



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: A 61 K

7/13

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

641 953

②① Numéro de la demande: 6927/79

⑦③ Titulaire(s):
L'OREAL, Paris 8e (FR)

②② Date de dépôt: 26.07.1979

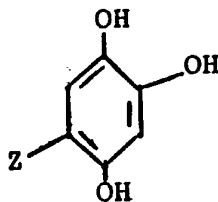
③⑩ Priorité(s): 27.07.1978 FR 78 22296

⑦② Inventeur(s):
Chantal Fourcadier, Paris (FR)
Jean-François Grollier, Paris (FR)

②④ Brevet délivré le: 30.03.1984

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 30.03.1984⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève**⑤④ Procédé de préparation d'une poudre lyophilisée pour la teinture des cheveux.**

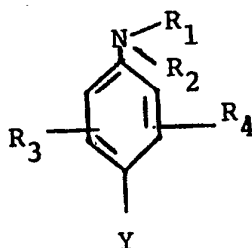
⑤⑦ La poudre contient un mélange de précurseurs de colorants obtenus par réaction d'au moins un polyhydroxybenzène de formule:



comprenant les stades suivants:

(1) on effectue la réaction précitée en milieu anaérobie dans un premier solvant choisi en vue de la conduite de la réaction et de la lyophilisation ultérieure;
 (2) on arrête par congélation la réaction réversible au stade souhaité;
 (3) on effectue la lyophilisation et la désorption du mélange réactionnel final avec élimination du premier solvant.

et d'un précurseur de formule:



REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une poudre lyophilisée pour la teinture des cheveux humains, contenant un mélange de précurseurs de colorants obtenus par réaction, en milieu anaérobie, a) d'au moins un polyhydroxybenzène, et b) d'au moins un précurseur de colorant par oxydation du type para, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend les stades suivants:

1) on effectue la réaction précitée en milieu anaérobie dans un solvant choisi en vue de la conduite de la réaction et de la lyophilisation ultérieure;

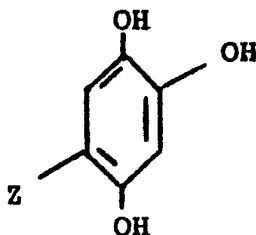
2) on arrête par congélation la réaction réversible au stade souhaité, et

3) on effectue la lyophilisation et la désorption du mélange réactionnel final avec élimination du solvant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on effectue le stade 1 à une température comprise entre 10°C et la température de reflux du solvant, de préférence entre 20 et 50°C, pendant un laps de temps de quelques heures à plusieurs semaines et à un pH de 3 à 11, de préférence 5 à 9.

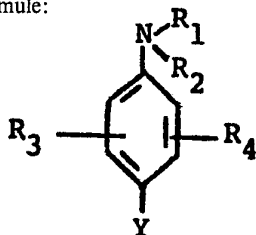
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'on utilise comme solvant le dioxanne, des alcanols, tels que l'alcool tertibutylique, l'alcool benzylique, le cyclohexanol, ou leurs mélanges ainsi que l'eau ou les mélanges aqueux des solvants précités.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on utilise un polyhydroxybenzène ayant la formule:



dans laquelle Z désigne un radical alcoxy ou alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un atome d'hydrogène.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on utilise un précurseur de colorant par oxydation du type para ayant la formule:



dans laquelle Y désigne:

soit un groupe OH lorsque R_1 , R_2 , R_3 désignent simultanément un atome d'hydrogène, R_4 pouvant désigner un atome d'hydrogène ou un radical alkyle;

soit un groupe NH_2 lorsque:

— R_1 et R_2 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle, hydroxyalkyle ou alcoxyalkyle, ou bien R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle et R_2 désigne un radical alcoxy, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, aminosulfonylalkyle dont l'atome d'azote est éventuellement substitué, pipéridinoalkyle ou morpholinoalkyle, ou un noyau phényle, ou bien

R_1 et R_2 forment, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle tel que pipéridino ou morpholino;

— R_3 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou le radical $-OR_5$, dans lequel R_5 représente un groupe hydroxyalkyle ou alcoxyalkyle, et

— R_4 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, ou un sel du précurseur de colorant par oxydation de type para précité tel

2

qu'un chlorhydrate, sulfate, acétate, citrate, ou tartrate, les radicaux alkyle ou la partie alkyle des radicaux précités contenant 1 à 4 atomes de carbone.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on utilise au moins un polyhydroxybenzène en une quantité de 0,01 à 15% et de préférence 0,5 à 5% en poids et au moins un précurseur de colorant par oxydation du type para en une quantité de 0,005 à 10% et de préférence 0,01 à 8% en poids par rapport au poids du mélange réactionnel.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'on utilise au moins un polyhydroxybenzène et au moins un précurseur de colorant par oxydation du type para selon un rapport molaire dans la gamme de 0,1 à 10 et de préférence de 0,5 à 2.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'on introduit dans le mélange réactionnel des colorants directs tels que des colorants nitrés de la série benzénique, des azoïques, des anthraquinoniques, des indoanilines, des indophénols, ou des indamines, et/ou d'autres ingrédients cosmétiques compatibles avec le mélange réactionnel.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'on ajoute, au début ou à la fin du stade 1, une charge minérale ou organique soluble dans le milieu réactionnel et peu hygroscopique, telle que des aminoacides ou des polypeptides; des hydrolysats de caséine; des hydrates de carbone comme le glucose, le lactose, le sorbitol, le maltose; des hydrates de cellulose; l'albumine; des gels de dextrane; le mono- et le distéarate de glycol; des polymères synthétiques comme les copolymères de polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle; le polystyrène, la polyvinylpyrrolidone, les hydroxyéthyl- ou -méthylcelluloses en une quantité de 2 à 20% en poids par rapport au poids du milieu réactionnel.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on ajoute, au début ou à la fin du stade 1 ou dans le lyophilisat, un agent réducteur tel que l'hydrosulfite, le bisulfite ou le sulfite de sodium, de potassium ou d'ammonium, l'acide ascorbique ainsi que ses esters et ses sels, l'acide formamidinesulfinique, l'acide thiomalique, la cystéine et ses sels, en une quantité de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids du milieu réactionnel.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le rapport molaire a/b dans la poudre est inférieur à 1 et qu'on introduit également des coupleurs tels que des métaphénylènediamines, des mono- et diphénols, des métaaminophénols, des naphthols, des dérivés hétérocycliques, des dérivés de la morpholine ou de la pyridine, ou des composés dicétoniques.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait qu'on stocke ou conditionne la poudre lyophilisée en atmosphère inerte.

13. Procédé de teinture des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'on dissout la poudre lyophilisée, préparée selon le procédé de l'une des revendications 1 à 12, dans un solvant cosmétique et qu'on applique la solution sur les cheveux en un laps de temps de 10 à 45 min à la température ambiante, on rince ensuite les cheveux et on les sèche.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'on applique la solution sur les cheveux en un laps de temps de 20 à 30 min et que, après avoir rincé les cheveux, on effectue un shampooing et on rince à nouveau les cheveux.

15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé par le fait qu'on utilise comme solvant cosmétique un alcool tel que l'alcool éthylique, butylique, isopropylique, benzylique ou phényl-éthylique, les glycols ou éthers de glycol tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le butylglycol, les mono-, di- ou triéthylèneglycols monoalcoyléthers, ou leurs mélanges dans l'eau.

16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé par le fait qu'on introduit le lyophilisat en une quantité de 2 à 20% et de préférence 8 à 15% en poids dans le solvant cosmétique et qu'on ajuste le pH de 3 à 11 et de préférence 6 à 10.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'on introduit dans la solution des colorants directs tels que des co-

lorants nitrés de la série benzénique, des azoïques, des anthraquinoniques, des indoanilines, des indophénols ou des indamines, des épaississants, des tensio-actifs, des polymères ou des parfums, des agents acidifiants ou alcalinisants.

18. Procédé selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé par le fait que, après une première application de la solution mais avec un rinçage éventuel, on applique sur la chevelure une solution oxydante pendant un laps de temps de 5 à 10 min, on rince les cheveux, on effectue éventuellement un shampoing, on les rince et on les sèche.

19. Procédé selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé par le fait qu'on utilise une poudre lyophilisée dans laquelle le rapport molaire a/b est inférieur à 1, on introduit dans la composition, avant l'application sur les cheveux, une solution oxydante ainsi que des coupleurs et éventuellement d'autres ingrédients cosmétiques, le pH de la solution étant réglé entre 3 et 11 et de préférence entre 6 et 10, on applique le mélange tinctorial sur les cheveux pendant 10 à 45 min, de préférence 20 à 30 min, on rince les cheveux, on effectue un shampoing, on les rince à nouveau et on les sèche.

La présente invention concerne la préparation de lyophilisats de mélanges de précurseurs de colorants, résultant de la réaction en milieu anaérobie d'au moins un polyhydroxybenzène et d'au moins un précurseur de colorant par oxydation du type para ou de leurs dérivés, la réaction étant arrêtée à un stade souhaité de la réaction réversible, ainsi que l'utilisation des lyophilisats précités dans un procédé de teinture pour cheveux humains; on entend par précurseur de colorant par oxydation du type para des composés du type diamines ou aminophénols dont les groupes fonctionnels sont situés en para l'un par rapport à l'autre.

Selon le brevet français N° 1222700, on connaît déjà la préparation de leucodérivés obtenus par la réaction en solution en milieu anaérobie du trihydroxy-1,2,4 benzène et d'une amine primaire, le leucodérivé obtenu étant ensuite isolé, puis utilisé dans une composition tinctoriale. L'oxydation du leucodérivé est obtenue au contact de l'air lors de l'application sur les cheveux, cette oxydation étant éventuellement accélérée par la présence d'un agent oxydant dans la composition tinctoriale. On obtient ainsi des nuances et des reflets présentant de l'intérêt pour la teinture des cheveux. Toutefois, pour éviter une certaine pauvreté de coloris, il est souvent nécessaire d'utiliser plusieurs des leucodérivés précités, de leur adjoindre d'autres colorants ou d'effectuer plusieurs applications successives.

L'utilisation, non pas du leucodérivé préalablement isolé, mais d'un mélange réactionnel de polyhydroxybenzènes et d'amines primaires et mêmes secondaires a également été envisagée. Dans ce cas cependant, on n'est jamais assuré d'atteindre soit le stade définitif de l'équilibre de la réaction réversible, soit un stade intermédiaire bien déterminé, et le mélange réactionnel final contient seulement deux précurseurs de colorants oxydables à l'air présentant de l'intérêt, à savoir, d'une part, le polyhydroxybenzène et, d'autre part, le leucodérivé apportant surtout par oxydation le reflet de la coloration. L'indétermination est encore accrue lors du stockage de la solution réactionnelle mise sous emballage et qui peut durer plusieurs mois, de sorte que, lors de l'application sur des cheveux humains, les résultats obtenus peuvent comporter des variations notables de la nuance.

Dans de tels systèmes connus, les solvants servant de support du milieu réactionnel constituent aussi le support de la composition tinctoriale, et il est difficile de trouver un même solvant qui soit compatible à la fois avec l'évolution souhaitée de la réaction réversible et avec une montée satisfaisante des colorants sur les fibres kératiniques au moment de l'application.

En effet, les précurseurs de colorants tels que les polyhydroxybenzènes et les précurseurs de colorants par oxydation du type para

ont généralement une bonne solubilité, notamment dans l'eau, tandis que les produits de leur réaction, c'est-à-dire les leucodérivés et produits d'oxydation des leucodérivés, ont une meilleure solubilité dans les solvants organiques. Il en résulte qu'il est nécessaire de trouver un compromis et de choisir un solvant ou un mélange de solvants ainsi que des taux de concentration de ces solvants répondant aux exigences, d'une part, du déplacement souhaité de l'équilibre de la réaction réversible et, d'autre part, de l'obtention d'une teinture satisfaisante dans les conditions d'une application capillaire. Cela explique que de telles compositions de teinture ont souvent une faible puissance tinctoriale, étant donné les faibles concentrations en réactifs et en leucodérivés, qui sont obligatoires si l'on veut éviter toute précipitation indésirable des principes colorants; c'est le cas en particulier pour les compositions décrites dans la DOS N° 2532036.

On a aussi constaté la pauvreté des coloris obtenus par de tels mélanges réactionnels lorsqu'ils atteignent un stade voisin du stade d'équilibre final de la réaction réversible, ce qui est le plus souvent le cas, étant donné que les compositions tinctoriales mises sous emballage sont stockées pendant un laps de temps pouvant atteindre plusieurs mois.

La titulaire a découvert qu'on pouvait remédier aux inconvénients présentés par la préparation de mélanges de précurseurs de colorants résultant de la réaction en milieu anaérobie d'au moins un polyhydroxybenzène et d'au moins un précurseur de colorant par oxydation du type para, en arrêtant la réaction à un stade souhaité et bien contrôlé de la réaction réversible, à l'aide d'un procédé de lyophilisation. En effet, la lyophilisation comporte un traitement préalable de congélation qui permet d'arrêter la réaction réversible au stade souhaité, ce qui supprime toute incertitude concernant les proportions des réactifs en présence et du produit de réaction à ce moment de l'opération.

En outre, ce procédé — qui comporte l'élimination du solvant — permet, lors de la réaction, d'utiliser un solvant favorable au déplacement de l'équilibre de façon souhaitée, sans que ce solvant soit nécessairement compatible avec les exigences de la teinture des cheveux humains vivants et de la montée du colorant sur les fibres kératiniques. On peut donc choisir pour le mélange réactionnel un solvant répondant uniquement aux meilleures conditions requises pour l'évolution de la réaction réversible, et le traitement ultérieur de lyophilisation. Ainsi, le solvant peut, par exemple, être choisi de façon que la réaction s'effectue en phase liquide homogène, c'est-à-dire en l'absence de tout précipité, et cela même à une température élevée et pendant un laps de temps prolongé sans tenir compte d'aucune considération d'ordre cosmétique aussi bien en ce qui concerne le solvant lui-même que ses conditions d'utilisation.

Le lyophilisat peut ensuite être dissous dans un autre solvant qui est alors un solvant cosmétique choisi uniquement pour ses propriétés tinctoriales.

Enfin, le blocage de la réaction à un stade intermédiaire permet d'augmenter le potentiel de nuances du mélange de précurseurs de colorants qui, sous cette forme lyophilisée, peut contenir en des gammes de proportions particulièrement intéressantes, d'une part, des réactifs initiaux et, d'autre part, des leucodérivés formés.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'une poudre lyophilisée pour la teinture des cheveux humains, contenant des poudres à base de précurseurs de colorants, obtenues par lyophilisation de mélanges réactionnels en milieu anaérobie a) de polyhydroxybenzène, et b) de précurseurs de colorants par oxydation du type para, ainsi qu'un procédé de teinture utilisant cette poudre.

Les poudres lyophilisées préparées selon le procédé précité peuvent être mélangées à d'autres lyophilisats ainsi qu'à des colorants directs ou d'autres ingrédients cosmétiques à l'état pulvérulent.

Le procédé selon l'invention de préparation d'une poudre lyophilisée pour la teinture des cheveux humains, contenant un mélange de précurseurs de colorants obtenu par réaction en milieu anaérobie d'au moins a) un polyhydroxybenzène, et d'au moins b) un précur-

seur de colorant par oxydation du type para, comporte les stades suivants:

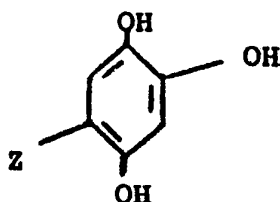
1) on effectue la réaction précitée en milieu anaérobie dans un solvant choisi en vue de la conduite de la réaction et de la lyophilisation postérieure;

2) on arrête par congélation la réaction réversible au stade souhaité, et

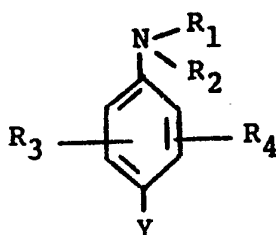
3) on effectue la lyophilisation et la désorption du mélange réactionnel final avec élimination du premier solvant.

Pour la teinture des cheveux, on dissout au moment de l'emploi le lyophilisat obtenu en 3 dans un deuxième solvant qui est un solvant cosmétique approprié à la teinture des cheveux et qui peut être différent du premier solvant.

Dans un mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, on fait réagir à un pH de 3 à 11 et de préférence de 5 à 9, éventuellement en présence d'ingrédients cosmétiques compatibles, en milieu anaérobie: a) au moins un polyhydroxybenzène ayant la formule:



dans laquelle Z désigne un radical alcoxy, alkyle ou un atome d'hydrogène, et b) au moins un précurseur de colorant par oxydation du type para ayant notamment la formule:



dans laquelle:

Y désigne:

soit un groupe OH lorsque R₁, R₂, R₃ désignent simultanément un atome d'hydrogène, R₄ pouvant désigner un atome d'hydrogène ou un radical alkyle;

soit un groupe NH₂ lorsque:

— R₁ et R₂, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, hydroxyalkyle ou alcoxyalkyle, ou bien R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle et R₂ désigne un radical alcoxy, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, aminosulfonylalkyle dont l'atome d'azote est éventuellement substitué, pipéridinoalkyle ou morpholinoalkyle, ou un noyau phényle, ou bien

R₁ et R₂ forment, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle tel que pipéridino ou morpholino;

— R₃ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou le radical —OR₅, dans lequel R₅ représente un groupe hydroxyalkyle ou alcoxyalkyle, et

— R₄ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

On peut également utiliser un sel du précurseur de colorant par oxydation du type para précité tel qu'un chlorhydrate, sulfate, acétate, citrate ou tartrate; les radicaux alkyle ou la partie alkyle des radicaux dans les définitions précitées des formules I et II contiennent de préférence 1 à 4 atomes de carbone.

On utilise comme support du milieu réactionnel des solvants très variés selon le stade d'équilibre de la réaction réversible que l'on désire obtenir et selon la solubilité des réactifs initiaux ainsi que des produits de la réaction. On peut notamment opérer en phase liquide homogène ou encore en phase hétérogène, en présence d'un solvant des seuls réactifs initiaux, ce qui déplace l'équilibre dans le sens de l'obtention du leucodérivé insoluble dans ce solvant. Comme solvant

utilisé dans le stade 1, on peut mentionner les suivants: dioxanne, alcool tertio-butyle, alcool benzylique, cyclohexanol, ou leurs mélanges et des solvants ne donnant pas d'eutectiques avec l'eau.

On obtient ainsi un mélange réactionnel contenant au moins un polyhydroxybenzène, un précurseur de colorant par oxydation du type para et un leucodérivé en des proportions dépendant de la durée de la réaction qui varie de quelques heures à plusieurs semaines et de la température de réaction qui varie de 10°C à la température de reflux du solvant; cependant, on utilise de préférence une température de 20 à 50°C.

Parmi les composés de formule I, on peut citer par exemple les suivants: trihydroxy-1,2,4 benzène, trihydroxy-2,4,5 toluène; méthoxy-5 trihydroxy-1,2,4 benzène.

On peut mentionner, comme précurseur de colorant par oxydation du type para de formule II utilisable dans l'invention, par exemple: la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)paraphénylènediamine; le paraaminophénol; la paraphénylènediamine; la paratolylènediamine; la diméthyl-2,6-paraphénylènediamine; le (diamino-2,5) phénoxyéthanol; le (diamino-2,5) phényl β-méthoxyéthyléther; la paraaminodiphénylamine; la N-(β-méthoxyéthyl)paraphénylènediamine; la N-(β-hydroxyéthyl)paraphénylènediamine; la N-(β-diéthylaminosulfonyléthyl)paraphénylènediamine; la N,N-diméthylparaphénylènediamine; la (N-éthyl, N-carbamylméthyl)paraphénylènediamine; la (N-éthyl, N-mésylaminoéthyl)paraphénylènediamine; la (N-éthyl, N-β-pipéridinoéthyl)paraphénylènediamine; la méthyl-3 (N-éthyl, N-carbamylméthyl)paraphénylènediamine; la méthyl-3 (N-éthyl, N-β-mésylaminoéthyl)paraphénylènediamine; la N-(paraaminophényl)morpholine, la N-(paraaminophényl)pipéridine, la N-méthylparaphénylènediamine ainsi que leurs sels correspondants.

Afin de permettre une meilleure protection des réactifs et des produits au cours de la lyophilisation et du stockage du lyophilisat final, on peut incorporer dans le mélange réactionnel, au début ou à la fin de la réaction de condensation et, éventuellement, dans le lyophilisat final, des agents réducteurs à des concentrations comprises entre 0,01 et 5% en poids.

Parmi ceux-ci, on peut citer notamment: l'hydrosulfite, ainsi que le bisulfite ou le sulfite de sodium, de potassium ou d'ammonium, l'acide ascorbique, ses esters et ses sels, l'acide formamidesulfonique, l'acide thiomalique, la cystéine et ses sels.

A la fin de la réaction et avant la lyophilisation, on peut aussi abaisser le pH du mélange réactionnel jusqu'à un pH de 2 à 3, à l'aide d'un acide à l'état solide (citrique, maléique, tartrique).

Selon une variante avantageuse, afin d'obtenir un lyophilisat ayant une meilleure texture et une solubilité accrue au moment de l'emploi dans le support de teinture, on ajoute dans le milieu réactionnel, au début ou à la fin de la réaction, une charge de nature minérale ou organique et chimiquement inactive vis-à-vis des constituants du mélange en une quantité jusqu'à 20% en poids.

On utilise de préférence une charge soluble dans le milieu réactionnel et peu hygroscopique, comme par exemple:

- les aminoacides ou les polypeptides;
- les hydrolysats de caséine;
- les hydrates de carbone: glucose, lactose, sorbitol, maltose;
- les hydrates de cellulose;
- l'albumine;
- les gels de dextrane;
- le mono- et le distéarate de glycol;
- les polymères synthétiques: PVP/VA (copolymère de polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle), le polystyrène ou la polyvinylpyrrolidone;
- les hydroxyéthyl- ou -méthylcelluloses.

Le mélange réactionnel peut contenir des agents alcalinisants tels que la soude, la monoéthanolamine, la triéthanolamine, les carbonates ou phosphates acides ou neutres de métaux alcalins ou d'alcalino-terreux; les métalesilicates ou des agents acidifiants tels que l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique.

On peut introduire les ingrédients cosmétiques précités soit au début de la réaction, soit à un moment quelconque ou encore juste avant d'effectuer la congélation ou la lyophilisation. Si une séparation de phase se produit au cours de la réaction, on ajoute avant la congélation l'un des solvants précités ou leurs mélanges en une quantité suffisante pour obtenir la dissolution de la phase séparée.

La réaction s'effectue dans un milieu anaérobie obtenu par exemple par balayage ou par barbotage d'azote, d'argon ou d'un autre gaz inerte, avec ou sans agitation.

On utilise les polyhydroxybenzènes en une quantité de 0,01 à 15% et de préférence 0,5 à 5% en poids du mélange réactionnel total, et les précurseurs de colorants par oxydation du type para en une quantité de 0,005 à 10% et de préférence 0,01 à 8% en poids du mélange réactionnel total.

Le rapport molaire polyhydroxybenzène/précurseur de colorant d'oxydation du type para, c'est-à-dire le rapport a/b peut varier en de larges limites dans le mélange réactionnel initial. Le rapport est généralement compris entre 0,1 et 10 et de préférence entre 0,5 et 2. Pour des conditions de température et de durée données et selon le moment où la réaction est arrêtée par congélation, le rapport final a/b peut également varier dans de larges limites, le rapport final n'étant pas obligatoirement identique au rapport initial.

Lorsque le rapport molaire initial a/b est supérieur à 1, le mélange lyophilisé comporte un excès de polyhydroxybenzène a, ce qui augmente la puissance du fond de la teinture.

Lorsque le rapport a/b est inférieur à 1, le lyophilisat comporte un excès de précurseur b et, dans ce cas, on peut introduire un ou plusieurs coupleurs en des quantités appropriées au moment de la préparation ou de l'application des compositions, celles-ci étant alors appliquées en présence d'un oxydant ajouté juste au moment de l'emploi.

Il en résulte que, du fait de l'arrêt de la réaction à un stade choisi de la réaction réversible et du fait du choix du rapport a/b initial, les compositions de l'invention permettent d'obtenir une plus grande variété de fond et de nuance de la coloration qu'avec les compositions connues jusqu'ici.

On arrête la réaction au stade souhaité, par une congélation rapide à une température égale ou inférieure à -30°C , de préférence de -40 à -70°C , et on lyophilise le mélange réactionnel ainsi obtenu dans les conditions habituelles comprenant une sublimation ou une désorption. On utilise par exemple un appareil Usifroid SMJ (procédé Rieutord) avec condenseur à l'intérieur de la cuve. La sublimation est obtenue à une température inférieure à -30°C et de préférence inférieure à -35°C sous une pression égale ou inférieure à 0,1 mm de Hg.

On effectue la lyophilisation sur le produit étalé en couche mince, et la désorption à une température de 15 à 60°C sous une pression de l'ordre de 0,01 mm de Hg.

Dans ces conditions, la durée totale de la lyophilisation varie entre 20 et 48 h. On obtient ainsi le produit lyophilisé sous la forme d'une poudre présentant une aire spécifique très élevée, ce qui facilite sa mise en solution au moment de l'emploi.

Le lyophilisat obtenu contient soit uniquement les réactifs initiaux résiduels et leurs produits de réaction, soit les réactifs initiaux en présence des ingrédients cosmétiques tels que définis ci-dessus et qui sont également lyophilisés. Ce lyophilisat pulvérulent est ensuite stocké en milieu anaérobie, ou bien immédiatement conditionné, toujours sous une atmosphère inerte et dans un emballage étanche.

On peut préparer également des poudres composites contenant, d'une part, le lyophilisat précité et, d'autre part, des ingrédients cosmétiques pulvérents, non oxydables et compatibles avec le lyophilisat précité. Ces ingrédients cosmétiques peuvent être semblables aux ingrédients cosmétiques déjà introduits éventuellement avant la lyophilisation. Parmi ces ingrédients, on peut citer notamment des colorants directs tels que des colorants nitrés de la série benzénique, des azoïques, des anthraquinoniques, des indoanilines, des indo-

phénols ou des indamines, des épaississants, des tensio-actifs, des polymères, des parfums, des agents alcalinisants ou acidifiants.

Parmi les agents alcalinisants, on peut citer: l'ammoniaque, les alkylamines, les alcanolamines comme la mono-, la di- ou la tri-éthanolamine, les alkylalcanolamines, comme l'aminométhylpropanol ou l'aminométhylpropanediol, l'hydroxyde de sodium ou de potassium, les carbonates d'ammonium, de sodium ou de potassium, ces composés pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer: les acides chlorhydrique, acétique, citrique, tartrique, maléique, phosphorique, etc., ou leurs mélanges.

Un premier mode de mise en œuvre du procédé de teinture selon l'invention comporte l'application d'une composition auto-oxydante directement utilisable. On prépare d'abord une solution A contenant un solvant ou un mélange de solvants tels que les alcools éthylique, butylique, isopropylique, benzylque et phényléthylique; les glycols ou éthers de glycol tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le butylglycol, les mono-, di- et triéthylèneglycolmonoalcoyléthers comme par exemple l'éthylèneglycolmonométhyléther, l'éthylèneglycolmonoéthyléther, le diéthylèneglycolmonoéthyléther, ainsi que leurs mélanges dans l'eau en présence éventuellement d'autres ingrédients de la composition et l'on ajuste le pH dans la gamme de 3 à 11 et de préférence de 6 à 10. La concentration des solvants précités varie entre 0 et 50% et de préférence entre 2 et 25% en poids. On introduit ensuite dans la solution A le lyophilisat ou la poudre composite en une quantité de 2 à 20% et de préférence 8 à 15% en poids et en des quantités telles qu'ils restent solubles dans le mélange. On peut également introduire ici des ingrédients cosmétiques les plus variés entrant dans la composition, y compris des colorants directs tels que ceux cités précédemment.

On applique alors la composition cosmétique ainsi préparée sur des cheveux pendant 10 à 45 min et de préférence 20 à 30 min à la température ambiante ou sous une source artificielle de chaleur. On rince ensuite les cheveux, on effectue éventuellement un shampoing, on les rince à nouveau et on les sèche.

Un deuxième mode de mise en œuvre comporte l'application d'une composition analogue à la composition précitée, mais dans laquelle l'opération de teinture est complétée par l'application d'une solution oxydante qui joue le rôle d'un révélateur, celle-ci étant appliquée éventuellement après rinçage de la composition tinctoriale. On prépare une composition cosmétique semblable à la précédente et, après l'avoir appliquée sur les cheveux dans des conditions semblables aux conditions précitées, on rince éventuellement la chevelure et on applique une solution oxydante B jouant le rôle d'un révélateur. Une telle solution contient notamment, en solution aqueuse, de l'eau oxygénée, des persels, du ferricyanure de potassium ou du peroxyde d'urée et éventuellement des alcools gras et/ou des alcools gras oxyéthylénés.

Après une application de 5 à 10 min de la solution oxydante, on rince la chevelure, on effectue éventuellement un shampoing, on la rince à nouveau et on la sèche.

Un troisième mode de mise en œuvre comporte l'application d'une composition comprenant un lyophilisat d'une poudre composite contenant un excès de précurseur de colorant par oxydation du type para à laquelle sont ajoutées, avant l'application sur les cheveux, des quantités appropriées d'un oxydant et d'un ou plusieurs coupleurs. A cet effet, on dissout le lyophilisat ou la poudre composite dans une solution telle que la solution A précitée, on mélange le tout avec une solution oxydante B et avec des coupleurs choisis dans les classes suivantes: métaphénylènediamines, mono- et diphéols, métaaminophénols, naphthols, dérivés hétérocycliques, dérivés de la morpholine ou de la pyridine et composés dicétoniques, ou encore avec d'autres ingrédients cosmétiques comme indiqué dans le premier mode de mise en œuvre, le pH étant réglé dans la gamme de 3 à 11 et de préférence de 6 à 10. On applique la composition ainsi obtenue sur les cheveux pendant un laps de temps de 15 à 45 min et de préférence 20 à 30 min. On rince les cheveux, on effectue le shampoing, on les rince à nouveau et on les sèche.

Les exemples suivants, dans lesquels les pourcentages s'entendent sauf mention contraire en poids et les températures en degrés centigrades, permettront de mieux comprendre l'objet de l'invention.

Exemple 1:

On prépare le mélange suivant:

dichlorhydrate de N-(β -méthoxyéthyl)paraphénylène-diamine	3,82 g
trihydroxy-1,2,4 benzène	2 g
sulfite de sodium	1 g
complexe de polypeptides et d'acides aminés dérivés de protéines vendu sous le nom de Polypeptide LSN par la société Stepan	5 g
dioxanne	50 g
carbonate neutre de sodium q.s.p.	pH 8
eau q.s.p.	100 g

Après un stockage anaérobie d'un mois à 35°, l'équilibre est pratiquement atteint et bloqué par refroidissement brutal du mélange à -70° et une lyophilisation comprenant une sublimation à -35° sous une pression de 0,01 mm de Hg, l'opération totale ayant une durée de 36 h. Le lyophilisat pulvérulent ainsi obtenu est ensuite conservé dans un flacon hermétiquement fermé sous atmosphère d'azote.

Au moment de l'emploi, on introduit 6 g de lyophilisat dans 40 g d'une solution aqueuse A contenant 15% d'éthylglycol qu'on applique sur des cheveux préalablement décolorés.

Après un laps de temps de 30 min, on rince le tout, on effectue un shampoing et on rince la chevelure qui est colorée en châtain foncé.

On obtient des résultats analogues en remplaçant le Polypeptide LSN par des acides aminés, des hydrolysats de caséine, de l'albumine ou leurs mélanges.

Exemple 2:

On prépare le mélange suivant:

monosulfate de N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)paraphénylène-diamine	2,94 g
trihydroxy-1,2,4 benzène	1,26 g
sulfite de sodium	0,1 g
glycine	5 g
dioxanne	25 g
soude q.s.p.	pH 8
eau q.s.p.	100 g

Ce mélange est stocké à l'abri de l'air pendant 3 semaines à 45°.

La solution homogène ainsi obtenue est ensuite congelée à une température entre -70 et -40°, puis lyophilisée.

On obtient alors une poudre gris-bleu qui est stockée en flacons bruns sous une atmosphère d'argon.

Au moment de l'emploi, on dissout 5 g de cette poudre dans 45 g du mélange ci-après:

Carbopol 934 (polymère de l'acide acrylique ayant un poids moléculaire de 2 à 3 millions)	2 g
butylglycol	8 g
carbonate neutre de sodium q.s.p.	pH 8
eau q.s.p.	100 g

Cette composition est aussitôt appliquée sur des cheveux blonds contenant un fort pourcentage de cheveux blancs.

Après un laps de temps de 30 min, on rince, puis on sèche la chevelure qui est colorée en gris foncé cendré.

Exemple 3:

On prépare le mélange suivant:

monosulfate de N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)paraphénylène-diamine	8,82 g
trihydroxy-1,2,4 benzène	3,78 g
glucose	10 g
soude q.s.p.	pH 8
eau q.s.p.	100 g

Un précipité huileux apparaît rapidement à température ambiante et, au bout de 3 d de stockage en milieu anaérobie, on introduit 50 g de dioxanne et on gèle aussitôt la solution homogène ainsi obtenue qu'on lyophilise pour obtenir une poudre.

5 Avant l'emploi, on dissout 4 g de la poudre grise précitée dans 50 g d'une solution aqueuse A contenant 3 g% d'éthylglycol et on applique le tout sur des cheveux blonds ayant un fort pourcentage de cheveux blancs.

Après un laps de temps de 25 min, on rince abondamment la chevelure, puis on applique pendant 5 min le mélange oxydant B suivant:

alcool gras de lanoline oxyéthyléné à 10 mol	
d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination de Polychol par la société Croda	5 g
alcool stéarylique	5 g
eau oxygénée à 30%	20 g
acide phosphorique q.s.p.	pH 3
eau q.s.p.	100 g

Cette application est suivie d'un rinçage et d'un shampoing.

20 Après séchage, les cheveux sont colorés en gris foncé ayant un reflet mat. La puissance de la coloration obtenue est analogue à celle obtenue à l'exemple 2.

On obtient des résultats analogues en remplaçant le glucose par le lactose, le sorbitol, des gels de dextrane ou des hydrates de cellulose.

Exemple 4:

On prépare le mélange suivant:

paraaminophénol	1 g
trihydroxy-2,4,5 toluène	1,4 g
alcool tertibutylique	40 g
carbonate neutre de sodium q.s.p.	pH 8
sulfite de sodium	0,2 g
eau q.s.p.	100 g

35 On stocke 50 g de ce mélange à l'abri de l'air pendant 5 semaines à 45°.

On y dissout alors 2,5 g de glycylglycine avant de figer l'ensemble par un refroidissement rapide à -50° suivi d'une lyophilisation.

Au moment de l'emploi, 3 g de lyophilisat sont dissous dans 50 g d'une solution aqueuse A contenant 10% d'éthanol et 10% de butylglycol, et appliqués ainsi pendant 25 min sur des cheveux blonds clairs contenant environ 60% de cheveux blancs.

Après rinçage et séchage, la chevelure est colorée en blond avec de jolis reflets dorés.

Exemple 5:

On prépare le mélange suivant:

dichlorhydrate de (N-éthyl, N-mésylaminoéthyl)paraphénylènediamine	3,30 g
trihydroxy-1,2,4 benzène	1,26 g
acide ascorbique	1 g
Polypeptide LSN préparé par la société Stepan	5 g
soude q.s.p.	pH 8
eau q.s.p.	100 g

55 Ce mélange est stocké à l'abri de l'air pendant 2 d à 45°.

Le précipité huileux formé est redissous par addition de 75 g de dioxanne au mélange. Par addition d'acide citrique, on abaisse à 4-5 le pH de ce mélange qui est rapidement congelé, puis lyophilisé pour obtenir une poudre.

60 Au moment de l'emploi, on dissout 6 g de la poudre lyophilisée gris clair ainsi obtenue dans 45 g d'une solution aqueuse A contenant 15 g% d'éthylglycol et ajustée à pH 9 avec de la mono-éthanolamine.

On applique cette solution pendant 20 min sur une chevelure initialement blanche et, après rinçage, on applique ensuite pendant 10 min la solution oxydante B de l'exemple 3.

Après rinçage, shampoing et séchage, les cheveux sont colorés en gris argent.

Exemple 6:

On prépare le mélange suivant:

dichlorhydrate de (N-éthyl, N,β-pipéridinoéthyl)para-phénylènediamine	6,4 g
trihydroxy-2,4,5 toluène	2,8 g
dioxanne	50 g
sulfite de sodium	0,3 g
carbonate neutre de sodium q.s.p.	pH 8,5
eau q.s.p.	100 g

Ce mélange est stocké à l'abri de l'air et à 45° pendant un mois.

On incorpore alors rapidement 10 g de glycolle et fige l'ensemble par refroidissement à -60°, puis par lyophilisation.

Au moment de l'emploi, on dissout 5 g du lyophilisat obtenu dans 45 g d'une solution aqueuse A contenant 20% d'alcool éthylique, et on applique le tout pendant 30 min sur une chevelure blonde contenant 20% de cheveux blancs.

Après rinçage et séchage, les cheveux sont colorés en châtain clair nacré.

On obtient des résultats analogues en remplaçant, dans le mélange réactionnel, le dioxanne par le cyclohexanol.

Exemple 7:

On prépare le mélange suivant:

dichlorhydrate de diméthyl-2,6-méthoxy-5 para-phénylènediamine	2,40 g
trihydroxy-1,2,4 benzène	1,26 g
acide formamidinesulfonique	1 g
glycylglycine	5 g
alcool tertibutylique	45 g
carbonate neutre de sodium q.s.p.	pH 8
eau q.s.p.	100 g

Cette solution est stockée à l'abri de l'air pendant une semaine puis lyophilisée.

Au moment de l'emploi, on introduit 5 g de ce lyophilisat dans 45 g de la solution A suivante contenant:

éthylglycol	10 g
alcool éthylique absolu	10 g
triéthanolamine q.s.p.	pH 9
eau q.s.p.	100 g

Les 50 g du mélange ainsi obtenu sont alors incorporés à 50 g d'une solution B constituée par un lait cosmétique contenant 6% d'eau oxygénée et l'ensemble est ensuite appliqué pendant 30 min sur des cheveux châtain clair qui, après rinçage, shampooing et séchage, ont un joli reflet violette.

Exemple 8:

On prépare le mélange suivant:

dichlorhydrate de (N-éthyl, N,β-pipéridinoéthyl)para-phénylènediamine	3,56 g
méthoxy-5 trihydroxy-1,2,4 benzène	1,56 g
dioxanne	25 g
Polypeptide LSN préparé par la société Stepan	6 g
sulfite de sodium	1 g
soude q.s.p.	pH 8
eau q.s.p.	100 g

Après un stockage pendant un mois à 45° à l'abri de l'air, on

bloque la réaction par refroidissement rapide du mélange et lyophilisation.

Au moment de l'emploi, on introduit 6 g de ce lyophilisat dans 45 g du mélange A suivant contenant:

Carbopol 934	2 g
éthylglycol	15 g
carbonate neutre de soude q.s.p.	pH 8
eau q.s.p.	100 g

Le dernier mélange obtenu est alors appliqué sur une chevelure blond très clair ayant un fort pourcentage de cheveux blancs.

Après 20 min de pose, on rince et sèche les cheveux qui sont uniformément colorés en blond légèrement doré.

On obtient des résultats analogues en remplaçant, dans le mélange de solvant A, l'éthylglycol par l'isopropanol.

Exemple 9:

On prépare une poudre lyophilisée comme dans l'exemple 3.

Au moment de l'emploi, 4 g de la poudre lyophilisée précitée sont introduits dans 50 g du mélange A suivant:

amino-4 nitro-3 phénol	0,1 g
Carbopol 934	1,7 g
butylglycol	8 g
triéthanolamine q.s.p.	pH 9
eau q.s.p.	100 g

On applique le tout pendant 30 min sur une chevelure blonde contenant 90% de cheveux blancs.

Après rinçage, on applique sur la chevelure pendant 10 min un mélange oxydant B tel que préparé dans l'exemple 3.

Après rinçage, shampooing et séchage, les cheveux sont colorés en châtain.

On obtient des résultats analogues en remplaçant, dans le mélange oxydant B, l'eau oxygénée par des persels ou du peroxyde d'urée.

Exemple 10:

On prépare le mélange suivant:

dichlorhydrate de diméthyl-2,6 méthoxy-5-paraphényl-ènediamine	2,4 g
trihydroxy-2,4,5 toluène	1,4 g
alcool tertibutylique	20 g
dioxanne	30 g
copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (60/40)	2 g
sulfite de sodium	0,09 g
soude q.s.p.	pH 8
eau q.s.p.	100 g

Après un stockage en milieu anaérobie pendant trois semaines à 45°, le mélange réactionnel précité est rapidement congelé à -40° et lyophilisé.

Au moment de l'emploi, on dissout 6 g du lyophilisat précité dans 45 g d'une solution aqueuse A contenant 15% d'éthylglycol et on applique le tout pendant 20 min sur une chevelure châtain clair.

Après rinçage, on applique pendant 10 min sur la chevelure la solution oxydante B de l'exemple 3; on rince et sèche les cheveux qui ont un joli reflet rose.

Dans les exemples précédents, la réaction réversible est arrêtée au stade souhaité, après un contrôle effectué de préférence par chromatographie.