure, chlorhydrate (3)



5

Synthèse du N,N'-Bis-[1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N'-trimethyl-hexane-1,6-diamonium, bromure (2)

10 0,513g (0,00218 mole) de [1-(4-nitrophenyl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthylamine , 0,244 g (0,001 mole) de dibromohexane sont chauffés au reflux dans 10 ml de méthanol pendant six heures. Après retour à la température ambiante, le précipité est lavé à l'acétate d'éthyle puis filtré. Après essorage et séchage du précipité, on obtient 1,5g de poudre jaune (2).

15

RMN 1H (400MHz-DMSO) ppm 8.12(d, 4H) ; 6.75(d, 4H) ; 5.48 (m,2H) ; 3.94(m,2H) ; 3.75(m,4H) ; 3.44(m,7H) ; 3.13(s, 12H) ; 2.51-2.44(m, 4H) ; 1.81(m, 4H) ; 1.39(m,4H).

Masse ESI+ : m/z=277 [M2+/2]

20

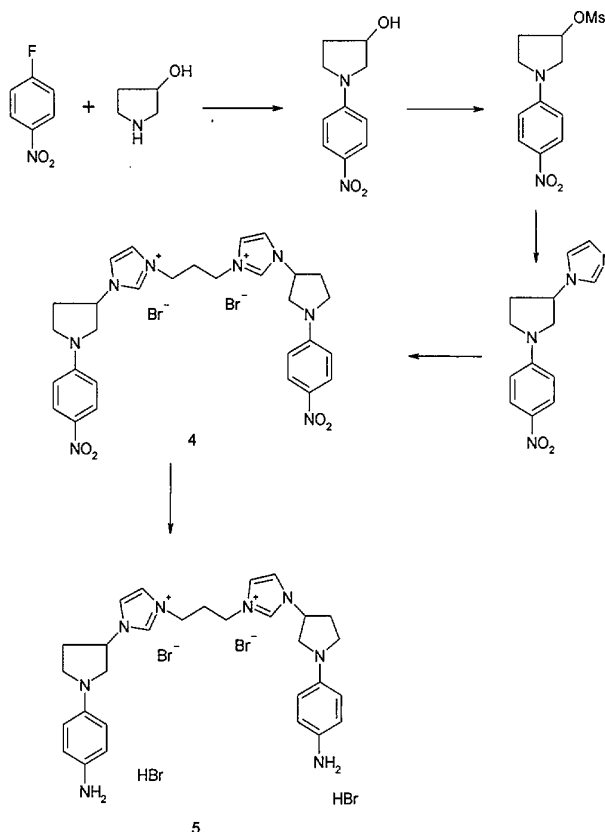
Synthèse du N,N'-Bis-[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N'-trimethyl-hexane-1,6-diamonium, chlorure (3)

1,5g (0,0021 mole) du dérivé (2) précédent en solution dans 250ml d'éthanol/ eau (50/50) sont hydrogénés en présence de palladium sur charbon sous une pression d'hydrogène de 10 bars en chauffant à 65°C ; après filtration du catalyseur, le dérivé (3) attendu est isolé sous forme de chlorhydrate. On obtient 1g de poudre blanche.

10 RMN 1H (400MHz-D2O) ppm; 7.20(d, 2H) ; 6.72(d, 2 H) ; 4.31(m, 2H) ; 3.70(m,2H) ; 3.55(m, 4H) ; 3.33(m, 4H) ; 3.21(m, 2H) ; 3.03(bs,12H) ; 2.40(m, 4H) ; 1.79(m,4H) ; 1.37(m, 4H) .

Masse ESI+ : m/z=247 [M2+/2]

15 **Exemple 2 : Synthèse du 3-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(3-[1-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl]propyl)-1H-imidazol-3-ium dibromide**



Synthèse du 3-[1-(4-nitro-phenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(3-[1-[1-(4-nitro-phenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl]propyl)-1H-imidazol-3-ium dibromide (4)

20 3,5g (0,0135 mole) de 1-[1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazole sont chauffés à 100°C dans 12 ml d'un mélange pentanol / DMF (50/50). 1g (0,005 mole) de

dibromopropane sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à 115°C pendant 17 heures. On filtre à chaud, le précipité est lavé au pentanol puis à l'éther. Après essorage et séchage du précipité on obtient 3.4g de poudre jaune (4). Rendement 33%.

- 5 RMN 1H (400MHz-DMSO) ppm 9.41(s, 2H) ; 8.13(d, J=9Hz, 4H) ; 7.93(m,2H) ; 7.88(m,2H) ; 6.71(d, J=9Hz, 4H) ; 5.30(m,2H) ; 4.25(m, 4H) ; 3.98(m,2H) ; 3.83(m, 2H) ; 3.70 (m, 2H) ; 3.60 (m, 2H) ; 2.46-2.40(m, 6H).
Masse ESI+ : m/z=639 [M²⁺ + Br]⁺, 557 [M²⁺ + Br - HBr]⁺

- 10 **Synthèse du 3-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(3-{1-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl}propyl)-1H-imidazol-3-ium dibromure (5)**
3,2g (0,0044 mole) du dérivé (4) précédent en solution dans un mélange 60ml d'eau / 300ml d'éthanol sont hydrogénés en présence de palladium sur charbon sous une pression d'hydrogène de 9 bars et à 75°C. Après filtration du catalyseur, le dérivé (5) attendu est isolé sous forme de bromhydrate. On obtient 3,4g de poudre blanche, rendement 94%.

- 15 RMN 1H (400MHz-DMSO) ppm 8.84 (s, 2H) ; 7.41 (s, 2H) ; 7.41 (s, 2H) ; 7.17 (d, 4H) ; 6.69 (d, 4H) ; 5.14 (m, 2H) ; 4.22 (t, 4H) ; 3.69 (dd, 2H) ; 3.62 (dd, 2H) ; 3.55 (m, 2H) ; 3.34 (m, 2H) ; 2.59 (m, 2H) ; 2.42 (m, 2H) ; 2.3 (m, 2H).

Masse ESI+ : m/z=579 [M²⁺ + Br]⁺, 249 [M]²⁺ /2

EXEMPLES 1 A 4 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

25

Exemples	1	2	3	4
N,N'-Bis-[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N'-trimethyl-hexane-1,6-diamonium,chlorure, chlorhydrate (base)	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	10 ⁻³ mole	-	-	-
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (coupleur)	-	10 ⁻³ mole	-	-
3,6-Diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole (coupleur)	-	-	10 ⁻³ mole	.

2-Méthyl-5-Aminophénol (coup)	-	-	-	10 ⁻³ mole
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture (1) pH 9,5

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Ammoniaque à 20% de NH ₃	2,94 g

5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 9,5.

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

10 Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	1	2	3	4
Nuance observée	Bleu violet	Violet bleu	Violet rouge	Violet

EXEMPLES 5 A 7 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

15

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes :

Exemples			
N,N'-Bis-[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]- N,N'-trimethyl-hexane-1,6-diamonium, chlorure, chlorhydrate (base)	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	10 ⁻³ mole	-	-
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (coupleur)	-	10 ⁻³ mole	-
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	-	-	10 ⁻³ mole
Support de teinture (2)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture (2) pH 7

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène- triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
Na ₂ HPO ₄	0,28 g
KH ₂ PO ₄	0,46 g

5

Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 7.

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

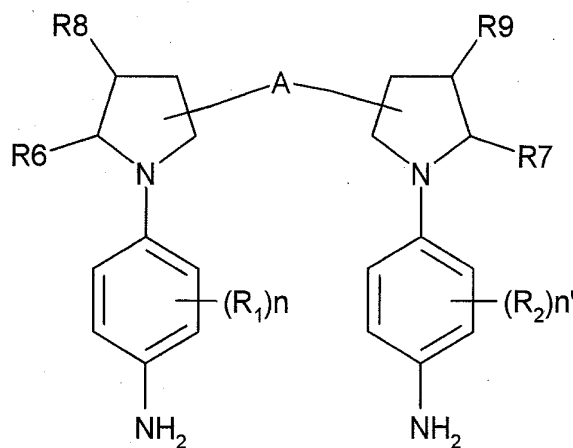
Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

5

Exemples	5	6	7
Nuance observée	Bleu violet	Violet bleu	violet

REVENDEICATIONS

1. Dérivés de bis-para-phénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinyle de formule (I) et leurs sels d'addition



(I)

5

dans laquelle :

- n et n', indépendamment l'un de l'autre sont compris entre 0 et 4 inclus, étant entendu que lorsque n, respectivement n' est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R₁ et R₂ peuvent être identiques ou différents,
- R₁ et R₂ représentent indépendamment un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement SO ou par un groupement SO₂, les radicaux R₁ et R₂ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso, la chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₆, amino, mono- ou di- alkyl(C₁-C₆)amino, trialkyl(C₁-C₆)ammonium, un radical N-alkyl(C₁-C₆)imidazolium
- A est une liaison covalente ou une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un radical onium Z et/ou par un atome choisi parmi les atomes d'oxygène, de soufre, de silicium ou d'azote, un groupe CO, SO ou SO₂, la chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs

20

atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₆, amino, alkyl(C₁-C₆)amino ou di-alkyl(C₁-C₆)amino ;

- R₆ et R₇ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ; un radical carboxyle ; un radical alkyl(C₁-C₄)carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical (alkyl ou dialkyl)(C₁-C₄) carbamoyle ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silane, un radical tri-alkyl(C₁-C₆)ammonium ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)imidazolinium ; un radical alkyle en C₁-C₁₅ ; un radical alkyle en C₁-C₁₅ pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkyl(C₁-C₆)oxy, amino, mono- ou di-alkyl(C₁-C₆)amino, thiol, alkyl(C₁-C₆)sulfonique ou halogène ; un radical alkyle en C₁-C₁₅ pouvant être
- 10 insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux carboxylique, alkyl (C₁-C₆)carbonyle, alcoxy (C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkyl (C₁-C₆)carbamoyle, trialkyl(C₁-C₆)silane, tri-alkyl(C₁-C₆)ammonium ou N-alkyl(C₁-C₆)imidazolinium .
- R₈ et R₉ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyl(C₁-C₄)oxy, un radical amino ; un radical mono- ou di-alkyl(C₁-
- 15 C₄)amino ; un radical thiol ; un radical carboxyle ; un radical alkyl(C₁-C₄)carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical (alkyl ou dialkyl)(C₁-C₄) carbamoyle ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silane, un radical tri(alkyl(C₁-C₆)ammonium ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)imidazolinium ; un radical alkyle en C₁-C₁₅ ; un radical alkyle en C₁-C₁₅ pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkyl(C₁-C₆)oxy, amino,
- 20 mono- ou di-alkyl(C₁-C₆)amino, thiol, alkyl(C₁-C₆)sulfonique ou halogène ; un radical alkyle en C₁-C₁₅ pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux carboxylique, alkyl (C₁-C₆)carbonyle, alcoxy (C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkyl (C₁-C₆)carbamoyle , trialkyl(C₁-C₆)silane, tri(alkyl(C₁-C₆)ammonium , ouN-alkyl(C₁-C₆)imidazolinium.

25 2. Dérivés selon la revendication 1 dans lesquels n et n' sont indépendamment 0 ou 1.

3. Dérivés selon la revendication 1 ou 2 dans lesquels R₁ et R₂ sont indépendamment choisis parmi le chlore, le brome, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-

30 C₄, un radical hydroxyalcoxy en C₁-C₄, un radical trialkyl(C₁-C₄)ammonium-alkyle en C₁-C₄, un radical N-alkyl(C₁-C₄)imidazoliniumalkyle en C₁-C₄.

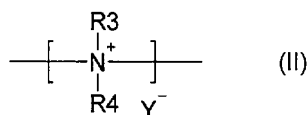
4. Dérivés selon la revendication 3 dans lesquels R_1 et R_2 sont choisis parmi un radical méthyle, isopropyle, tertiairebutyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy, triméthylammoniumméthyle, N-méthylimidazolium.

5 5. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels A est une liaison covalente ou une chaîne alkylène comportant de 1 à 8 atomes de carbone.

6. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels A est une chaîne alkylène comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'azote et/ou un atome d'oxygène.

7. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels A est une chaîne alkylène, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne peuvent être remplacés par un atome d'azote et/ou d'oxygène, et comportant un ou plusieurs radicaux onium Z.

8. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lesquels le radical onium Z correspond à la formule (II) :



dans laquelle

- 20 • R_3 et R_4 , pris séparément, représentent un radical alkyle en C_1-C_{15} ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di-
- 25 substituée par un radical alkyle en C_1-C_4 , alkyl(C_1-C_6)carbonyle, amido ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;
- R_3 et R_4 ensemble, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle à 5, 6 ou 7 chaînons ;

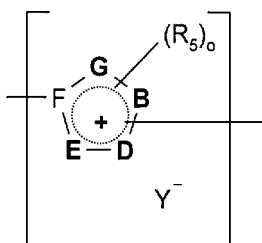
- lorsqu'au moins 2 radicaux oniums de formule (II) sont présents dans la chaîne A, les radicaux R3 et/ou R4 d'un des radicaux onium peuvent former avec les radicaux R3 et/ou R4 de l'autre radical onium une structure cyclique diammonium,
- Y⁻ est un contre ion.

5 **9.** Dérivés selon la revendication 8 dans lesquels R₃ et R₄, pris séparément sont choisis parmi les radicaux alkyles en C₁-C₄, les radicaux hydroxyalkyles en C₁-C₄.

10 **10.** Dérivés selon la revendication 8 dans lesquels R₃ et R₄ ensemble forment un cycle cationique pyrrolidinium, pipéridinium, pipérazinium ou morpholinium, le cycle cationique pouvant être substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alkyle en C₁-C₆, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alcoxy en C₁-C₆, trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, amido, carboxyle, alkyle(C₁-C₆), thio, thioalkyle en C₁-C₆, alkyl(C₁-C₆)thio, amino, amino mono ou disubstitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle.

15 **11.** Dérivés selon la revendication 10 dans lesquels R₃ et R₄ ensemble forment un cycle cationique pyrrolidinium, pipéridinium et morpholinium.

12. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 7 dans lesquels le radical onium Z correspond à la formule (III) :



(III)

20 dans laquelle

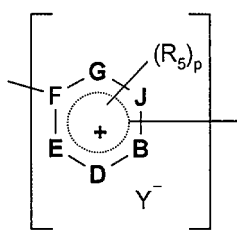
- les sommets B, D, E, F, G identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote nécessaire pour former un cycle aromatique cationisé sur l'azote de type pyrrolium, pyrazolium, imidazolium, triazolium, oxazolium, isooxazolium, thiazolium, isothiazolium ; o est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus ;

25

- R_5 , identique ou différent, représente un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 , un radical benzyle ; lorsque les radicaux R_5 sont portés par un carbone, ils représentent également un radical hydroxyle, alkyl(C_1-C_4)oxy, amino, alkyl(C_1-C_4)amino ou di alkyl(C_1-C_4)amino, et
- Y^- est un contre-ion.

13. Dérivés selon la revendication 12 dans lesquels le cycle aromatique cationique est choisi parmi le cycle imidazolium et le cycle thiazolium.

14. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels le radical onium Z correspond à la formule (IV) :



(IV)

dans laquelle :

- les sommets B, D, E, F, G et J, identiques ou différents, représentent un atome de carbone ou d'azote pour former un cycle aromatique cationisé sur l'azote de type pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium et pyridazinium ;
- p est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus ;
- R_5 , identique ou différent, représente un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 , un radical benzyle ; lorsque les radicaux R_5 sont portés par un carbone, ils représentent également un radical hydroxyle, alkyl(C_1-C_4)oxy, alkyl(C_1-C_4)amino ou di alkyl(C_1-C_4)amino, et
- Y^- représente un contre ion.

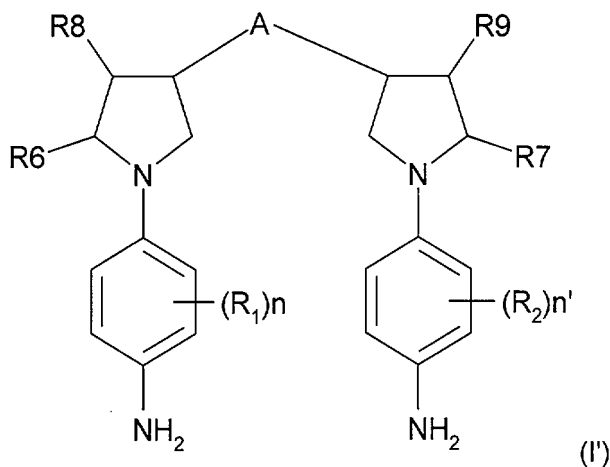
15. Dérivés selon la revendication 14 dans lesquels le radical onium Z de formule (IV) est un cycle cationisé pyridinium.

16. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels R_5 est un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 .

5 17. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels R_6 et R_7 sont choisis parmi l'hydrogène, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical carboxyle, un radical carbamoyle, un radical mono ou dialkyl(C_1-C_4) carbamoyle, un radical trialkyl(C_1-C_4) ammoniumalkyl en C_1-C_4 , un radical N-alkyl(C_1-C_4)imidazoliumalkyle en C_1-C_4 .

10 18. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels R_8 et R_9 sont choisis parmi l'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical amino, un radical mono ou dialkyl (C_1-C_4) amino, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical trialkyl(C_1-C_4) ammonium, un radical N-alkyl(C_1-C_4)imidazolinium .

15 19. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes de formule (I')

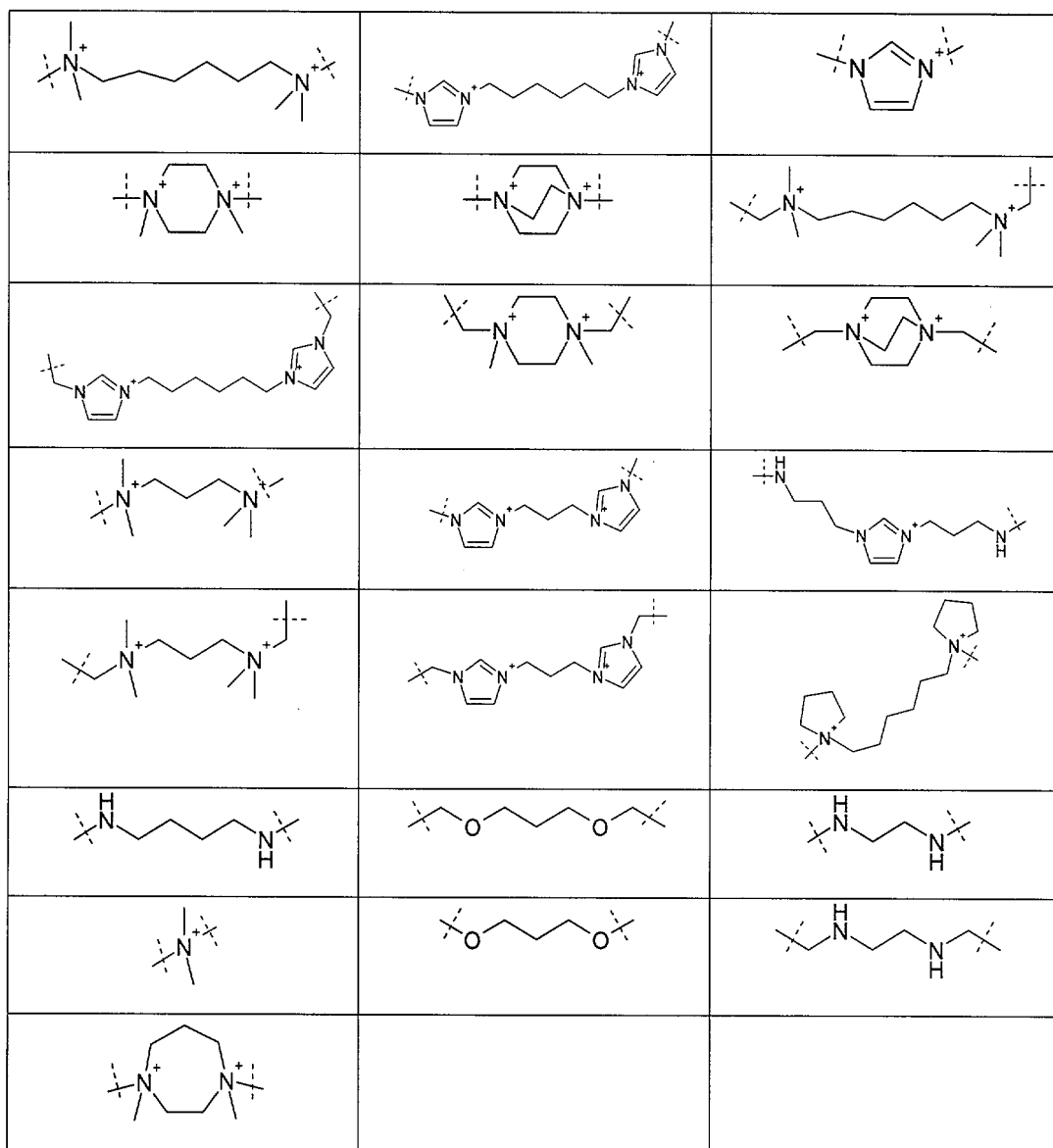


dans lesquels R_1 , R_2 , n , n' , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et A sont tels que définis précédemment.

20 20. Dérivés selon la revendication 19 dans lesquels n et n' sont 0 ou 1, R_1 et R_2 sont choisis parmi un radical méthyle, isopropyle, terbutyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy, triméthylammoniumméthyle, un radical N-méthylimidazoliumméthyle, R_6 et R_7 sont choisis parmi un radical hydrogène, hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical carboxyle, un radical carbamoyle, un radical mono ou dialkyl(C_1-C_4) carbamoyle, un radical trialkyl(C_1-C_4) ammoniumalkyl en C_1-C_4 , un radical N-

alkyl(C₁-C₄)imidazoliumalkyle, R₈ et R₉ sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical amino, un radical mono ou dialkyl (C₁-C₄)amino, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical trialkyl(C₁-C₄)ammonium, un radical N-alkyl(C₁-C₄)imidazolium, A est une liaison covalente ou un radical choisi parmi :

5



21. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 choisis parmi

- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure

- 3-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(6-{1-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl}hexyl)-1H-imidazol-3-ium dichlorure
- 1,3-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium chlorure
- 1,4-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1,4-dimethylpiperazinedium
- 5 dichlorure
- 1,4-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichlorure
- N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
- 10 - 3-[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[6-(1-[[1-(4-amino-3-methylphenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl)hexyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure
- 1,4-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1,4-dimethylpiperazinedium dichlorure
- 15 - 1,4-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichlorure
- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
- 3-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-(3-{1-[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl}propyl)-1H-imidazol-3-ium dichlorure
- 20 - N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
- 3-[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[3-(1-[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl)propyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure
- 25 - 1,3-bis(3-[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]amino]propyl)-1H-imidazol-3-ium chlorure
- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)-5-(hydroxymethyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
- 30 - 3-[[1-(4-aminophenyl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]methyl]-1-[3-(1-[[1-(4-aminophenyl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]methyl]-1H-imidazol-3-ium-3-yl)propyl]-1H-imidazol-3-ium dichlorure

- 4-[1'-(4-aminophenyl)-2,2'-bipyrrolidin-1-yl]phenylamine
- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-5-amido-3-yl]-N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diaminium dichlorure
- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]butane-1,2-diamine
- 5 - N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-2-yl]methyl]-propane-1,3-dioxy dichlorure
- N,N'-bis[[1-(4-aminophenyl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]methyl]-N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diaminium dichlorure
- N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]ethane-1,2-diamine
- 10 - N,N'-bis[1-(4-aminophenyl)pyrrolidin-3-yl]-N,N',dipyrrolidinehexane-1,6-diaminium dichlorure

22. Composition tinctoriale comprenant à titre de base d'oxydation au moins un dérivé paraphénylènediamine de formule (I), tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

- 15 **23.** Composition selon la revendication 22 comprenant de plus un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23 comprenant une base d'oxydation additionnelle autre que les bases d'oxydation de formule (I) choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

26. Composition selon la revendication 25 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 26 comprenant de plus un milieu cosmétique approprié à la teinture des fibres kératiniques.

28. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 22 à 26 en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

5 **29.** Procédé selon la revendication 28 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

10 **30.** Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 22 à 28 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

31. Utilisation de la composition définie aux revendications 22 à 27 pour la teinture de fibres kératiniques.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 624008
FR 0211133

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		
D,Y	WO 02 45675 A (CLAIROL INC) 13 juin 2002 (2002-06-13) * tableaux 1,2 * * exemple 23; tableau 2 * * revendication 4 *	1,22	C07D471/18 C07D403/14 C07D403/12 C07D403/04 A61K7/13
Y	DE 100 34 617 A (HENKEL KGAA) 31 janvier 2002 (2002-01-31) * revendication 1 *	1,22	
A	WO 98 38175 A (HENKEL KGAA ;HOEFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND (DE); ROSE DAVID) 3 septembre 1998 (1998-09-03) * exemple 1 * * revendications 1,6 *	1,22	
A	EP 1 018 508 A (OREAL) 12 juillet 2000 (2000-07-12) * page 25 * * revendications 6,8 *	1,22	
A	FR 2 766 178 A (OREAL) 22 janvier 1999 (1999-01-22) * revendication 8; exemple 8 *	1,22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C07D A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 mai 2003		Seitner, I	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<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</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211133 FA 624008**

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 15-05-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0245675	A	13-06-2002	US	2002106341 A1	08-08-2002
			AU	2733002 A	18-06-2002
			WO	0245675 A1	13-06-2002
			US	6461391 B1	08-10-2002
DE 10034617	A	31-01-2002	DE	10034617 A1	31-01-2002
WO 9838175	A	03-09-1998	DE	19707545 A1	27-08-1998
			AU	731108 B2	22-03-2001
			AU	6722998 A	18-09-1998
			BR	9807857 A	22-02-2000
			CN	1248250 T	22-03-2000
			WO	9838175 A1	03-09-1998
			EP	0966449 A1	29-12-1999
			HU	0001491 A2	28-09-2000
			JP	2001513766 T	04-09-2001
			NO	994115 A	25-08-1999
			PL	335025 A1	27-03-2000
			SK	115599 A3	16-05-2000
			US	6165230 A	26-12-2000
EP 1018508	A	12-07-2000	FR	2788273 A1	13-07-2000
			BR	0000732 A	02-05-2001
			CN	1261529 A	02-08-2000
			EP	1018508 A1	12-07-2000
			HU	0000040 A2	28-02-2001
			JP	2000204027 A	25-07-2000
			PL	337749 A1	17-07-2000
			RU	2188818 C2	10-09-2002
			US	6464731 B1	15-10-2002
FR 2766178	A	22-01-1999	FR	2766178 A1	22-01-1999
			AU	8735598 A	10-02-1999
			EP	0928289 A1	14-07-1999
			WO	9903836 A1	28-01-1999
			JP	2000503037 T	14-03-2000