

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 579 103

②① N° d'enregistrement national : **85 04224**

⑤① Int Cl⁴ : A 61 K 7/13.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21 mars 1985.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP1 « Brevets » n° 39 du 26 septembre 1986.

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

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

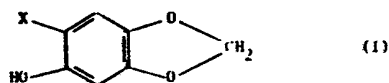
⑦② Inventeur(s) : Alex Junino, Gérard Lang, René Andean
et Jean Cotteret.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, office Jasse et
Petit.

⑤④ Utilisation de 4,5-méthylènedioxyphénol halogéné dans la teinture des fibres kératiniques.

⑤⑦ Utilisation pour la teinture des fibres kératiniques et en
particulier des cheveux humains, d'un composé répondant à la
formule :



dans laquelle X désigne un atome de brome ou de chlore.

FR 2 579 103 - A1

Utilisation de 4,5-méthylènedioxyphénol halogéné dans la teinture des fibres kératiniques.

5 La présente invention a pour objet l'utilisation dans la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, de 4,5-méthylènedioxyphénol halogéné, les compositions tinctoriales contenant ce composé ainsi qu'un procédé de teinture le mettant en oeuvre.

10 La coloration des fibres kératiniques telles que des cheveux humains, dite "coloration permanente" est obtenue grâce à l'utilisation de colorants dits "d'oxydation" qui après développement de leur pouvoir tinctorial en milieu oxydant, permet d'obtenir une coloration résistant à plusieurs shampooings, à la lumière et aux intempéries. Les colorants d'oxydation ne sont généralement pas des
15 colorants en eux-mêmes, ce sont des composés intermédiaires initialement peu ou pas colorés appelés couramment "base d'oxydation ou précurseurs de colorants par oxydation" qui développent leur pouvoir tinctorial en milieu oxydant constitué généralement par de l'eau oxygénée pour donner naissance, en milieu basique, à un colorant
20 suivant un processus de condensation oxydative, soit du précurseur de colorant d'oxydation sur lui-même, ou de condensation oxydative de la base ou précurseur de colorant d'oxydation de type para ou ortho sur un composé appelé "modificateur ou coupleur".

25 La variété des molécules mises en jeu, constituées par les précurseurs de colorant d'oxydation du type para ou ortho et les coupleurs permet l'obtention d'une palette riche en coloris au niveau des nuances naturelles, noires, cendrées ou blondes et les nuances à reflets.

20 La coloration obtenue grâce à ces colorants d'oxydation doit par ailleurs satisfaire à un certain nombre d'exigences :

- elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique et permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne stabilité aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavages, ondulations permanentes, transpiration acide ou
35 basique, frottements).

5 - les colorants doivent également permettre de couvrir les
cheveux blancs et être le moins sélectifs possible, c'est-à-dire
présenter le moins possible d'écart de coloration tout au long de la
fibre capillaire qui peut être différemment sensibilisée entre les
pointes et les racines.

On recherche, par ailleurs, des moyens permettant de "rabattre"
le rouge de certaines colorations obtenues par couplage entre les
précurseurs de colorant de type para avec des coupleurs.

10 La demanderesse a découvert que l'utilisation à titre de cou-
pleur de 4,5-méthylènedioxyphénol halogéné, dans des compositions
tinctoriales d'oxydation permettait d'obtenir avec les précurseurs de
colorant d'oxydation para, habituellement utilisés en teinture
d'oxydation, des nuances se situant dans les tons verts permettant
entre autre de rabattre le rouge de certaines colorations pour con-
15 duire à des teintes naturelles sur des fibres kératiniques et
notamment sur les cheveux humains.

Ceci est particulièrement important pour des compositions
contenant les précurseurs de colorant de type para tels que les
p-phénylènediamines ou les p-aminophénols associés avec les coupleurs
20 du type m-aminophénol ou m-phénylènediamine. Le couplage complémen-
taire de ces précurseurs de colorant para avec les 4,5-méthylènedi-
oxyphénol halogénés conformes à l'invention, permet en particulier
d'obtenir des teintes moins rougeâtres et plus naturelles, du fait de
l'apport de vert.

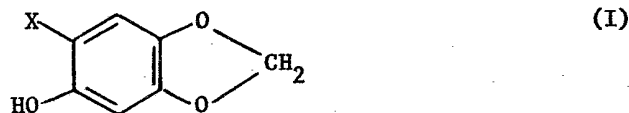
25 La présente invention a donc pour objet l'utilisation dans des
compositions tinctoriales pour la coloration permanente ou d'oxy-
dation des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains,
de 4,5-méthylènedioxyphénol halogéné comme coupleur avec les pré-
curseurs de colorant d'oxydation susceptibles de coupler avec lui.

30 L'invention a également pour objet les compositions tinctoriales
contenant un 4,5-méthylènedioxyphénol halogéné comme coupleur ainsi
que le procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier
des cheveux humains, mettant en oeuvre un tel coupleur.

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

Les composés qui sont utilisés conformément à l'invention comme coupleurs en teinture permanente ou d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains, répondent à la formule :

5



dans laquelle X désigne un atome de chlore ou de brome.

10

Le coupleur de formule (I) est utilisé avec des précurseurs de colorants d'oxydation susceptibles de former par couplage avec lui un colorant.

15

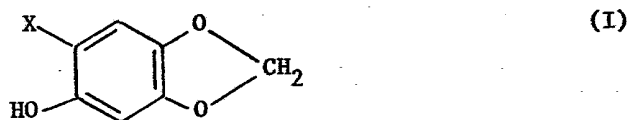
Les compositions tinctoriales d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains, conformes à l'invention et mettant en oeuvre le composé de formule (I), sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu cosmétiquement acceptable et dans des quantités suffisantes pour teindre lesdites fibres :

20

(a) au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type para qui comporte soit deux groupements amino fonctionnels ou un groupement amino et un groupement hydroxy fixés en position para du noyau benzénique ou bien sur des noyaux hétérocycliques tels que les noyaux pyridiniques, ces précurseurs étant présents sous forme de base libre ou sous forme de sels d'addition d'acide; et

25

(b) au moins un coupleur répondant à la formule (I) :

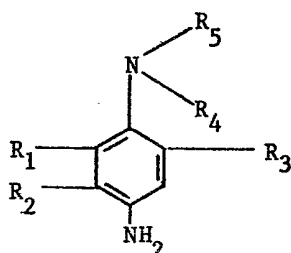


30

dans laquelle X désigne un atome de chlore ou de brome.

Les précurseurs de colorant d'oxydation particulièrement préférés utilisables conformément à l'invention, sont choisis parmi les p-phénylènediamines répondant à la formule générale (II) :

35



(II)

ou les sels correspondants, dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, R_4 et R_5 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoaminoalkyle, carbéthoxyaminoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, les groupes alkyle ou alcoxy représentés par R_4 , R_5 ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R_4 et R_5 peuvent former conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino sous réserve que R_1 ou R_3 représentent un atome d'hydrogène lorsque R_4 et R_5 ne représentent pas un atome d'hydrogène.

Parmi les composés de formule (II), on peut citer la p-phénylènediamine, la p-toluylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la diméthyl-2,6 p-phénylènediamine, la diméthyl-2,5 paraphénylènediamine, la méthyl-2 méthoxy-5 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,6 méthoxy-5 paraphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la méthyl-3 amino-4 N,N-diéthylaniline, la N,N-di(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la méthyl-3 amino-4 N,N-di(β -hydroxyéthyl)aniline, la chloro-3 amino-4 N,N-di(β -hydroxyéthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, carbamylméthyl) aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, 1' amino-4-N, β -méthoxyéthylaniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -mésylamino-

éthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, β -mésylaminoéthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la N-[(amino-4')phényl]morpholine, la N-[(amino-4') phényl] pipéridine. Ces précurseurs de colorant par oxydation de type para peuvent être introduits dans la composition tinctoriale sous forme de base libre ou sous forme de sels, tels que sous forme de chlorhydrate, de bromhydrate ou de sulfate.

Les coupleurs de formule (I) peuvent également être utilisés avec des p-aminophénols pour donner des nuances particulièrement stables à la lumière, aux intempéries et au lavage après développement en présence d'oxydant. Parmi les p-aminophénols, on peut citer le p-aminophénol, le méthyl-2 amino-4 phénol, le méthyl-3 amino-4 phénol, le chloro-2 amino-4 phénol, le chloro-3 amino-4 phénol, le diméthyl-2,6 amino-4 phénol, le diméthyl-3,5 amino-4 phénol, le diméthyl-2,3 amino-4 phénol, le diméthyl-2,5 amino-4 phénol.

Les coupleurs de formule (I) peuvent également être utilisés avec des précurseurs de colorants d'oxydation para hétérocycliques parmi lesquelles on peut citer la diamino-2,5 pyridine et 1'hydroxy-2 amino-5 pyridine.

Ces compositions peuvent également contenir des précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho tels que les orthoaminophénols, orthophénylènediamines, orthodiphénols comme le 1-amino 2-hydroxybenzène, le 6-méthyl 1-hydroxy 2-aminobenzène, le 4-méthyl 1-amino 2-hydroxybenzène.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contenant le coupleur de formule (I) peuvent contenir éventuellement d'autres coupleurs connus en eux-mêmes tels que les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, 1' α -naphtol, les coupleurs possédant un groupe méthylène actif tels que les composés β -cétoniques et les pyrazolones.

On peut citer en particulier, à titre d'exemple, le 2,4-dihydroxyphénoxyéthanol, le 2,4-dihydroxyanisole, le métaaminophénol, le monométhyléther de résorcine, le méthyl-2 amino-5 phénol, le méthyl-2

N-(β -hydroxyéthyl)amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -mésylamino-éthyl)amino-5 phénol, le diméthyl-2,6 amino-3 phénol, 1'hydroxy-6 benzomorpholine, le diamino-2,4 anisole, le (diamino-2,4)phénoxy-éthanol, 1' amino-6 benzomorpholine, le [N-(β -hydroxyéthyl)amino-2 amino-4] phénoxyéthanol, 1' amino-2 N-(β -hydroxyéthyl) amino-4 anisole, le (diamino-2,4) phényl- β,γ -dihydroxypropyléther, le (diamino-2,4) phénoxyéthylamine et leurs sels.

On peut rajouter à ces compositions comme cela est bien connu en vue de nuancer ou enrichir en reflets les colorations apportées par les précurseurs de colorants d'oxydation, des colorants directs tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques ou les dérivés nitrés de la série benzénique.

L'ensemble des composés para et des coupleurs utilisés dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention représente de préférence de 0,3 à 7% en poids de ladite composition. La concentration en composés (I) peut varier entre 0,05 et 3,5% du poids de la composition totale.

Le milieu cosmétiquement acceptable est généralement aqueux et son pH peut varier entre 8 et 11, et il est de préférence compris entre 9 et 11.

Il est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'un agent alcalinisant tels que l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines comme la mono, la di ou la triéthanolamine.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contiennent également dans leur forme de réalisation préférée des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques amphotères ou leurs mélanges. Parmi ces agents tensioactifs, on peut citer plus particulièrement les alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, les éther-sulfates et sulfonates d'alcools gras, les sels d'ammonium quaternaire tels que le bromure de triméthylcétylammonium, le bromure de cétylpyridinium, les éthanolamides d'acides gras éventuellement oxyéthylénés, les acides, les alcools et les amines polyoxyéthylénés, les alcools polyglycérolés, les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés ainsi que les alkylsulfates polyoxyéthylénés. Les agents tensio-actifs sont présents dans

les compositions conformes à l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 40% en poids, et de préférence entre 4 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Ces compositions peuvent également contenir des solvants organiques pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut mentionner, à titre d'exemple, les alcanols inférieurs en C_1-C_4 tels que l'éthanol et l'isopropanol, le glycérol, les glycols ou éthers de glycol comme le butoxy-2-éthanol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le 10 monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les produits analogues et leurs mélanges. Les solvants sont présents de préférence dans une proportion comprise entre 1 et 40% en poids, et en particulier entre 5 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Les agents épaississants que l'on peut ajouter dans les compositions conformes à l'invention sont pris notamment dans le groupe formé par l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les polymères d'acide acrylique, la gomme de xanthane. On 20 peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces agents épaississants sont présents de préférence en des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids, et en particulier entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition. 25 tion.

Les compositions peuvent contenir des agents anti-oxydants choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, le bisulfite de sodium, l'acide ascorbique et l'hydroquinone. Ces agents anti-oxydants sont présents dans la composition dans 30 des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

D'autres adjuvants utilisables conformément à l'invention sont par exemple les agents de pénétration, des agents séquestrants, des tampons et des parfums.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture de fibres kératiniques et notamment des cheveux humains. Elles peuvent également être conditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contenant un précurseur de colorant par oxydation et un coupleur de formule (I) sont utilisées dans les procédés de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains suivant un procédé mettant en oeuvre la révélation par un oxydant.

Conformément à ce procédé, on mélange au moment de l'emploi la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une solution oxydante en une quantité suffisante, puis on applique le mélange obtenu sur les cheveux.

La solution oxydante contient des agents d'oxydation tels que l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée ou les persels tels que le persulfate d'ammonium. On utilise de préférence une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange obtenu est appliqué sur les cheveux et on laisse poser pendant 10 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on rince les cheveux, on les lave au shampooing, on les rince à nouveau et on les sèche.

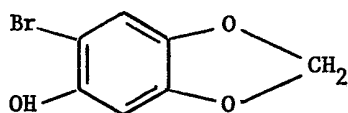
Un autre procédé de mise en oeuvre du coupleur de formule (I) conforme à l'invention consiste à teindre les cheveux suivant un procédé en plusieurs temps, consistant dans l'une des étapes, à appliquer le précurseur de colorant par oxydation par le moyen d'une composition sus-définie et dans une autre étape, à appliquer le coupleur de formule (I). L'agent oxydant étant présent dans la composition appliquée dans le second temps ou bien additionné sur les fibres kératiniques elles-mêmes dans un troisième temps, les conditions de pose et de séchage ou lavage étant identiques.

Les composés sont préparés suivant un procédé d'halogénéation du méthylènedioxy-4,5 phénol par action du brome sur le méthylènedioxy-4,5 phénol dans l'acide acétique dans un cas et action du chlorure de sulfuryle dans l'éther éthylique dans l'autre cas.

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

EXEMPLE DE PREPARATION 1

5



Bromo-2 méthylènedioxy-4,5 phénol.

10

A une solution de 0,18 mole (25 g) de méthylènedioxy-4,5 phénol dans 125 ml d'acide acétique glacial, on ajoute lentement une solution de 0,16 mole (29 g) de brome dans 145 ml d'acide acétique glacial, la température du milieu réactionnel étant maintenue entre 15 et 25°C. A la fin de l'addition, on verse le milieu réactionnel sur 1,5 litre d'eau glacée. Le produit attendu précipite. Après essorage, on le lave à l'eau jusqu'à élimination du solvant. Après séchage sous vide en présence de potasse, il est recristallisé d'un mélange éther de pétrole/ acétate d'éthyle, ou du cyclohexane. Il fond à 84°C (déc.).

20

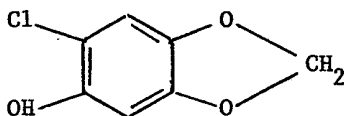
L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_7H_5O_3Br$	Trouvé
C	38,73	38,84
H	2,30	2,35
O	22,13	21,90
Br	36,84	36,75

25

EXEMPLE DE PREPARATION 2

30



Chloro-2 méthylènedioxy-4,5 phénol.

35

A une solution de 0,18 mole (25 g) de méthylènedioxy-4,5 phénol dans 125 ml d'éther éthylique, on ajoute 17 ml de chlorure de sulfuryle à une température inférieure à 35°C. Dès la fin de l'addition,

on évapore l'éther éthylique à température ambiante. Le résidu sec ainsi obtenu est repris par de la soude 2N. On filtre afin d'éliminer une résine. Le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique 2N; le produit attendu précipite. Après lavage à l'eau et séchage sous vide en présence de pentaoxyde de phosphore il est recristallisé d'un mélange cyclohexane-benzène. Il fond à 95°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

	Analyse	Calculé pour $C_7H_5O_3Cl$	Trouvé
	C	48,69	48,77
10	H	2,89	2,91
	O	27,82	27,93
	Cl	20,58	20,63

EXEMPLE 1

On prépare la composition suivante :

15	p-phénylènediamine	0,27 g
	Bromo-2 méthylènedioxy-4,5 phénol	0,542 g
	Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
	Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
20	ETHOMEEN O 12 de la Société ARMOON HESS CHEMICAL Ltd (oleylamine oxyéthylénée à 12 moles d'oxyde d'éthylène)	4,5 g
	COMPERLAN KD de la Société HENKEL (diéthanolamides de coprah)	9 g
	Propylèneglycol	4 g
25	Butoxy-2 éthanol	8 g
	Ethanol 96°	6 g
	MASQUOL DTPA de la Société PROTEX (sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta- cétique)	2 g
30	Hydroquinone	0,15 g
	Solution de bisulfite de sodium à 35°Bé	1,3 g
	Ammoniaque à 22°Bé	10 g
	Eau qsp	100 g
	Le pH est égal à 10,3	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux gris naturels, leur confère après shampooing et rinçage une coloration bronze soutenu.

EXEMPLE 2

On prépare la composition suivante :

	p-phénylènediamine	0,27 g
	Chloro-2 méthylènedioxy-4,5 phénol	0,542 g
10	Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
	Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
	ETHOMEEN O 12 de la Société ARMOON HESS CHEMICAL Ltd	4,5 g
	(oleyamine oxyéthylénée à 12 moles d'oxyde d'éthylène)	
	COMPERLAN KD de la Société HENKEL	9 g
15	(diéthanolamides de coprah)	
	Propylèneglycol	4 g
	Butoxy-2 éthanol	8 g
	Ethanol 96°	6 g
	MASQUOL DTPA de la Société PROTEX	2 g
20	(sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta-	
	cétique)	
	Hydroquinone	0,15 g
	Solution de bisulfite de sodium à 35°Bé	1,3 g
	Ammoniaque à 22°Bé	10 g
25	Eau qsp	100 g
	Le pH est égal à 10,3	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés, leur confère après shampooing et rinçage une coloration bronze.

EXEMPLE 3

On prépare la composition suivante :

	Dichlorhydrate de β -méthoxyéthylamino-4 aniline	0,598 g
	Bromo-2 méthylènedioxy-4,5 phénol	0,542 g
5	Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
	Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
	ETHOMEEN O 12 de la Société ARMOON HESS CHEMICAL Ltd (oleylamine oxyéthylénée à 12 moles d'O.E.)	4,5 g
	COMPERLAN KD de la Société HENKEL	9 g
10	(diéthanolamides de coprah)	
	Propylèneglycol	4 g
	Butoxy-2 éthanol	8 g
	Ethanol 96°	6 g
	MASQUOL DTPA, Société PROTEX	2 g
15	(sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta- cétique)	
	Hydroquinone	0,15 g
	Solution bisulfite de sodium à 35° Bé	1,3 g
	Ammoniaque à 22° Bé	10 g
20	Eau qsp	100 g

Le pH est égal à 10,3

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux gris permanents, leur confère après shampooing et rinçage une coloration châtain.

EXEMPLE 4

On prépare la composition suivante :

	Dichlorhydrate de β -méthoxyéthylamino-4 aniline	0,598 g
	Chloro-2 méthylènedioxy-4,5 phénol	0,431 g
5	Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
	Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
	ETHOMEEN O 12 de la Société ARMOON HESS CHEMICAL Ltd (oleylamine oxyéthylénée à 12 moles d'O.E.)	4,5 g
	COMPERLAN KD de la Société HENKEL	9 g
10	(diéthanolamides de coprah)	
	Propylèneglycol	4 g
	Butoxy-2 éthanol	8 g
	Ethanol 96°	6 g
	MASQUOL DTPA, Société PROTEX	2 g
15	(sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta- cétique)	
	Hydroquinone	0,15 g
	Solution bisulfite de sodium à 35° Bé	1,3 g
	Ammoniaque à 22° Bé	10 g
20	Eau qsp	100 g
	Le pH est égal à 10,3	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

- 25 Le mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés, leur confère après shampooing et rinçage une coloration blond foncé cendré.

EXEMPLE 5

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- Dichlorhydrate de N,N-di(β -hydroxyéthyl)	
	p-phénylènediamine	0,15 g
5	- p-amino phénol	0,267 g
	- m-aminophénol	0,011 g
	- Méthyl-2 N-(β -hydroxyéthyl) amino-5 phénol	0,09 g
	- Chloro-2 méthylènedioxy-4,5 phénol	0,093 g
	- Dichlorhydrate de (diamino-2,4)phénoxyéthanol	0,04 g
10	- Hydroquinone	0,15 g
	- Carbopol 934 vendu par la Sté GOODRICH CHEMICALS (acide polyacrylique réticulé)	2 g
	- Ammoniaque à 22° Bé	10 g
	- Eau q.s.p.	100 g
15	- pH 10	

Au moment de l'emploi on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après shampoing et rinçage une coloration blond foncé cendré.

EXEMPLE 6

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- p-phénylènediamine	0,16 g
	- Métaaminophénol	0,13 g
25	- p-aminophénol	0,15 g
	- o-aminophénol	0,126 g
	- Dihydroxy-2,4 anisole	0,11 g
	- Bromo-2 méthylène dioxy-4,5 phénol	0,10 g
	- Dichlorhydrate d' amino-2 N-(β -hydroxyéthyl)	
30	amino-4 anisole	0,055 g
	- Alfol C 16/18 vendu par la Société CONDEA (alcool cétylestéarylique)	8 g
	- Cire de lanette E vendue par la Sté HENKEL (sel de sodium de l'alcool cétylestéarylique sulfaté)	0,5 g

- Cemulsol B vendu par la Société RHONE POULENC
(huile de ricin éthoxylée) 1 g
- Diéthanolamide oléique 1,5 g
- Masquol DTPA vendu par la Sté PROTEX (sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique) 2,5 g
- Acide mercapto succinique 0,3 g
- Ammoniaque 22°bé 11 g
- Eau q.s.p. 100 g
- pH 10,5

10 Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après shampooing et rinçage une coloration châtain clair cendré.

EXEMPLE 7

15 On prépare le mélange tinctorial suivant :

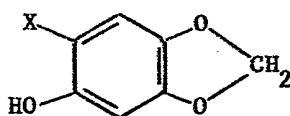
- p-phénylènediamine 0,1 g
- p-aminophénol 0,13 g
- m-aminophénol 0,05 g
- Méthyl-2 N-(β -hydroxyéthyl)amino-5 phénol 0,14 g
- 20 - Chloro-2 méthylènedioxy-4,5 phénol 0,15 g
- CELLOSIZ WP 03 vendu par la Sté UNION CARBIDE
(hydroxyéthylcellulose) 2 g
- Lauryl sulfate d'ammonium 5 g
- Butoxy-2 éthanol 15 g
- 25 - Ethanol à 96° 5 g
- Masquol DTPA vendu par la Sté PROTEX (sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique) 2 g
- Thiolactate d'ammonium 0,8 g
- Ammoniaque à 22°Bé 10 g
- 30 - Eau q.s.p. 100 g
- pH 10

35 Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés leur confère après shampooing et rinçages une coloration châtain clair doré.

REVENDICATIONS

1. Utilisation pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, d'un composé répondant à la formule :

5



(I)

dans laquelle X désigne un atome de brome ou de chlore.

10

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) est utilisé comme coupleur en présence de précurseurs de colorants d'oxydation susceptible de coupler pour former un colorant suivant un processus de teinture permanente ou d'oxydation des fibres kératiniques.

15

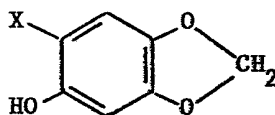
3. Composition tinctoriale d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable et dans des quantités suffisantes pour teindre lesdites fibres :

(a) au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type para comportant deux groupes amino ou un groupe amino et un groupe hydroxy fixés en position para sur des noyaux benzéniques ou bien sur des noyaux hétérocycliques, ce précurseur étant présent sous la forme de base libre ou sous forme de sels;

20

(b) au moins un coupleur de formule (I) :

25



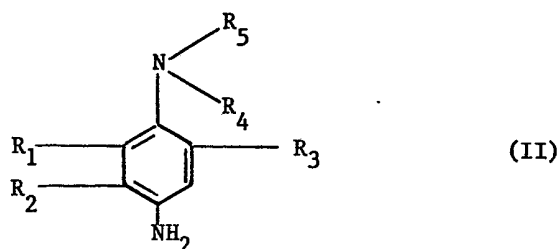
(I)

30

dans laquelle X désigne un atome de chlore ou de brome.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant par oxydation de type para est choisi parmi les p-phénylènediamines de formule générale (II) :

35



ou les sels correspondants dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoaminoalkyle, carbéthoxyaminoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, les groupements alkyle et alcoxy dans R_4 et R_5 ayant 1 à 4 atomes de carbone ou bien R_4 et R_5 forment conjointement avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que R_1 ou R_3 représentent un atome d'hydrogène lorsque R_4 et R_5 ne représentent pas un atome d'hydrogène.

5. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés suivants : la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la diméthyl-2,6 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,5 paraphénylènediamine, la méthyl-2 méthoxy-5 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,6 méthoxy-5 paraphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la méthyl-3-amino-4 N,N-diéthylaniline, la N,N-di(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la méthyl-3 amino-4 N,N-di(β -hydroxyéthyl)aniline, la chloro-3 amino-4 N,N-di(β -hydroxyéthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)

aniline, 1' amino-4-N β -méthoxyéthylaniline, la méthyl-3 amino-4 N, N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -mésyl-aminoéthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, β -mésylamino-éthyl)aniline, 1' amino-4 N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la méthyl-3 amino-4 N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la N- [(amino-4') phényl] morpholine, la N- [(amino-4') phényl] pipéridine.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que l'on utilise comme précurseurs de colorant d'oxydation de type para un paraaminophénol choisi parmi le paraaminophénol, le méthyl-2 amino-4 phénol, le méthyl-3 amino-4 phénol, le chloro-2 amino-4 phénol, le chloro-3 amino-4 phénol, le diméthyl-2,6 amino-4 phénol, le diméthyl-3,5 amino-4 phénol, le diméthyl-2,3 amino-4 phénol, le diméthyl-2,5 amino-4 phénol.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisée par le fait que les précurseurs de colorant de type para sont choisis parmi la diamino-2,5 pyridine et 1'hydroxy-2 amino-5 pyridine.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho choisis parmi les orthophénylènediamines, les orthoaminophénols, les orthodiphénols.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des coupleurs différents de ceux de formule (I) choisis parmi les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les métaacylamino-phénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, 1' α -naphtol, les coupleurs à groupement méthylène actif β -cétoniques et les pyrazolones.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisée par le fait que les coupleurs autres que ceux de formule (I) sont choisis parmi : le 2,4 dihydroxyphénoxyéthanol, le 2,4-dihydroxyanisole, le métaaminophénol, le monométhyléther de résorcine, le méthyl-2 amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -hydroxyéthyl)amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -mésylaminoéthyl)amino-5 phénol, le diméthyl-2,6 amino-3 phénol, 1'hydroxy-6 benzomorpholine, le diamino-2,4 ani-

sole, le (diamino-2,4)phénoxyéthanol, l' amino-2 N-(β -hydroxyéthyl)- amino-4 anisole, le (diamino-2,4) phényl- β,γ -dihydroxypropyléther, le (diamino-2,4) phénoxyéthylamine, l' amino-6 benzomorpholine, le N-(β -hydroxyéthylamino-2 amino-4 phénoxyéthanol et leurs sels.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, caractérisée par le fait que les précurseurs de colorant de type / para et les coupleurs sont présents dans des proportions comprises entre 0,3 et 7% en poids.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisée par le fait que le coupleur de formule (I) est présent dans des proportions comprises entre 0,05 et 3,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 12, caractérisée par le fait que le pH est compris entre 8 et 11.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 13, caractérisée par le fait que la composition contient des agents tensio-actifs, anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges dans des proportions de 0,5 à 40% en poids.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 14, caractérisée par le fait que la composition contient en plus de l'eau, des solvants choisis parmi les alcanols inférieurs en C_1-C_4 , le glycérol, les glycols ou éthers de glycol, présents dans des proportions comprises entre 1 et 40% en poids.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient des agents épaississants choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de la cellulose, les polymères d'acide acrylique, la gomme de xanthane, ou des épaississants minéraux dans des proportions de 0,1 à 5% en poids.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient des agents antioxydants dans des proportions de 0,05 à 1,5% en poids.

18. Procédé de coloration permanente des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on

applique sur lesdites fibres une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 3 à 17, en mettant en oeuvre la révélation par un oxydant.

- 5 19. Procédé de coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on procède en plusieurs temps en appliquant dans l'une des étapes le précurseur de colorant par oxydation de type para et dans une autre étape le coupleur de formule I, l'agent oxydant étant présent dans la composition appliquée dans le second temps ou bien additionné sur les fibres
- 10 dans un troisième temps.