

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 20.10.89.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.04.91 Bulletin 91/17.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : Lang Gérard et Junino Alex.

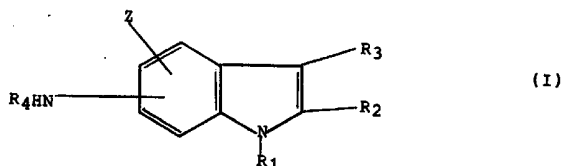
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Bureau D.A. Casalonga - Josse.

⑤④ Procédés de teinture des fibres kératiniques avec des amino indoles, compositions et dispositifs de mise en œuvre.

⑤⑦ Procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un amino indole, répondant à la formule:

R étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄; et ses sels,
la couleur étant révélée à l'aide d'un système oxydant.



dans laquelle:

R₁ et R₃, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

R₂ désigne hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, COOR', R' étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

R₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, hydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄;

Z représente un atome d'hydrogène ou un groupement OR;



5 La présente invention est relative à de
nouveaux procédés de teinture des fibres kératiniques et
en particulier des fibres kératiniques humaines, telles
que les cheveux, en mettant en oeuvre un amino indole
ainsi qu'aux compositions tinctoriales et aux
10 dispositifs permettant de mettre en oeuvre ces procédés.

 Les colorants de la famille des indoles et en
particulier le 5,6-dihydroxyindole ainsi que ses dérivés
sont bien connus pour leur utilisation en teinture des
fibres kératiniques et notamment des cheveux humains.

15 Les brevets français FR-A-1 133 594, 1 166 172
et 2 390 158 proposent des procédés de teinture à l'aide
du 5,6-dihydroxyindole, en mettant en oeuvre des cations
métalliques jouant le rôle de promoteur de la
mélanogénèse.

20 Le 5,6-dihydroxyindole conduit en particulier

à des teintes noires ou plus ou moins grises.

On a également décrit dans les FR-A-2 593 061, 2 593 062 et 2 594 331, différents procédés de teinture, mettant en oeuvre des dérivés d'indole, en association
5 avec les systèmes oxydants, tels que des anions minéraux, comme par exemple l'iodure ou des anions métalliques, tels que le permanganate ou le bichromate.

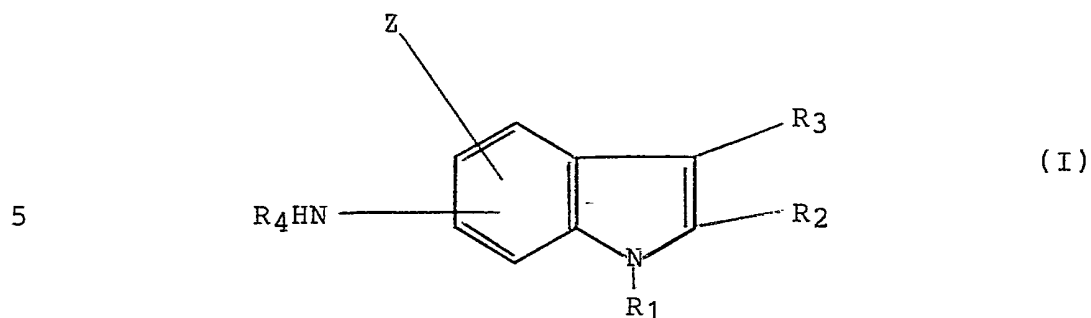
Les inventeurs viennent de découvrir qu'une classe particulière d'indoles substitués sur le noyau
10 aromatique par une fonction amine permettait, lorsque la coloration est développée par des agents oxydants, d'obtenir des nuances particulièrement intéressantes et puissantes.

L'invention a donc pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des
15 fibres kératiniques humaines, en mettant en oeuvre des amino indoles en association avec un système oxydant.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions tinctoriales mises en oeuvre au
20 cours de ce procédé, ainsi qu'au dispositif destiné à être utilisé dans la mise en oeuvre de ce procédé.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

25 Le procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, conforme à l'invention, est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres une composition (A) contenant,
30 dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un amino indole répondant à la formule :



dans laquelle :

10 R_1 et R_3 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_4 ;

R_2 désigne hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_4 , $COOR'$, R' étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_4 ;

15 R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;

Z représente un atome d'hydrogène ou un groupement OR;

20 R étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_4 ; et ses sels,

la couleur étant révélée à l'aide d'un système oxydant constitué par :

25 (i) des ions iodure et du peroxyde d'hydrogène, la composition (A) contenant dans ce cas en plus, soit (a) des ions iodure, soit (b) du peroxyde d'hydrogène et l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient, dans un milieu approprié pour la

30 teinture, soit :

(a) du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12 et de préférence entre 2 et 7, lorsque la composition (A) contient des ions iodure, soit

35 (b) des ions iodure à un pH compris entre

3 et 11, lorsque la composition (A) contient du peroxyde d'hydrogène;

5 (ii) des nitrites, l'application de la composition (A) étant suivie par l'application d'une composition aqueuse (B) présentant un pH acide, la composition (A) ou la composition (B) contenant au moins un nitrite;

10 (iii) des oxydants choisis parmi l'acide périodique et ses sels hydrosolubles, l'hypochlorite de sodium, le ferricyanure de potassium, l'oxyde d'argent, le réactif de Fenton, l'oxyde de plomb (IV), le sulfate de césium, le persulfate d'ammonium, ces oxydants étant présents dans la composition (A) ou appliqués simultanément ou séquentiellement de façon séparée, au
15 moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture;

(iv) des anions d'un métal choisi parmi les permanganates ou bichromates, ces oxydants étant appliqués au moyen d'une composition (B) aqueuse à un pH
20 de 2 à 10, avant l'application de la composition (A);

(v) des sels métalliques des groupes III à VIII du tableau périodique, ces sels métalliques étant appliqués dans une étape séparée au moyen d'une composition (B) contenant ces sels dans un milieu
25 approprié pour la teinture;

(vi) des sels de terres rares, ces sels de terres rares étant appliqués au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, la composition (B) étant appliquée
30 préalablement ou postérieurement à l'application de la composition (A).

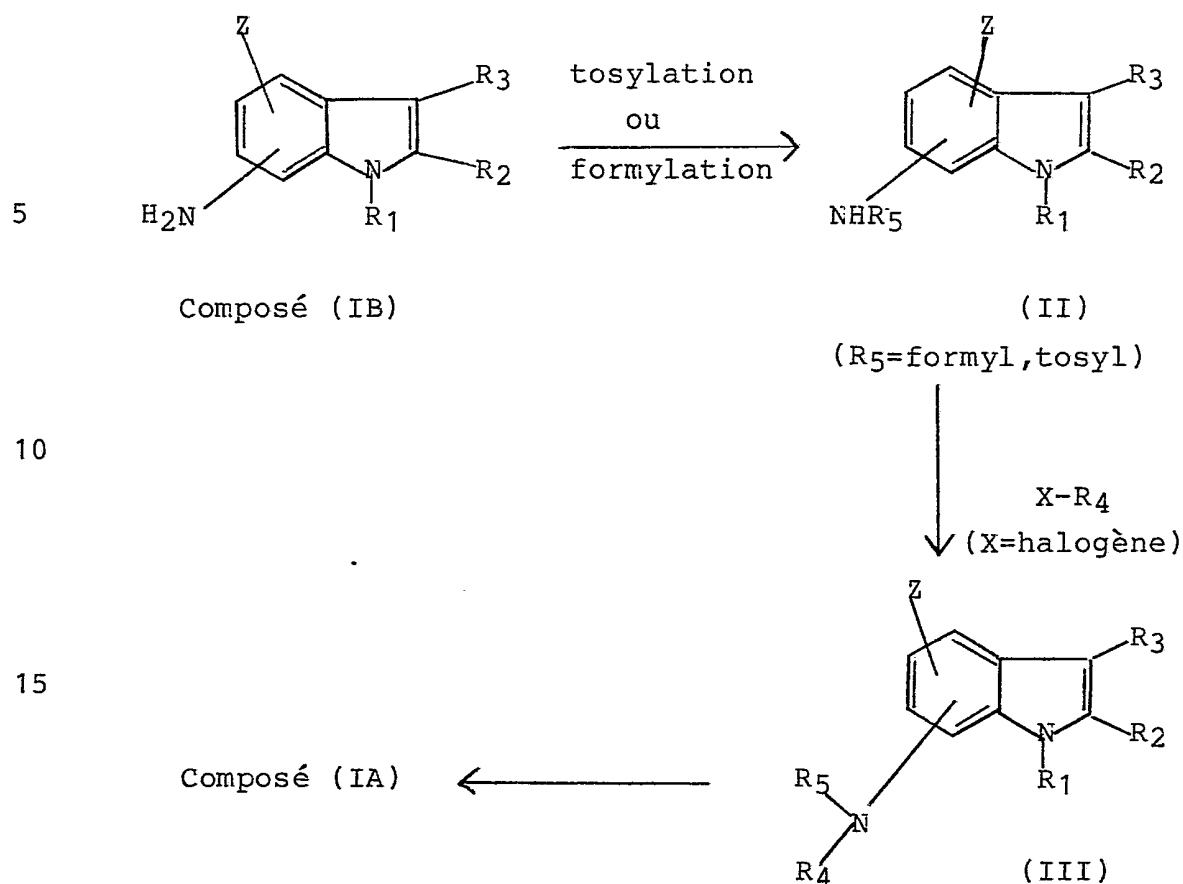
Conformément à l'invention, l'application des compositions (A) et (B) est de préférence séparée par un rinçage.

35 Parmi les dérivés d'amino indole répondant à

la formule (I), on peut citer le 4-amino indole, le 5-amino indole, le 6-amino indole, le 7-amino indole, le 5-amino 6-méthoxy 2,3-diméthyl indole, le 6-amino 5-méthoxy 2,3-diméthyl indole, le 5-amino 6-hydroxy 2,3-diméthyl indole, le 5-hydroxy 6-amino 2,3-diméthyl indole, le 6-N- β -hydroxyéthylamino indole, le 6-N- β -hydroxyéthylamino 1-méthyl indole, le 6-méthylamino indole, le (5 ou 6)-amino N-méthyl indole, le 2-carboxy 6-amino indole, le 4-amino 2,3-diméthyl indole, le 6-amino 2,3-diméthyl indole, le 7-amino 2,3-diméthyl indole, le 6-amino 3-éthyl 2-méthyl indole, le 6-amino 3-méthyl indole, le 6-amino 2-méthyl indole, le 6-amino 2-éthoxycarbonyl indole, le 7-amino 3-éthyl 2-méthyl indole. Parmi ces composés, les préférés sont le 6-amino indole, le 4-amino indole, le 5-amino indole, le 7-amino indole, le 6-N- β -hydroxyéthylamino indole et leurs sels.

Les composés de formule (I) dans laquelle R_4 est différent d'un atome d'hydrogène, sont nouveaux. Ces composés sont désignés par la formule (IA) et peuvent être préparés selon le schéma réactionnel ci-après.

Le composé (IA) est obtenu à partir du composé (IB) ($R_4=H$) par les méthodes de substitution des amines aromatiques, selon le schéma réactionnel :



Par formylation ou tosylation, on obtient le composé (II). Le composé (II) est alkylé dans un deuxième temps par l'halogénure d'alkyle X-R₄. Lorsque l'halogénure d'alkyle est utilisé en excès, un second groupement R₄ est introduit. On obtient le produit (IA) par déformylation ou détosylation du composé (III).

Parmi les méthodes d'hydroxylation, on peut citer l'action du chloroformiate de β-chloréthyle sur le composé (IB) qui permet d'obtenir dans un premier temps, le carbamate de β-chloréthyle correspondant qui soumis dans un deuxième temps à l'action d'une base minérale forte, permet d'obtenir le composé (IA) pour lequel le radical R₄ est un radical β-hydroxyéthyle.

Selon une première variante de l'invention, on applique sur les matières kératiniques une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant de formule (I) en association avec des ions iodure, l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient, dans un milieu approprié pour la teinture, du peroxyde d'hydrogène.

Ce procédé peut également être mis en oeuvre en appliquant sur les fibres kératiniques au moins une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, le colorant de formule (I), en association avec du peroxyde d'hydrogène, ayant un pH compris entre 2 et 7 et de préférence entre 3,5 et 7, l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient dans un milieu approprié pour la teinture, des ions iodure.

L'ion iodure dans cette variante du procédé conforme à l'invention, est choisi de préférence parmi les iodures de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium et plus particulièrement est constitué par l'iodure de potassium.

Les ions iodure sont présents dans les compositions (A) ou (B) dans des proportions comprises généralement entre 0,007 et 4% en poids exprimé en ions I^- et de préférence entre 0,08 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition (A) ou (B).

Selon une seconde variante de l'invention, on peut mettre en oeuvre le procédé en utilisant comme agent oxydant pour révéler la coloration, un nitrite. Les nitrites plus particulièrement utilisables, conformément à l'invention, sont :

- des nitrites de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium ou de tout autre cation

cosmétiquement acceptable, lorsqu'il est utilisé pour la teinture des cheveux humains vivants;

- des dérivés organiques des nitrites, tels que par exemple le nitrite d'amyle;

5 - des vecteurs de nitrites, c'est-à-dire des composés qui par transformation génèrent un nitrite du type défini ci-dessus.

Les nitrites particulièrement préférés sont les nitrites de sodium, de potassium ou d'ammonium.

10 Cette variante du procédé est mise en oeuvre en appliquant sur les matières kératiniques la composition (A) à base du colorant de formule (I) définie ci-dessus, puis celle d'une composition aqueuse acide (B), la composition (A) ou (B) contenant au moins
15 un nitrite.

Les nitrites sont généralement utilisés dans des proportions comprises entre 0,02 et 1 mole/litre.

Selon une troisième variante de l'invention, les oxydants choisis parmi l'acide periodique et ses
20 sels hydrosolubles, l'hypochlorite de sodium, le ferricyanure de potassium, l'oxyde d'argent, le réactif de Fenton, l'oxyde de plomb (IV), le sulfate de césium, le persulfate d'ammonium, sont de préférence appliqués sur les fibres au moyen d'une composition (B) et après
25 l'application de la composition (A).

Les oxydants particulièrement préférés de ce groupe sont l'acide periodique et ses sels hydrosolubles, tels que les sels de lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, magnésium, calcium, strontium, manganèse, fer, cuivre, zinc, aluminium, les
30 sels de sodium et de potassium étant particulièrement préférés.

Ces oxydants sont présents dans des proportions suffisantes pour développer une coloration, de préférence entre 0,004 mole et 0,07 mole et en
35

particulier entre 0,01 mole et 0,04 mole pour 100 g de composition.

5 Selon une quatrième variante de l'invention, on applique dans un premier temps, sur les fibres kératiniques, une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, à un pH compris entre 2 et 10, un anion d'un métal ayant une bonne affinité pour la kératine, et ayant un potentiel d'oxydoréduction supérieur à celui des composés de formule (I). Cet anion
10 est choisi de préférence parmi les permanganates ou les bichromates et plus particulièrement le permanganate de potassium et le bichromate de sodium.

Dans un second temps, on applique une composition contenant dans un milieu approprié pour la
15 teinture, à un pH compris entre 4 et 10, un colorant répondant à la formule (I) définie ci-dessus.

Ces anions métalliques sont généralement utilisés à des molalités en anions supérieures à 10^{-3} moles/1000 g jusqu'à de préférence 1 mole/1000 g. Les
20 compositions contenant les anions ne doivent pas contenir d'agents organiques ayant un effet réducteur sur ceux-ci.

Selon une cinquième variante de l'invention, on met en oeuvre des catalyseurs d'oxydation choisis
25 parmi les sels métalliques, tels que des sels de manganèse, de cobalt, de fer, de cuivre et d'argent. A titre d'exemple, on peut citer le sulfate de manganèse, le lactate de manganèse, le chlorure de cobalt, le chlorure ferrique, le chlorure cuivrique, le nitrate
30 d'argent ammoniacal. Les sels préférés sont les sels de cuivre. Ces sels sont utilisés dans des proportions de 0,01 à 2% exprimées en ion métallique.

Selon cette variante, on met les fibres kératiniques et en particulier les cheveux, en contact
35 avec une composition (B) contenant dans un milieu

approprié pour la teinture, le sel métallique avant ou après l'application de la composition (A) contenant le composé de formule (I) et on rince de préférence entre les deux étapes.

5 La forme de réalisation préférée consiste à appliquer un sel cuivrique dans un premier temps et la composition (A) dans un deuxième temps.

10 On peut faire suivre cette teinture, après rinçage, de l'application d'une solution de peroxyde d'hydrogène pour éventuellement éclaircir la couleur obtenue.

15 Selon une sixième variante, on utilise des sels de terres rares. Les sels de terres rares utilisables, conformément à l'invention, sont choisis parmi les sels de Lanthanides, et notamment les sels de Cérium Ce^{3+} , Ce^{4+} , de Lanthane La^{3+} , d'Europium Eu^{2+} , Eu^{3+} , de Gadolinium Gd^{3+} , d'Ytterbium Yb^{2+} , Yb^{3+} , de Dysprosium Dy^{3+} . Les sels préférés sont en particulier les sulfates, chlorures ou nitrates.

20 Ces sels de terres rares sont présents dans des proportions comprises entre 0,1 et 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

 On utilise de préférence les sels de Cérium Ce^{3+} et Ce^{4+} sous la forme de sulfates et de chlorures.

25 Lorsque des compositions à base de peroxyde d'hydrogène sont utilisées, la teneur en peroxyde d'hydrogène est généralement comprise entre 1 et 40 volumes et de préférence entre 2 et 10 volumes et plus particulièrement entre 3 et 10 volumes.

30 La quantité d'amino indoles répondant à la formule (I) utilisée dans la composition (A), conforme à l'invention, est comprise généralement dans des proportions entre 0,01 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 35 0,03 et 2,5% en poids.

Les compositions utilisables, conformément à l'invention, peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de lotions plus ou moins épaissies, de crèmes, de mousses, de gels. Ces compositions peuvent également être présentées dans des dispositifs à plusieurs compartiments ou kits contenant les différents composants destinés à être mélangés au moment de l'emploi ou encore sous la forme d'aérosols.

Les compositions utilisables dans le procédé conforme à l'invention et qui constituent également un objet de l'invention, sont caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé d'amino indole de formule (I) et au moins des ions iodure ou des nitrites, tels que définis ci-dessus.

Les proportions des différents constituants sont telles que définies ci-dessus.

Le milieu approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux qui doit être cosmétiquement acceptable lorsque les compositions sont destinées à la teinture des cheveux humains vivants. Ce milieu aqueux peut être constitué par de l'eau ou un mélange eau/solvant(s).

Les solvants sont choisis parmi les solvants organiques et préférentiellement parmi l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tertibutylique, l'éthylèneglycol, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du monoéthyléther de l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les monométhyl éthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, le lactate de méthyle.

Les solvants particulièrement préférés sont l'alcool éthylique et le propylèneglycol.

Selon une autre forme de réalisation, le

milieu approprié pour la teinture peut être constitué par des solvants anhydres, tels que ceux définis préférentiellement ci-dessus, la composition étant dans ce cas, soit mélangée au moment de l'emploi avec un milieu aqueux, soit appliquée sur les fibres
5 kératiniques mouillées au préalable par une composition aqueuse. On appelle, conformément à l'invention, un milieu solvant anhydre, un milieu contenant moins de 1% d'eau.

10 Le pH de la composition (A), lorsque le milieu approprié pour la teinture est aqueux, est compris de préférence entre 2 et 7 et en particulier entre 3,5 et 7.

Lorsque le milieu approprié pour la teinture
15 est constitué par un mélange eau/solvant(s), les solvants sont utilisés dans des concentrations comprises entre 0,5 et 75% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 2 et 50% et plus particulièrement entre 2 et 20% en poids.

20 Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir tous autres adjuvants habituellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des adjuvants cosmétiquement acceptables, dans la mesure où ces compositions sont appliquées pour
25 teindre les cheveux humains vivants.

Dans ce dernier cas, les compositions peuvent contenir notamment des amides gras dans des proportions préférentielles de 0,05 à 10% en poids, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques,
30 amphotères ou leurs mélanges présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 50% en poids, des agents épaississants, des parfums, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de
35 conditionnement, des agents conservateurs, des agents

opacifiants, des agents de gonflement des fibres kératiniques.

5 Les épaississants sont choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, les hétérobiopolysaccharides, tels que la gomme de xanthane, les scléroglycanes, les dérivés de cellulose, tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, le sel de sodium de la carboxyméthylcellulose et les polymères d'acide
10 acrylique préférentiellement réticulés.

On peut également utiliser des agents épaississants minéraux, tels que la bentonite. Ces épaississants sont utilisés seuls ou en mélange et sont
15 présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition et avantageusement entre 0,5 et 3% en poids.

Les agents alcalinisants utilisables dans les compositions, peuvent être en particulier des amines, telles que les alcanolamines, des alkylamines, des
20 hydroxydes ou carbonates alcalins ou d'ammonium.

Les agents d'acidification utilisables dans ces compositions peuvent être choisis parmi l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide
25 phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide citrique.

Il est bien entendu possible d'utiliser tout autre agent alcalinisant ou acidifiant acceptable, notamment dans le cas de la teinture des cheveux en cosmétique.

30 Lorsque les compositions sont utilisées sous forme de mousse, elles peuvent être conditionnées sous pression et dans un dispositif aérosol en présence d'un agent propulseur et d'au moins un générateur de mousse.

Les agents générateurs de mousse peuvent être
35 des polymères moussants anioniques, cationiques, non

ioniques, amphotères ou leurs mélanges ou des agents tensio-actifs du type de ceux définis ci-dessus.

5 L'invention a également pour objet un agent de coloration des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines, à plusieurs composants, dont l'un des composants est constitué par la composition (A) définie ci-dessus et l'autre composant est constitué par l'une des compositions (B) également définie(s) ci-dessus. Les composants respectifs étant
10 choisis selon les différentes variantes exposées ci-dessus.

Un autre objet de l'invention est constitué par un dispositif à plusieurs compartiments encore appelé "kit de teinture" ou "nécessaire de teinture",
15 comportant tous les composants destinés à être appliqués pour une même teinture sur les fibres kératiniques, en applications successives avec ou sans prémélange, comme mentionné ci-dessus.

De tels dispositifs sont connus en eux-mêmes et peuvent comporter un premier compartiment contenant la composition (A), comprenant le dérivé d'amino indole de formule (I) dans un milieu approprié pour la teinture et dans un second compartiment, une composition (B) définie ci-dessus.

25 Lorsque le milieu contenant le dérivé d'amino indole de formule (I) est anhydre, on peut prévoir un troisième compartiment contenant un milieu aqueux approprié pour la teinture destiné à être mélangé avant l'emploi avec la composition de ce premier compartiment.

30 Les dispositifs à plusieurs compartiments utilisables conformément à l'invention, peuvent être équipés de moyens de mélange au moment de l'emploi et leur contenu peut être conditionné sous atmosphère inerte.

35 Le procédé et les compositions utilisés,

conformément à l'invention, peuvent être mis en oeuvre pour teindre les cheveux naturels ou déjà teints, permanentés ou non, défrisés ou non ou les cheveux fortement ou légèrement décolorés, éventuellement permanentés. Il est également possible de les utiliser pour la teinture de la fourrure ou de la laine.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE DE PREPARATION 1Préparation du 6-N- β -hydroxyéthylamino indole.5 Etape 1Préparation du 6-N-(β -chloroéthoxycarbonyl)amino indole.

On chauffe au reflux 0,05 mole (6,6 g) de
 10 6-amino indole, 5,5 g de carbonate de calcium dans
 30 ml de dioxane. On ajoute peu à peu 0,055 mole (7,9 g)
 de chloroformiate de β -chloréthyle. Le mélange
 réactionnel est dilué à la glace. Le produit attendu
 précipite. Il fond à 134°C.

15 L'analyse du produit recristallisé de
 l'éthanol donne les résultats suivants :

Analyse pour $C_{11}H_{11}N_2O_2Cl$

20	C	H	Cl	O	N
Calculé	55,36	4,65	14,85	13,41	11,74
Trouvé	55,40	4,68	14,72	13,27	11,67

Etape 2

25

Préparation du 6-N- β -hydroxyéthylamino indole.

On ajoute 0,28 mole (66,5 g) de 6-N-(β -chloro-
 éthoxycarbonyl)amino indole à 200 ml de soude 4N et 66,5
 30 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est chauffé
 1 heure au reflux. On précipite le produit attendu par
 ajout de glace. Il fond à 99°C.

L'analyse élémentaire du produit obtenu donne
 les résultats suivants :

Analyse pour $C_{10}H_{12}N_2O$

	C	H	N	O
Calculé	68,16	6,86	15,90	9,08
Trouvé	67,88	6,91	15,91	9,15

5

EXEMPLE DE PREPARATION 2

10 Préparation du chlorhydrate de 6-(β -hydroxyéthyl)amino
1-méthyl indole.

Etape 1 .

15 Préparation de la N-(6-indolyl)oxazolidine-1,3 one-2

A 120 ml d'une solution de méthylate de sodium à 30% dans le méthanol, on ajoute 60 ml de méthanol puis, sous agitation, 0,25 mole (60 g) de 6-(β -chlor-éthoxycarbonyl)amino indole (préparé selon la première
20 étape de l'exemple 1). La température atteint 50°C. L'agitation est maintenue 15 minutes après la fin de l'addition. Le précipité formé est essoré, lavé à l'alcool puis séché. Il fond à 199°C.

25 L'analyse du produit recristallisé de l'acide acétique donne les résultats suivants :

Analyse pour $C_{11}H_{10}N_2O_2$

	C	H	N	O
30 Calculé	65,34	4,98	13,85	15,82
Trouvé	65,42	5,02	13,75	15,86

Etape 2Préparation de la N-[6(1-méthyl)indolyl]oxazolidine-1,3
one-2

5

A une solution de 0,15 mole (30,5 g) de N-(6-indolyl)oxazolidine-1,3 one-2 dans 300 ml de diméthylformamide, on ajoute 100 ml d'une solution à 30% de méthylate de sodium dans le méthanol. Le mélange réactionnel est chauffé à 40°C. On ajoute goutte à goutte 28 ml d'iodure de méthyle. Le chauffage est maintenu 1 heure après la fin de l'addition. Après dilution du milieu réactionnel par de l'eau glacée, le produit attendu précipite. Après essorage, lavage à l'eau puis à l'éthanol, il fond à 160°C.

10
15

L'analyse du produit recristallisé de l'acide acétique donne les résultats suivants :

Analyse pour C₁₂H₁₂N₂O₂

20

	C	H	N	O
Calculé	66,65	5,59	12,95	14,80
Trouvé	66,55	5,62	12,76	15,08

Etape 3Préparation du chlorhydrate de 6-(β -hydroxyéthyl)amino
1-méthyl indole.

5

On chauffe 1 heure au reflux 0,02 mole (4,32 g) de N-[6-(1-méthyl)indolyl]oxazolidine-1,3 one-2 dans 17 ml de soude 4N additionnée de 2 ml d'éthanol. Le milieu réactionnel est dilué par de l'eau glacée, puis le produit obtenu est extrait par l'acétate d'éthyle.

10

L'huile obtenue après évaporation de l'acétate d'éthyle est ajoutée à 7 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 7M dans l'éthanol. Le produit attendu précipite.

15

L'analyse du produit obtenu après lavage et séchage, donne les résultats suivants :

Analyse pour $C_{11}H_{15}ClN_2O$

20

	C	H	Cl	N	O
Calculé	58,28	6,67	15,64	12,36	7,06
Trouvé	58,16	6,70	15,52	12,45	7,13

EXEMPLES 1 à 4

On prépare les compositions suivantes :

5	- Colorant indolique	xg
	- Iodure de potassium	yg
	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Gomme de guar vendue sous la dénomination de JAGUAR HP60 par	
10	la Société MEYHALL	1,0 g
	- Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG110 par la Société ROHM & HAAS	5,0 g MA
15	- Conservateur	0,6 g
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

Le pH est ajusté à la valeur indiquée dans le
tableau par ajout d'agent alcalinisant ou acidifiant
dénommé "agent de pH".

	EXEMPLE	COMPOSE	X	Y	AGENT de pH	pH
25	1	6-amino indole	1,0	0,9	Acide citrique	6,5
	2	7-amino indole	1,0	0,9	Triéthanolamine	6,5
	3	4-amino indole	0,6	0,4	Acide citrique	6,5
30	4	5-amino indole	0,5	0,45	Acide citrique	6,5

Les compositions 1 à 4 sont appliquées 15
minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. Après
rinçage intermédiaire, on applique pendant 5 minutes un

lait oxydant à pH 3 titrant 12,5 volumes en eau oxygénée. On rince à nouveau et on effectue un shampooing final. On sèche.

Les nuances obtenues sont les suivantes :

5		
	COMPOSITION	COULEURS
	1	châtain
	2	blond très clair légèrement cendré
10	3	blond très clair légèrement cendré
	4	blond clair nacré

15

EXEMPLES 5 et 6

On prépare les compositions suivantes :

	- Colorant indolique	1,0 g
20	- Iodure de potassium	0,5 g
	- Monobutyléther d'éthylèneglycol	z1 g
	- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SINNOPAL NP9 par la Société HENKEL	z2 g
25	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

EXEMPLE	COMPOSE	Z1	Z2	AGENT de pH	pH
5	Chlorhydrate de 2,3-diméthyl 5-amino 6-méthoxy indole	10,0	2,5	Triéthà- nolamine	5,5
10	6 2,3-diméthyl 5-méthoxy 6-amino indole	17,5	5,0	Acide lactique	7,0

15 Les compositions 5 et 6 sont appliquées dans les mêmes conditions que les compositions 1 à 4.

Les nuances obtenues sont les suivantes :

COMPOSITION	COULEURS
5	Blond naturel doré à tendance nacré
25	6 Blond clair nacré

EXEMPLE 7

- 6-amino indole 1,0 g
- Alcool éthylique 10,0 g
- 5 - Iodure de potassium 1,0 g
- Dérivé de gomme de guar vendu sous
la dénomination de JAGUAR HP 60
par la Société MEYHALL 1,0 g
- 10 - Alkyléther de glycoside vendu sous
la dénomination de TRITON CG 110
par la Société ROHM & HAAS 5,0 g MA
- Conservateurs qs
- pH spontané = 7,1
- Eau déminéralisée qsp 100,0 g

15

Cette composition est appliquée 15 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. Après rinçage, on applique pendant 5 minutes un lait oxydant à pH 3 titrant 12,5 volumes en eau oxygénée. On rince, on effectue un shampoing et on sèche. On obtient en final une coloration châtain foncé.

20

EXEMPLE 8COMPOSITION (A)

5	- 6-amino indole	0,5 g
	- Monobutyléther de l'éthylèneglycol	12,0 g
	- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SINNOPAL NP 9	
10	par la Société HENKEL	20,0 g
	- Acide citrique qs pH = 5,2	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

15 COMPOSITION (B)

	- Métaperiodate de sodium	3,5 g
	- Alcool éthylique	5,0 g
	- Acide citrique qs pH = 4,0	
20	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

On applique 20 minutes la composition (A) sur des cheveux gris à 90% de blancs. On rince, puis on applique 15 minutes la composition (B). On rince à nouveau. On obtient en final, après séchage, une coloration blond foncé cendré.

EXEMPLE 9COMPOSITION (A)

5	- 6-amino indole	1,5 g
	- Alcool éthylique	6,5 g
	- Propylèneglycol	2,0 g
	- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la	
10	dénomination de SINNOPAL NP 9 par la Société HENKEL	14,0 g
	- Acide citrique qs pH = 4,5	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

15

COMPOSITION (B)

	- Nitrite de sodium	2,0 g
	- Acide chlorhydrique qs pH = 3,8	
20	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

La composition (A) est appliquée 20 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. On rince, puis on applique pendant 5 minutes la composition (B). On rince et on sèche. Les cheveux sont alors teints dans une nuance blond doré cuivré intense.

25

EXEMPLE 10COMPOSITION (A)

- | | | |
|---|---|----------------|
| 5 | - Permanganate de potassium | 0,40 g |
| | - Acide chlorhydrique qs pH = 3,0 | |
| | - Eau déminéralisée | qsp 100,0 g |

10 COMPOSITION (B)

- | | | |
|----|--|----------------|
| | - 6-amino indole | 2,0 g |
| | - Monoéthyléther de l'éthylèneglycol | 12,0 g |
| | - Polyéthylèneglycol de PM = 280 | 15,0 g |
| 15 | - Acide citrique qs pH = 5,0 | |
| | - Eau déminéralisée | qsp 100,0 g |

20 Sur des cheveux gris à 90% de blancs, on applique pendant 15 minutes la composition (A). On rince, puis on applique la composition (B) pendant 20 minutes. On rince à nouveau et on sèche. La coloration finale obtenue est un châtain clair naturel.

EXEMPLE 11COMPOSITION (A)

5	- Sulfate de cuivre à 5 moles d'eau	1,0 g
	- Lauryléther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SACTIPON 8533 par la Société LEVER	5,0 g MA
10	- Hydroxyéthyl cellulose vendue sous la dénomination de CELLOSIZE WP 3H par la Société UNION CARBIDE	2,4 g MA
	- Conservateurs qs	
	- Monoéthanolamine qs pH = 9,5	
15	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

COMPOSITION (B)

	- 6-amino indole	2,2 g
20	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Lauryléther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SACTIPON 8533 par la Société LEVER	5,0 g MA
25	- Soude qs pH = 8,5	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

La composition (A) est appliquée 5 minutes sur
des cheveux gris à 90% de blancs. On rince et on
30 applique pendant 10 minutes la composition (B). On rince
à nouveau et on sèche. Les cheveux sont alors teints
dans une nuance blond foncé doré mat.

EXEMPLE 12COMPOSITION (A)

5	- Chlorure cerreux à 7 moles d'eau	1,0 g
	- Dérivé de gomme de guar vendu sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	0,42 g
	- Conservateurs qs	
10	- Acide citrique qs pH = 4,5	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

COMPOSITION (B)

15	- 6-amino indole	1,5 g
	- Monobutyléther de l'éthylèneglycol	10,0 g
	- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la	
20	dénomination de SINNOPAL NP9 par la Société HENKEL	15,0 g
	- Acide citrique qs pH = 6,0	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

25 Sur des cheveux gris à 90% de blancs, on applique pendant 10 minutes la composition (A). On rince, puis on applique pendant 10 minutes la composition (B). Après un nouveau rinçage et un séchage, les cheveux sont colorés dans une nuance blond très

30 clair doré mat.

EXEMPLE 13COMPOSITION (A)

5	- Sulfate de cuivre à 5 moles d'eau	1,0 g
	- Lauryléther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SACTIPON 8533 par la Société LEVER	5,0 g MA
10	- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination de CELLOSIZE WP 3H par la Société UNION CARBIDE	2,4 g MA
	- Conservateurs qs	
	- Monoéthanolamine qs pH = 9,5	
15	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

COMPOSITION (B)

20	- 5-amino indole	0,5 g
	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Lauryléther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SACTIPON 8533 par la Société LEVER	5,0 g MA
25	- Soude qs pH = 8,5	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

Des cheveux gris à 90% de blancs sont traités
30 5 minutes avec la composition (A). On rince, puis on
applique 10 minutes la composition (B). On rince à
nouveau et on sèche. Les cheveux sont alors teints dans
une nuance blond doré mat.

EXAMPLE 14

COMPOSITION (A)

- | | | | | |
|---|-----------------------------|----|--------|---------|
| 5 | - Permanganate de potassium | | | 0,4 g |
| | - Acide chlorhydrique | qs | pH = 3 | |
| | - Eau déminéralisée | | qsp | 100,0 g |

10 COMPOSITION (B)

- | | | |
|----|---------------------------------------|---------|
| | - 4-amino indole | 0,5 g |
| | - Monobutyléther de l'éthylèneglycol | 12,0 g |
| | - Nonylphénol à 9 moles d'oxyde | |
| 15 | d'éthylène vendu sous la dénomination | |
| | de SINNOPAL NP9 par la Société HENKEL | 20,0 g |
| | - Acide citrique qs pH = 5 | |
| | - Eau déminéralisée qsp | 100,0 g |

20

On applique sur des cheveux gris à 90% de blancs, pendant 15 minutes, la composition (A). On rince, puis on applique la composition (B) pendant 20 minutes. On rince et on sèche. Les cheveux sont alors colorés dans une nuance blond foncé cendré.

EXEMPLE 15COMPOSITION (A)

5	- Dibromhydrate de 2,3-diméthyl 5-amino 6-hydroxyindole	1,0 g
	- Monobutyléther de l'éthylèneglycol	12,0 g
	- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la	
10	dénomination de SINNOPAL NP9 par la Société HENKEL	20,0 g
	- Triéthanolamine qs pH = 3,7	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

15

COMPOSITION (B)

	- Métaperiodate de sodium	3,5 g
	- Alcool éthylique	5,0 g
20	- Acide citrique qs pH = 4	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

25 La composition (A) est appliquée 20 minutes
sur des cheveux gris à 90% de blancs. Après rinçage, on
applique 15 minutes la composition (B). On rince à
nouveau et on sèche. On obtient en final un blond doré.

EXEMPLE 16

	- 6-N- β -hydroxyéthylamino indole	1,0 g
	- Iodure de potassium	1,0 g
5	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Dérivé de gomme de guar vendu sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
10	- Alkyléther de glycoside vendu sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société ROHM & HAAS	5,0 g MA
	- Conservateurs qs	
	- pH spontané = 7,2	
15	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

Cette composition est appliquée 15 minutes sur
 des cheveux gris à 90% de blancs. On rince, puis on
 applique 5 minutes un lait oxydant à pH 3 titrant 12,5
 20 volumes en eau oxygénée. Les cheveux en final sont
 teints dans une nuance blond foncé avec un reflet cendré
 très mat.

EXEMPLE 17COMPOSITION (A)

5	- 4-amino indole	0,6 g
	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Dérivé de gomme de guar vendu sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
10	- Alkyléther de glycoside vendu sous la dénomination de TRITON CG- 110 par la Société ROHM & HAAS	5,0 g MA
	- Conservateurs	qs
15	- pH spontané = 6,9	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

COMPOSITION (B)

20	- Métaperiodate de sodium	5,0 g
	- Acide chlorhydrique	qs pH = 3
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

25

On applique la composition (A) 15 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. On rince, puis on applique la composition (B) pendant 15 minutes. On rince à nouveau puis on sèche. On obtient des cheveux colorés dans une nuance blond foncé cendré mat.

30

EXEMPLE 18COMPOSITION (A)

5	- 5-amino indole	0,5 g
	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Dérivé de gomme de guar vendu sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
10	- Alkyléther de glycoside vendu sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société ROHM & HAAS	5,0 g MA
	- Conservateurs qs	
	- pH spontané = 7,5	
15	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

COMPOSITION (B)

20	- Méta-periodate de sodium	5,0 g
	- Acide chlorhydrique qs pH = 3	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

25 La composition (A) est appliquée 15 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. Les cheveux sont alors rincés, puis on applique 15 minutes la composition (B). On rince à nouveau puis on sèche. En final, les cheveux sont teints dans une nuance blond doré beige.

EXEMPLE 19COMPOSITION (A)

5	- 6-N- β -hydroxyéthylamino indole	1,0 g
	- Monoéthyléter de l'éthylèneglycol	10,0 g
	- Lauryléther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de	
10	SACTIPON 8533 par la Société LEVER	5,0 g MA
	- Acide citrique qs pH = 7	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

15 COMPOSITION (B)

	- Métaperiodate de sodium	3,5 g
	- Alcool éthylique	5,0 g
	- Acide citrique qs pH = 4	
20	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

La composition (A) est appliquée 20 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. Après rinçage, on applique 15 minutes la composition (B). On rince alors à nouveau et on sèche. Les cheveux sont colorés en final dans une nuance blond foncé cendré.

EXEMPLE 20COMPOSITION (A)

5	- 7-amino indole	1,0 g
	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Dérivé de gomme de guar vendu sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
10	- Alkyléther de glycoside vendu sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société ROHM & HAAS	5,0 g MA
	- Conservateurs qs	
	- pH spontané = 6,7	
15	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

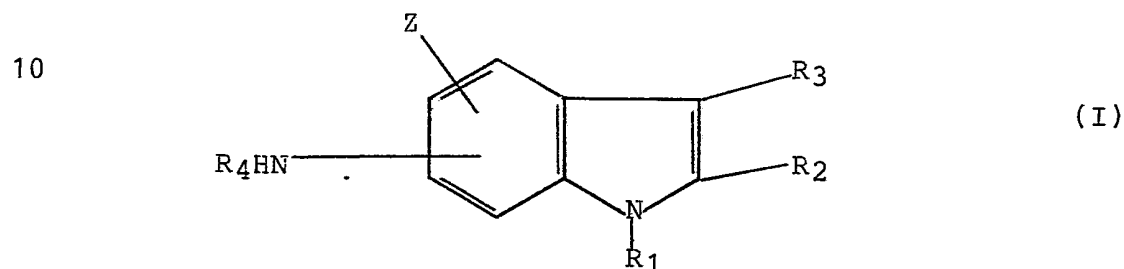
COMPOSITION (B)

20	- Méta-periodate de sodium	5,0 g
	- Acide chlorhydrique qs pH = 3	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

25 On applique 15 minutes la composition (A) sur des cheveux gris à 90% de blancs. On rince, puis on applique la composition (B) pendant 15 minutes. Après rinçage et séchage, on obtient des cheveux colorés dans une nuance blond foncé.

REVENDICATIONS

1. Procédé de teinture des fibres
 kératiniques, en particulier des fibres kératiniques
 humaines, telles que les cheveux, caractérisé par le
 fait que l'on applique sur ces fibres une composition
 (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture,
 au moins un amino indole, répondant à la formule :



15 dans laquelle :

R₁ et R₃, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

20 R₂ désigne hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, COOR', R' étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

R₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, hydroxyalkyle en C₁-C₄,
 25 polyhydroxyalkyle en C₂-C₄;

Z représente un atome d'hydrogène ou un groupement OR;

R étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄; et ses sels,

30 la couleur étant révélée à l'aide d'un système oxydant constitué par :

(i) des ions iodure et du peroxyde d'hydrogène, la composition (A) contenant dans ce cas en plus, soit (a) des ions iodure, soit (b) du peroxyde
 35 d'hydrogène et l'application de la composition (A) étant

précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient, dans un milieu approprié pour la teinture, soit :

5 (a) du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12 et de préférence entre 2 et 7, lorsque la composition (A) contient des ions iodure, soit

10 (b) des ions iodure à un pH compris entre 3 et 11, lorsque la composition (A) contient du peroxyde d'hydrogène;

(ii) des nitrites, l'application de la composition (A) étant suivie par l'application d'une composition aqueuse (B) présentant un pH acide, la composition (A) ou la composition (B) contenant au moins un nitrite;

15 (iii) des oxydants choisis parmi l'acide periodique et ses sels hydrosolubles, l'hypochlorite de sodium, le ferricyanure de potassium, l'oxyde d'argent, le réactif de Fenton, l'oxyde de plomb (IV), le sulfate de césium, le persulfate d'ammonium, ces oxydants étant
20 présents dans la composition (A) ou appliqués simultanément ou séquentiellement de façon séparée, au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture;

25 (iv) des anions d'un métal choisi parmi les permanganates ou les bichromates, ces oxydants étant appliqués au moyen d'une composition (B) aqueuse à un pH de 2 à 10, avant l'application de la composition (A);

30 (v) des sels métalliques des groupes III à VIII du tableau périodique, ces sels métalliques étant appliqués dans une étape séparée au moyen d'une composition (B) contenant ces sels dans un milieu approprié pour la teinture;

35 (vi) des sels de terres rares, ces sels de terres rares étant appliqués au moyen d'une composition

(B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, la composition (B) étant appliquée préalablement ou postérieurement à l'application de la composition (A).

5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les dérivés d'amino indole de formule (I) sont choisis parmi le 4-amino indole, le 5-amino indole, le 6-amino indole, le 7-amino indole, le 5-amino 6-méthoxy 2,3-diméthyl indole, le 6-amino 10 5-méthoxy 2,3-diméthyl indole, le 5-amino 6-hydroxy 2,3-diméthyl indole, le 5-hydroxy 6-amino 2,3-diméthyl indole, le 6- β -hydroxyéthylamino indole, le 6-N- β -hydroxyéthylamino 1-méthyl indole, le 6-méthylamino indole, le (5 ou 6)-amino N-méthyl indole, 15 le 2-carboxy 6-amino indole, le 4-amino 2,3-diméthyl indole, le 6-amino 2,3-diméthyl indole, le 7-amino 2,3-diméthyl indole, le 6-amino 3-éthyl 2-méthyl indole, le 6-amino 3-méthyl indole, le 6-amino 2-méthyl indole, le 6-amino 2-éthoxycarbonyl indole, le 7-amino 3-éthyl 20 2-méthyl indole et leurs sels.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, le colorant de formule (I), en 25 association avec des ions iodure, l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient dans un milieu approprié pour la teinture, du peroxyde d'hydrogène.

30 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on applique une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture le colorant de formule (I) en association avec du peroxyde d'hydrogène à un pH de 2 à 7, 35 l'application de la composition (A) étant précédée ou

suivie par l'application d'une composition (B) qui contient, dans un milieu approprié pour la teinture, des ions iodure.

5 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé par le fait que les ions iodure sont choisis parmi les iodures de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé par le fait que les ions iodure sont présents dans des proportions comprises entre 0,007 et 4% en poids exprimé en ions I^- et de préférence entre 0,08 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition (A) ou (E).

15 7. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les nitrites sont choisis parmi les nitrites de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium, les dérivés organiques des nitrites et les vecteurs de nitrites, qui sont présents dans des proportions comprises entre 0,02 et 1 mole/litre.

20 8. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les oxydants choisis parmi l'acide periodique et ses sels hydrosolubles, l'hypochlorite de sodium, le ferricyanure de potassium, l'oxyde d'argent, le réactif de Fenton, l'oxyde de plomb
25 (IV), le sulfate de césium, le persulfate d'ammonium, sont présents dans des proportions comprises entre 0,004 et 0,07 mole, et en particulier entre 0,01 et 0,04 mole pour 100 g de composition.

30 9. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'anion de métal est constitué par le permanganate de potassium ou le bichromate de sodium utilisés à des molalités en anions supérieures à 10^{-3} mole/1000 g.

35 10. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les sels métalliques du

groupe III à VIII du tableau périodique sont choisis parmi les sels de manganèse, de cobalt, de fer, de cuivre et d'argent utilisés dans des proportions comprises entre 0,01 et 2% exprimées en ion métallique.

5 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'application des compositions (A) et (B) est suivie par la mise en contact, après rinçage, avec une solution de peroxyde d'hydrogène pour éclaircir la couleur obtenue.

10 12. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les sels de terres rares sont choisis parmi les sels de Cérium Ce^{3+} , Ce^{4+} , de Lanthane La^{3+} , d'Europium Eu^{2+} , Eu^{3+} , de Gadolinium Gd^{3+} , d'Ytterbium Yb^{2+} , Yb^{3+} , de Dysprosium Dy^{3+} .

15 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1,2,3,4,11, caractérisé par le fait qu'on utilise des solutions de peroxyde d'hydrogène de 1 à 40 volumes, de préférence 2 à 10 volumes.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que la composition (A) contient l'amino indole de formule (I) dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 0,03 et 2,5% en poids.

25 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que les compositions (A) et (B) se présentent sous forme de lotions plus ou moins épaissies, de crèmes, de mousses, de gels, éventuellement conditionnées en aérosols.

30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu aqueux, cosmétiquement acceptable lorsque les compositions sont destinées à la teinture des cheveux humains, ce milieu aqueux pouvant être constitué par de l'eau ou un mélange

35

eau/solvant(s).

5 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu solvant anhydre.

10 18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé par le fait que les solvants sont choisis parmi l'alcool éthylique, l'alcool propylique, l'alcool isopropylique, l'alcool tertibutylique, l'éthylène glycol, les éthers monométhylque, monoéthylque et monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du monoéthyléther de l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, le lactate de méthyle.

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que le pH de la composition (A) est compris entre 2 et 7 et de préférence entre 3,5 et 7.

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé par le fait que les compositions contiennent des amides gras, des agents tensio-actifs, des agents épaississants, des parfums, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des agents de traitement, des agents dispersants, des agents
25 de conditionnement, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents de gonflement des fibres kératiniques et tout autre agent habituellement utilisé dans des compositions tinctoriales.

30 21. Agent de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines à plusieurs composants, caractérisé par le fait que l'un des composants est constitué par la composition (A) définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20 et que l'autre des composants est constitué par l'une
35 quelconque des compositions (B) définie dans l'une

quelconque des revendications 1 à 20.

22. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kits" de teinture ou "nécessaire de teinture", caractérisé par le fait qu'il comprend un premier
5 compartiment contenant la composition (A) comportant le dérivé d'amino indole de formule (I) dans un milieu approprié pour la teinture, tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 20, et dans un second
10 compartiment une composition (B) également définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20.

23. Composition destinée à être utilisée dans les colorations des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un amino indole répondant à
15 la formule (I) définie dans la revendication 1, et au moins des ions iodure tels que définis dans la revendication 1 ou 5.

24. Composition destinée à être utilisée dans les colorations des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un amino indole répondant à
20 la formule (I) définie dans la revendication 1, et au moins un nitrite tel que défini dans la revendication 1 ou 7.

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE

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

FR 8913788
FA 432599

[illegible]