

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 864 957

②① N° d'enregistrement national : **04 50060**

⑤① Int Cl⁷ : C 07 D 225/02, A 61 K 7/13

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.01.04.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 15.07.05 Bulletin 05/28.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : SABELLE STEPHANE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ **COMPOSITION POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN DERIVE DE PARA-PHENYLENEDIAMINE SUBSTITUE PAR UN NOYAU HEPTAMETHYLENEDIAMINE.**

⑤⑦ L'invention 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 dérivé de para-phénylènediamine substitué par un noyau heptaméthylèneimine à titre de base d'oxydation.

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

FR 2 864 957 - A1



**COMPOSITION POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES
COMPRENANT AU MOINS UN DERIVE DE PARA-PHENYLENEDIAMINE
SUBSTITUE PAR UN NOYAU HEPTAMETHYLENEIMINE**

5 L'invention 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 dérivé de para-phénylènediamine substitué
par un noyau heptaméthylèneimine à titre de base d'oxydation.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les
10 fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, avec des compositions
tinctoriales comprenant 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 pyrimidine, des dérivés de
15 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
20 colorés ou 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-
phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-hydroxyphénols et
25 certains composés hétérocycliques tels que par exemple des dérivés de
pyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, des dérivés de pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole, des
dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, 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
30 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 tels que la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les frottements.

5 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
10 bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

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

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

Il a déjà été proposé d'utiliser des dérivés de para-phénylènediamine substitués par un noyau homopipéridine pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques, par exemple dans les demandes de brevet FR 2 805 737 à
FR 2 805 741 et dans la demande de brevet WO 98/01106.

25 Le but de la présente demande est de développer de nouvelles compositions pour la teinture des fibres kératiniques comprenant des dérivés de para-phénylènediamine à titre de base d'oxydation. En particulier, le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions tinctoriales qui permettent d'obtenir une coloration des fibres kératiniques puissante, peu
30 sélective et tenace.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition tinctoriale des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu de

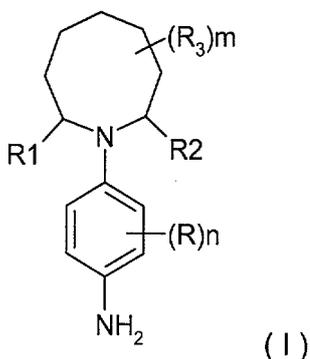
teinture approprié, à titre de base d'oxydation, au moins un dérivé de para-phénylènediamine dont une amine est comprise dans un cycle de type heptaméthylèneimine.

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

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture des fibres
kératiniques mettant en œuvre la composition de la présente invention, ainsi
que l'utilisation d'un dérivé de para-phénylènediamine tel que défini
précédemment pour la teinture des fibres kératiniques.

10 L'invention a aussi pour objet de nouveaux dérivés de para-
phénylènediamine substitués par un noyau heptaméthylèneimine.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les
dérivés de para-phénylènediamine dont une amine est comprise dans un cycle
de type heptaméthylèneimine sont choisis parmi les composés de formule (I) ou
15 leurs sels d'addition :



dans laquelle :

• **R** représente :

- un atome d'halogène ;

20 - une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₈, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée
pouvant former un cycle ayant de 3 à 6 chaînons, pouvant comprendre un ou
plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium ou de soufre, ou un
groupement SO₂ ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de
radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

25 • **n** est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur à 2 alors
les radicaux R peuvent être identiques ou différents ;

• **R₁ et R₂** représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle pouvant être insaturé ;
- un radical hydroxyalkyle ;
- 5 - un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstituée par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- 10 - un radical hydroxyaminoalkyle ;
- un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- 15 - un radical alcoxycarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- **R₃** représente :
- un radical alkyle pouvant être insaturé ;
- un radical hydroxyalkyle ;
- 20 - un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstituée par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- 25 - un radical hydroxyaminoalkyle ;
- un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- 30 - un radical alcoxycarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- un radical hydroxyle ;

- un radical alcoxy ;
 - un radical hydroxyalcoxy ;
 - un radical amino ;
 - un radical mono- ou dialkylamino ;
 - 5 - un radical hydroxyalkylamino ;
 - un radical mésylate ;
 - un radical méthylsulfonamide ;
 - un radical alkylcarbonylamino ;
 - un radical tosylate ;
 - 10 - un radical benzènesulfonamide ;
- **m** est compris entre 0 et 10, étant entendu que lorsque **m** est supérieur à 2 alors les radicaux R_3 peuvent être identiques ou différents.

Dans les définitions ci-dessus, les radicaux alkyle sont linéaires ou ramifiés et comprennent, sauf autre indication, de 1 à 10 atomes de carbone,
 15 de préférence de 1 à 6 atomes de carbone. Un radical alcoxy est un radical alkyl-O-, le radical alkyle étant tel que défini précédemment.

On entend par radical alkyle insaturé, un radical alkyle de 2 à 10 atomes de carbone et comprenant une ou plusieurs doubles et / ou triples liaisons.

20 Un radical alkyle substitué est un radical alkyle mono ou polysubstitué. Par exemple, un radical hydroxyalkyle ou un radical aminoalkyle est un radical alkyle qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou amino.

Dans la formule (I), le radical R est par exemple choisi parmi un
 25 atome de chlore ; un radical méthyle ; un radical éthyle ; un radical isopropyle ; un radical vinyle ; un radical allyle ; un radical méthoxyméthyle ; un radical hydroxyméthyle ; un radical 1-carboxyméthyle ; un radical 1-aminométhyle ; un radical 2-carboxyéthyle ; un radical 2-hydroxyéthyle ; un radical 3-hydroxypropyle ; un radical 1,2-dihydroxyéthyle ; un radical 1-hydroxy-2-
 30 aminoéthyle ; un radical 1-amino-2-hydroxyéthyle ; un radical 1,2-diaminoéthyle ; un radical méthoxy ; un radical éthoxy ; un radical allyloxy ; un radical 2-hydroxyéthoxy.

Dans le cadre de l'invention, tout domaine de valeurs défini par l'expression "... compris entre ... et ..." signifie que les valeurs délimitant le domaine en font partie.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, R est choisi
5 parmi un radical alkyle ; un radical hydroxyalkyle ; un radical aminoalkyle ; un radical alcoxy ; un radical hydroxyalcoxy. A titre d'exemple, R peut être un radical méthyle ; un radical hydroxyméthyle ; un radical 2-hydroxyéthyle ; un radical 1,2-dihydroxyéthyle ; un radical méthoxy ; un radical 2-hydroxyéthoxy.

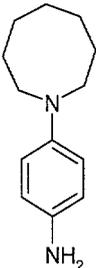
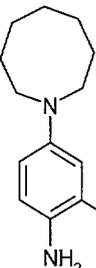
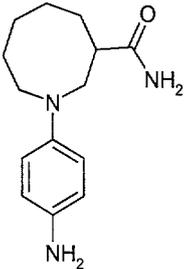
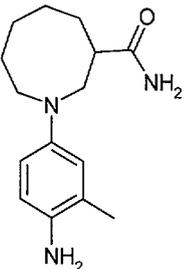
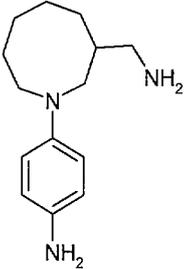
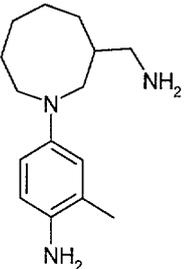
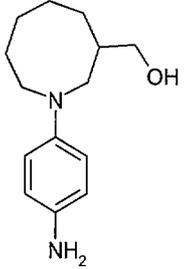
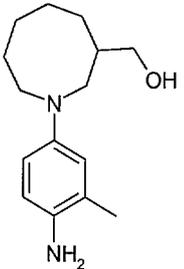
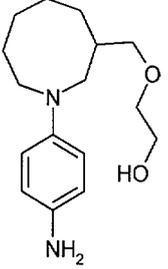
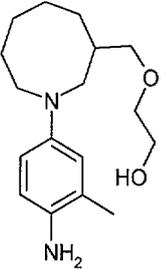
Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, n est égal à 0 ou
10 1.

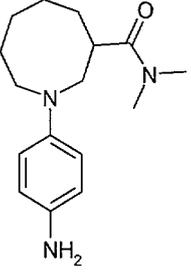
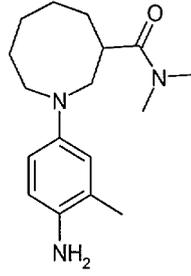
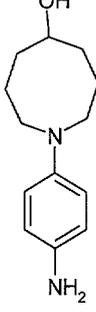
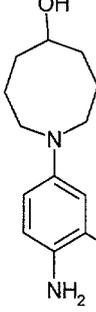
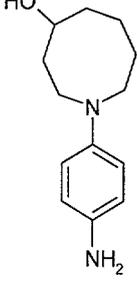
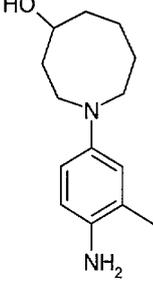
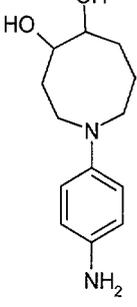
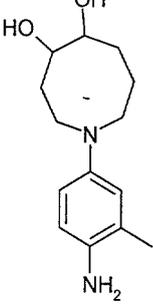
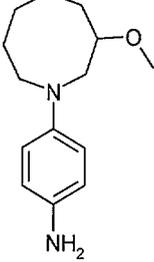
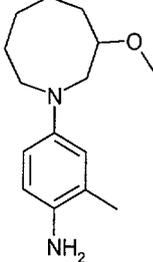
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, R₁ et R₂ sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle ; un radical alkylcarbonyle ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical mono ou dialkylcarbamoyle ; un radical hydroxyalkyle. A titre d'exemple, R₁ et R₂
15 peuvent être un atome d'hydrogène et un radical méthyle.

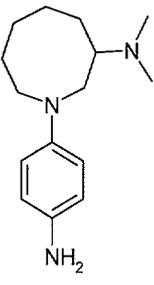
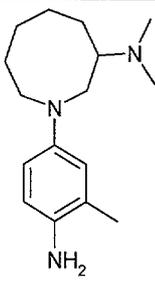
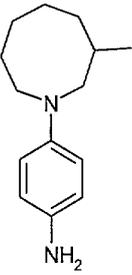
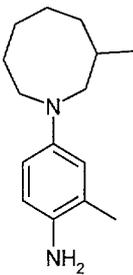
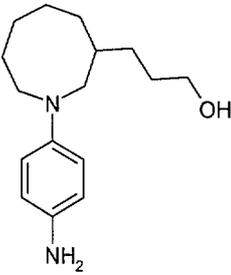
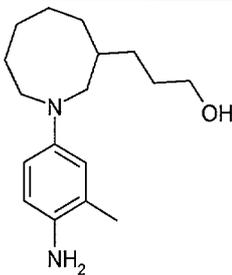
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, m est égal à 0 ou R₃ est choisi parmi un radical hydroxyle ; un radical alcoxy ; un radical amino ; un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino ; un radical alkyle ; un radical hydroxyalkyle ; un radical aminoalkyle ; un radical carboxyle ; un radical
20 carbamoyle ; un radical hydroxyalcoxyalkyle ; un radical dialkylaminocarbonyle. A titre d'exemple, R₃ peut être un radical hydroxyle ; un radical méthoxy ; un radical diméthylamino ; un radical hydroxyméthyle ; un radical méthyle ; un radical carbamoyle ; un radical aminométhyle ; un radical 2-hydroxyéthoxyméthyle ; un radical N,N-diméthylcarbamoyle ; un radical 3-
25 hydroxypropyle.

Les composés de formule (I) peuvent être éventuellement salifiés par des acides minéraux forts tels que par exemple HCl, HBr, H₂SO₄, ou des acides organiques tels que, par exemple, l'acide acétique, lactique, tartrique, citrique ou succinique.

A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer les composés présentés dans le tableau ci-dessous.

Formule	Nomenclature	Formule	Nomenclature
	4-azocan-1-yl- phénylamine		4-azocan-1-yl-2- méthyl-phénylamine
	1-(4-amino-phényl)- azocane-3- carboxamide		1-(4-amino-3-méthyl- phényl)-azocane-3- carboxamide
	4-(3-aminométhyl- azocan-1-yl)- phénylamine		4-(3-aminométhyl- azocan-1-yl)-2-méthyl- phenylamine
	4-(3-hydroxyméthyl- azocan-1-yl)- phénylamine		4-(3-hydroxyméthyl- azocan-1-yl)-2-méthyl- phénylamine
	2-[1-(4-amino- phényl)-azocan-3- ylméthoxy]-éthanol		2-[1-(4-amino-3- méthyl-phényl)- azocan-3-yl méthoxy]-éthanol

	<p>1-(4-amino-phényl)- azocane- 3-(N,N-diméthyl) carboxamide</p>		<p>1-(4-amino-3-méthyl- phényl)-azocane- 3-(N,N-diméthyl) carboxamide</p>
	<p>1-(4-amino-phényl)- azocane-5-ol</p>		<p>1-(4-amino-3-méthyl- phényl)-azocane-5-ol</p>
	<p>1-(4-amino-phényl)- azocane-4-ol</p>		<p>1-(4-amino-3-méthyl- phényl)-azocane-4-ol</p>
	<p>1-(4-amino-phényl)- azocane-4,5-diol</p>		<p>1-(4-amino-3-méthyl- phényl)-azocane-4,5- diol</p>
	<p>4-(3-méthoxy- azocan-1-yl)- phénylamine</p>		<p>4-(3-méthoxy-azocan- 1-yl)-2-méthyl- phénylamine</p>

	[1-(4-amino-phényl)-azocan-3-yl]-diméthyl-amine		[1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azocan-3-yl]-diméthyl-amine
	4-(3-méthyl-azocan-1-yl)-phénylamine		2-méthyl-4-(3-méthyl-azocan-1-yl)-phénylamine
	3-[1-(4-amino-phényl)-azocan-3-yl]-propan-1-ol		3-[1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azocan-3-yl]-propan-1-ol

Parmi ces composés, les dérivés de para-phénylènediamine de formule (I) particulièrement préférés sont la 4-azocan-1-yl-phénylamine ; la 4-azocan-1-yl-2-méthyl-phénylamine ; le 1-(4-amino-phényl)-azocane-4,5-diol ; le 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azocane-4,5-diol ; le 1-(4-amino-phényl)-azocan-5-ol ; le 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azocan-5-ol ; le 1-(4-amino-phényl)-azocan-4-ol et le 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azocan-4-ol.

Le carbone substitué par R₁, R₂ ou R₃ peut être de configuration (R) et / ou (S).

10 La ou les bases d'oxydation de l'invention sont en général présentes chacune 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 tinctoriale de l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques.

15 Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les

méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

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

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 d'oxydation autres que celles décrites précédemment. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les para-phénylènediamines autres que celles décrites précédemment, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les ortho-phénylènediamines, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Parmi les para-phénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la para-phénylènediamine, la para-toluylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl para-phénylènediamine,

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

Parmi les para-phénylènediamines citées ci-dessus, la para-phénylènediamine, la para-toluylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, 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
5 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut 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.

10 Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés 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
15 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.

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 2 801
20 308. 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-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-
25 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-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 ;
30 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 ; le 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; le 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; le

3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; le 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 23 59 399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP
5 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on
10 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
15 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
20 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 38 43 892, DE 41 33 957 et demandes de brevet
25 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
30 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,
5 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 présentes chacune en quantité comprise entre 0,001
10 à 10 % en poids 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
15 bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates,
les tosylates, les benzènesulfonates, 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
20 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 méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non
ionique, anionique ou cationique.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture
25 est un milieu cosmétique généralement constitué par de l'eau ou par un
mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les
composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de
solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄,
tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-
30 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.

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 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 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.

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 (II) suivante :



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 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, et on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté 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 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 kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture
5 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 oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le
10 peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

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

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel
15 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.

20 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.

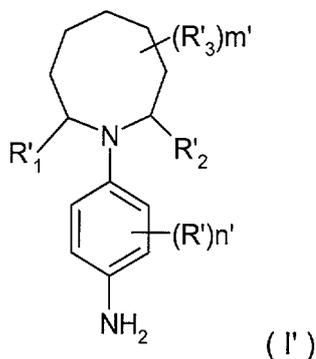
25 L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de la présente invention définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme une composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé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

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.

La présente invention a également pour objet l'utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, d'un dérivé de para-phénylènediamine dont une amine est comprise dans un cycle de type heptaméthylèneimine tel que défini précédemment.

Les dérivés de para-phénylènediamine de formule (I) autres que l'acide 5-amino-2-azocan-1-yl benzoïque sont nouveaux et constituent un autre objet de l'invention.

Parmi les nouveaux dérivés de para-phénylènediamine, on préfère particulièrement les dérivés de para-phénylènediamine de formule (I) :



dans laquelle :

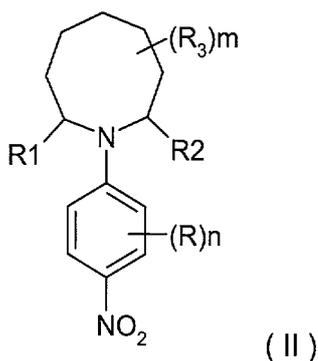
- **R'** représente :
 - un atome d'halogène ;
 - une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₈, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle ayant de 3 à 6 chaînons, pouvant comprendre un ou plusieurs atomes d'azote, de silicium ou de soufre, ou un groupement SO₂ ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- **n'** est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n' est supérieur à 2 alors les radicaux R peuvent être identiques ou différents ;

• **R'₁ et R'₂** représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle pouvant être insaturé ;
- un radical hydroxyalkyle ;
- 5 - un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstitué par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- 10 - un radical hydroxyaminoalkyle ;
- un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- 15 - un radical alcoxycarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- **R'₃** représente :
- un radical alkyle pouvant être insaturé ;
- un radical hydroxyalkyle ;
- 20 - un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstitué par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- 25 - un radical hydroxyaminoalkyle ;
- un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- 30 - un radical alcoxycarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- un radical hydroxyle ;

- un radical alcoxy ;
- un radical hydroxyalcoxy ;
- un radical amino ;
- un radical mono- ou dialkylamino ;
- 5 - un radical hydroxyalkylamino ;
- un radical mésylate ;
- un radical méthylsulfonamide ;
- un radical alkylcarbonylamino ;
- un radical tosylate ;
- 10 - un radical benzènesulfonamide ;
- m' est compris entre 0 et 10, étant entendu que lorsque m' est supérieur à 2 alors les radicaux R_3 peuvent être identiques ou différents.

Les dérivés de para-phénylènediamine de formule (I) sont obtenus par réduction des dérivés de para-nitroaniline de formule (II) suivante :



- 15 dans laquelle les radicaux R , R_1 , R_2 et R_3 et les entiers n et m sont tels que définis précédemment.

Les composés de formule (II) peuvent être obtenus, suivant le schéma A, en faisant réagir un dérivé de para-fluoro nitrobenzène ou un dérivé
 20 de para-chloro nitrobenzène avec une heptaméthylèneimine en milieu basique selon un procédé bien connu décrit notamment dans : Synthesis 1990 (12), 1147-1148 et Synth. Commun. 1990, 20 (22), 3537-3545.

Les composés de formule (I) sont ensuite obtenus, suivant le schéma A, par réduction des composés de formule (II) par les méthodes
 25 classiques de réduction telles qu'une hydrogénation par catalyse hétérogène en présence de Pd/C, Pd(II)/C, etc... ou encore telles qu'une réaction de réduction

par un métal, par exemple par du zinc, fer, étain, etc....(voir Advanced Organic Chemistry, 3^{ème} édition, J. March, Wiley Interscience et Réduction in Organic Chemistry, M. Hudlicky, Ellis Horwood series chemical Science).

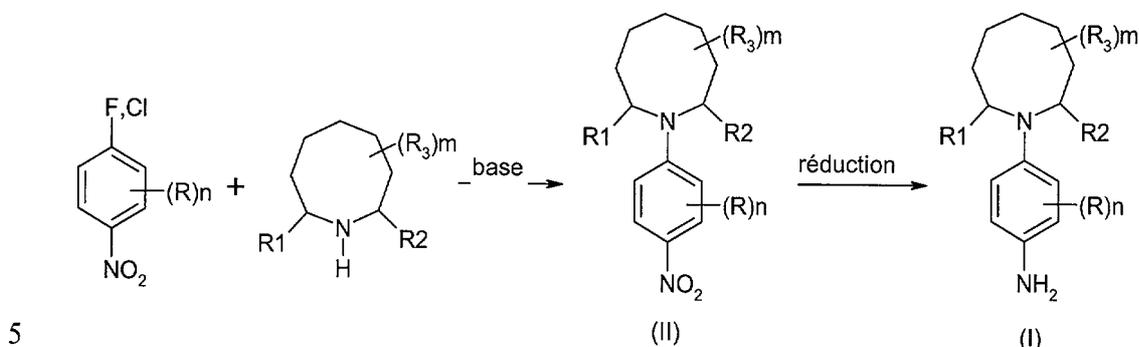


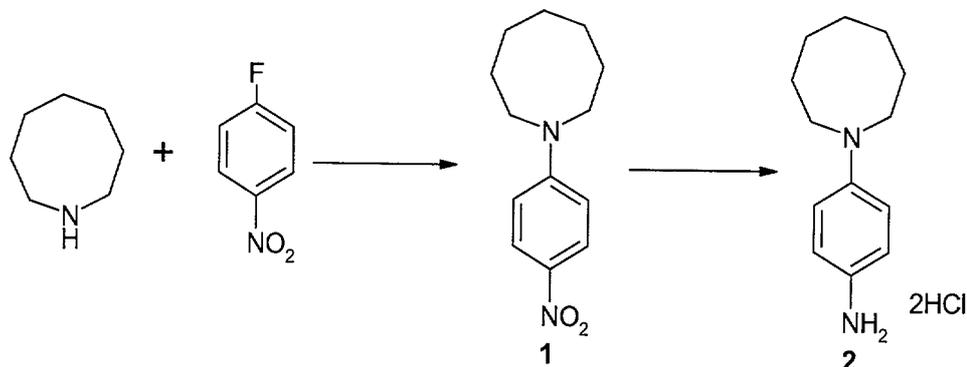
schéma A

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

EXEMPLE

15

Exemple 1 : synthèse du dichlorhydrate de 4-azocan-1-yl-phénylamine



Etape 1 : préparation du 1-(4-nitrophényl)azocane (1)

20 15,6 g de para-fluoronitrobenzène (0,110 mole), 15 g d'heptaméthylèneimine (0,132 mole) et 18,3 g de carbonate de potassium (0,168 mole) sont placés

dans 130 ml d'eau et chauffés à 90 °C sous agitation pendant 8 heures. Une huile marron se forme puis donne un précipité jaune après refroidissement à température ambiante. Le solide jaune est filtré, rincé abondamment à l'eau contenant 15 % de chlorure de sodium puis séché. 23,4 g de produit sont
5 obtenus, soit un rendement de 90 %.

Les résultats obtenus par RMN ^1H sont les suivants :

^1H RMN (400 MHz, DMSO) : 1,75 (m, 6H, CH_2) ; 1,95 (m, 4H, CH_2) ; 3,82 (m, 4H, CH_2) ; 7,03 (m, 2H) ; 8.10 (m, 2H).

10

Etape 2 : préparation du dichlorhydrate de 4-azocan-1-yl-phénylamine (2)

Dans un réacteur d'hydrogénation en inox de 2 litres, 20 g de 1-(4-nitrophényl)azocane (1) (0,085 mole) et 4 g de palladium sur charbon à 5 %
15 sont placés dans 400 ml d'éthanol absolu. L'hydrogénation est réalisée à température ambiante sous 5 bars de pression d'hydrogène pendant 1 heure 30 minutes. Après filtration du catalyseur, 20,2 g de produit attendu sont isolés sous forme de dichlorhydrate, soit un rendement de 85 %.

20 Les résultats d'analyses sont les suivants :

^1H RMN (400 MHz, D_2O) : 1,76 (m, 6H, CH_2) ; 2,02 (m, 4H, CH_2) ; 3,78 (m, 4H, CH_2) ; 7,58 (m, 2H) ; 7,65 (m, 2H).

Masse ESI+ : $m/z = 205$ (MH+).

Analyses élémentaires de $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$:

25 Théorie (%) : C : 56,32 ; H : 8 ; N : 10,1 ; Cl : 25,58.

Trouvée (%) : C : 55,12 ; H : 8,34 ; N : 8,98 ; Cl : 23,57.

EXEMPLES DE TEINTURE

Exemples 1-14 : compositions tinctoriales à partir du dichlorhydrate de 4-azocan-1-yl-phénylamine

5

Exemples 1 à 7 : teinture en milieu acide

Les compositions tinctoriales suivantes sont préparées :

Exemple	1	2	3	4	5	6	7
Dichlorhydrate de 4-azocan-1-yl-phénylamine	10 ⁻³ mole						
benzène-1,3-diol	10 ⁻³ mole	-	-	-	-	-	-
5-amino-2-méthyl-phénol	-	10 ⁻³ mole	-	-	-	-	-
1H-indol-6-ol	-	-	10 ⁻³ mole	-	-	-	-
2-amino-pyridin-3-ol	-	-	-	10 ⁻³ mole	-	-	-
3,6-diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole	-	-	-	-	10 ⁻³ mole	-	-
2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthanol, chlorhydrate	-	-	-	-	-	10 ⁻³ mole	-
3-amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate	-	-	-	-	-	-	10 ⁻³ mole
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100 g

10

(1) : Support de teinture 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

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.

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

Exemple	1	2	3	4	5	6	7
Nuance observée	Gris intense	Violet-bleu intense	Gris violet intense	Gris violet intense	Violet-rouge intense	Bleu intense	Violet-bleu intense

Exemples 8 à 14 : teinture en milieu basique

Les compositions tinctoriales suivantes sont préparées :

Exemple	8	9	10	11	12	13	14
Dichlorhydrate de 4-azocan-1-yl-phénylamine	10 ⁻³ mole						
benzène-1,3-diol	10 ⁻³ mole	-	-	-	-	-	-
5-amino-2-méthyl-phénol	-	10 ⁻³ mole	-	-	-	-	-
1H-indol-6-ol	-	-	10 ⁻³ mole	-	-	-	-
2-amino-pyridin-3-ol	-	-	-	10 ⁻³ mole	-	-	-
3,6-diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole	-	-	-	-	10 ⁻³ mole	-	-
2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthanol, chlorhydrate	-	-	-	-	-	10 ⁻³ mole	-
3-amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate	-	-	-	-	-	-	10 ⁻³ mole
Support de teinture (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g						

5

(2) : Support de teinture 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

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.

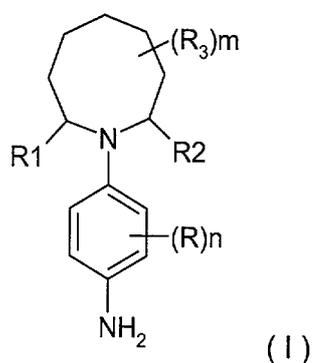
- 5 Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 minutes de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Exemple	8	9	10	11	12	13	14
Nuance observée	Brun rouge	Gris violet-bleu intense	Gris violet-rouge intense	Gris violet intense	Violet-rouge intense	Bleu intense	Bleu intense

REVENDEICATIONS

1. Composition tinctoriale des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu de teinture approprié, à titre de base d'oxydation, au moins un dérivé de para-phénylènediamine dont une amine est comprise dans un cycle de type heptaméthylèneimine.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le ou les dérivés de para-phénylènediamine dont une amine est comprise dans un cycle de type heptaméthylèneimine sont choisis parmi les composés de formule (I) ou leurs sels d'addition :



10

dans laquelle :

• **R** représente :

- un atome d'halogène ;

15

- une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₈, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle ayant de 3 à 6 chaînons, pouvant comprendre un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium ou de soufre, ou un groupement SO₂ ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

20

• **n** est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur à 2 alors les radicaux R peuvent être identiques ou différents ;

• **R₁ et R₂** représentent :

- un atome d'hydrogène ;

- un radical alkyle pouvant être insaturé ;

- un radical hydroxyalkyle ;

25

- un radical alcoxyalkyle ;

- un radical alkylcarbonyle ;

- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstituée par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- un radical hydroxyaminoalkyle ;
- 5 - un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alcoxycarbonyle ;
- 10 - un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- **R₃** représente :
 - un radical alkyle pouvant être insaturé ;
 - un radical hydroxyalkyle ;
 - un radical alcoxyalkyle ;
- 15 - un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstituée par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- un radical hydroxyaminoalkyle ;
- 20 - un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alcoxycarbonyle ;
- 25 - un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- un radical hydroxyle ;
- un radical alcoxy ;
- un radical hydroxyalcoxy ;
- un radical amino ;
- 30 - un radical mono- ou dialkylamino ;
- un radical hydroxyalkylamino ;
- un radical mésylate ;

- un radical méthylsulfonamide ;
- un radical alkylcarbonylamino ;
- un radical tosylate ;
- un radical benzènesulfonamide ;

5 • **m** est compris entre 0 et 10, étant entendu que lorsque **m** est supérieur à 2 alors les radicaux R_3 peuvent être identiques ou différents.

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle **R** est choisi parmi un radical alkyle ; un radical hydroxyalkyle ; un radical aminoalkyle ; un radical alcoxy ; un radical hydroxyalcoxy.

10 4. Composition selon la revendication 3 dans laquelle **R** est choisi parmi un radical méthyle ; un radical hydroxyméthyle ; un radical 2-hydroxyéthyle ; un radical 1,2-dihydroxyéthyle ; un radical méthoxy ; un radical 2-hydroxyéthoxy.

15 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 dans laquelle **n** est égal à 0 ou à 1.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 dans laquelle R_1 et R_2 sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle ; un radical alkylcarbonyle ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical mono ou dialkylcarbamoyle ; un radical hydroxyalkyle.

20 7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle R_1 et R_2 sont choisis parmi un atome d'hydrogène et un radical méthyle.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 dans laquelle **m** est égal à 0 ou R_3 est choisi parmi un radical hydroxyle ; un radical alcoxy ; un radical amino ; un radical monoalkylamino ; un radical dialkylamino ;
25 un radical alkyle ; un radical hydroxyalkyle ; un radical aminoalkyle ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical hydroxyalcoxyalkyle ; un radical dialkylaminocarbonyle.

9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle **m** est égal à 0 ou R_3 est choisi parmi un radical hydroxyle ; un radical méthoxy ; un radical
30 diméthylamino ; un radical hydroxyméthyle ; un radical méthyle ; un radical carbamoyle ; un radical aminométhyle ; un radical 2-hydroxyéthoxyméthyle ; un radical N,N-diméthylcarbamoyle ; un radical 3-hydroxypropyle.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 9 dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi la 4-azocan-1-yl-phénylamine ; la 4-azocan-1-yl-2-méthyl-phénylamine ; le 1-(4-aminophényl)-azocane-3-carboxamide ; le 1-(4-amino-3-méthylphényl)-azocane-3-carboxamide ; la 4-(3-aminométhyl-azocan-1-yl)-phénylamine ; la 4-(3-aminométhyl-azocan-1-yl)-2-méthylphénylamine ; la 4-(3-hydroxyméthyl-azocan-1-yl)-phénylamine ; la 4-(3-hydroxyméthyl-azocan-1-yl)-2-méthylphénylamine ; le 2-[1-(4-amino-phényl)-azocan-3-yl-méthoxy]-éthanol ; le 2-[1-(4-amino-3-méthylphényl)-azocan-3-yl-méthoxy]-éthanol ; le 1-(4-aminophényl)-azocane-3-(N,N-diméthyl)carboxamide ; le 1-(4-amino-3-méthylphényl)-azocane-3-(N,N-diméthyl)carboxamide ; le 1-(4-aminophényl)-azocan-5-ol ; le 1-(4-amino-3-méthylphényl)-azocan-5-ol ; le 1-(4-aminophényl)-azocan-4-ol ; le 1-(4-amino-3-méthylphényl)-azocan-4-ol ; le 1-(4-aminophényl)-azocane-4,5-diol ; le 1-(4-amino-3-méthylphényl)-azocane-4,5-diol ; la 4-(3-méthoxy-azocan-1-yl)phénylamine ; la 4-(3-méthoxy-azocan-1-yl)-2-méthylphénylamine ; la [1-(4-amino-phényl)-azocan-3-yl]-diméthylamine ; la [1-(4-amino-3-méthylphényl)-azocan-3-yl]-diméthylamine ; la 4-(3-méthyl-azocan-1-yl)-phénylamine ; la 2-méthyl-4-(3-méthyl-azocan-1-yl)-phénylamine ; le 3-[1-(4-amino-phényl)-azocan-3-yl]-propan-1-ol ; le 3-[1-(4-amino-3-méthylphényl)-azocan-3-yl]-propan-1-ol.

11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi la 4-azocan-1-yl-phénylamine ; la 4-azocan-1-yl-2-méthyl-phénylamine ; le 1-(4-amino-phényl)-azocane-4,5-diol ; le 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azocane-4,5-diol ; le 1-(4-amino-phényl)-azocan-5-ol ; le 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azocan-5-ol ; le 1-(4-amino-phényl)-azocan-4-ol et le 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azocan-4-ol.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de plus un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition.

13. Composition selon la revendication 12 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les para-phénylènediamines autres que celles qui sont définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les ortho-phénylènediamines, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

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

15 16. Procédé de teinture des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 15 est appliquée sur les fibres kératiniques en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

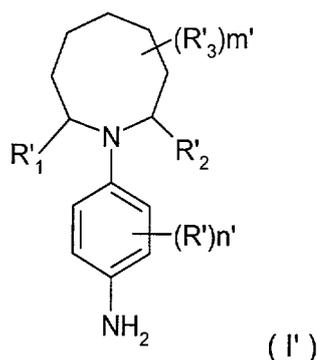
20 17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

25 18. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 15 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

30 19. Utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques d'un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

20 20. Dérivés de para-phénylènediamine tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, à l'exception de l'acide 5-amino-2-azocan-1-yl benzoïque.

35 21. Dérivés selon la revendication 20 choisis parmi les dérivés de para-phénylènediamine de formule (I) :



dans laquelle :

• **R'** représente :

- un atome d'halogène ;

5 - une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₈, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle ayant de 3 à 6 chaînons, pouvant comprendre un ou plusieurs atomes d'azote, de silicium ou de soufre, ou un groupement SO₂ ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

10 • **n'** est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n' est supérieur à 2 alors les radicaux R peuvent être identiques ou différents ;

• **R'₁ et R'₂** représentent :

- un atome d'hydrogène ;

- un radical alkyle pouvant être insaturé ;

15 - un radical hydroxyalkyle ;

- un radical alcoxyalkyle ;

- un radical alkylcarbonyle ;

- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;

- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstituée par un

20 radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;

- un radical hydroxyaminoalkyle ;

- un radical carboxyle ;

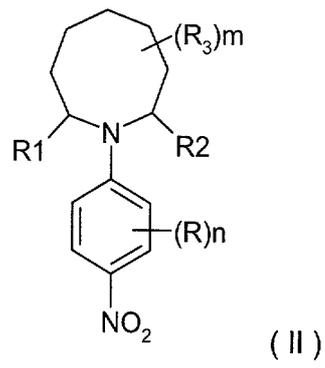
- un radical carboxyalkyle ;

- un radical carbamoyle ;

25 - un radical carbamoylalkyle ;

- un radical alcoxycarbonyle ;

- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- R'_3 représente :
 - un radical alkyle pouvant être insaturé ;
 - un radical hydroxyalkyle ;
- 5 - un radical alcoxyalkyle ;
 - un radical alkylcarbonyle ;
 - un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
 - un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstituée par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- 10 - un radical hydroxyaminoalkyle ;
 - un radical carboxyle ;
 - un radical carboxyalkyle ;
 - un radical carbamoyle ;
 - un radical carbamoylalkyle ;
- 15 - un radical alcoxycarbonyle ;
 - un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
 - un radical hydroxyle ;
 - un radical alcoxy ;
 - un radical hydroxyalcoxy ;
- 20 - un radical amino ;
 - un radical mono- ou dialkylamino ;
 - un radical hydroxyalkylamino ;
 - un radical mésylate ;
 - un radical méthylsulfonamide ;
- 25 - un radical alkylcarbonylamino ;
 - un radical tosylate ;
 - un radical benzènesulfonamide ;
- m' est compris entre 0 et 10, étant entendu que lorsque m' est supérieur à 2 alors les radicaux R_3 peuvent être identiques ou différents.
- 30 22. Dérivés de para-nitroaniline de formule (II) suivante :



dans laquelle les radicaux R₁, R₂, R₃ et R et les entiers n et m sont tels que définis dans les revendications 2 à 11.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 647611
FR 0450060

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	FR 2 831 055 A (OREAL) 25 avril 2003 (2003-04-25) * revendications 1-3 *	1-22	A61K7/13 C07D225/02
X	US 2003/212070 A1 (STENGELIN SIEGFRIED ET AL) 13 novembre 2003 (2003-11-13) voir composé 0219, page 26	22	
X	DATABASE BEILSTEIN BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002291342 BRN:1389072 * abrégé *	22	
X	DATABASE BEILSTEIN BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002291343 BRN: 8219128 * abrégé *	22	
X	DATABASE BEILSTEIN BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002291341 BRN: 8217256 * abrégé *	20,21	
D,A	FR 2 805 737 A (OREAL) 7 septembre 2001 (2001-09-07) * revendication 1 *	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C07D A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 août 2004		Bérillon, L	
<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 & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0450060 FA 647611**

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 05-08-2004

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 2831055 A	25-04-2003	FR 2831055 A1	25-04-2003
US 2003212070 A1	13-11-2003	DE 10139416 A1	06-03-2003
		CA 2457037 A1	27-02-2003
		EE 200400055 A	15-04-2004
		WO 03015769 A1	27-02-2003
		EP 1418906 A1	19-05-2004
FR 2805737 A	07-09-2001	FR 2805737 A1	07-09-2001
		AU 4254401 A	17-09-2001
		BR 0105562 A	19-03-2002
		CA 2373097 A1	13-09-2001
		CN 1372458 T	02-10-2002
		CZ 20013944 A3	15-05-2002
		EP 1181005 A1	27-02-2002
		WO 0166071 A1	13-09-2001
		HU 0202009 A2	28-12-2002
		JP 2003525888 T	02-09-2003
		PL 352384 A1	25-08-2003
		US 2003009835 A1	16-01-2003
		ZA 200109069 A	13-06-2002