

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001284A3

NUMERO DE DEPOT : 8900077

Classif. Internat.: A61K

Date de délivrance : 12 Septembre 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 25 Janvier 1989 à 14h45
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : L'OREAL S.A.
rue Royale 14, PARIS(FRANCE)

représenté(e)(s) par : DELLERE Robert, BUREAU VANDER HAEGHEN, Avenue de la
Toison d'Or, 63 - 1060 BRUXELLES.

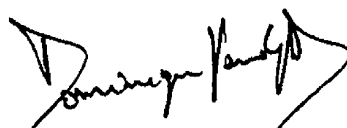
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES ET COMPOSITION DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE UN DERIVE D'INDOLE, UN COLORANT QUINONIQUE ET UN SYSTEME OXYDANT.

INVENTEUR(S) : Grollier Jean-François, boulevard Morland 16bis, Paris (FR)

Priorité(s) 26.01.88 LU LUA 87113

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 12 Septembre 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :


D. VANDERGHEYNST
Conseiller-adjoint à l'Office
de la Propriété industrielle

Procédé de teinture des fibres kératiniques et composition de teinture mettant en oeuvre un dérivé d'indole, un colorant quinonique et un système oxydant

5

L'invention est relative à un nouveau procédé de coloration des fibres kératiniques, plus particulièrement des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, avec un dérivé d'indole associé à certains colorants quinoniques et aux compositions mises en oeuvre dans ce procédé.

10

Il est bien connu que la biosynthèse naturelle des eumélanines à partir de la tyrosine se fait en plusieurs étapes. L'une d'elles consiste dans la formation du 5,6-dihydroxyindole qui s'oxyde pour former un pigment qui est l'un des constituants principaux de l'eumélanine.

15

On a déjà proposé dans le passé, de nombreux procédés de teinture des cheveux mettant en oeuvre le 5,6-dihydroxyindole ou des dérivés d'indole et on connaît notamment un procédé qui consiste à teindre les cheveux en deux étapes distinctes, en appliquant

20

une composition renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, du 5,6-dihydroxyindole en association, soit avec des ions iodure, soit avec du peroxyde d'hydrogène, cette application étant précédée ou suivie
5 par l'application de peroxyde d'hydrogène lorsque le 5,6-dihydroxyindole est associé aux ions iodure, ou par l'application des ions iodure lorsque le 5,6-dihydroxyindole est associé au peroxyde d'hydrogène. Un tel procédé est décrit notamment dans la
10 demande de brevet luxembourgeois n° 86 256.

Le procédé est mis en oeuvre de façon préférentielle en appliquant dans la première étape une composition renfermant du 5,6-dihydroxyindole en association avec des ions iodure, cette application
15 étant précédée ou suivie par l'application de peroxyde d'hydrogène.

Ce dernier procédé est particulièrement remarquable par sa rapidité et par le fait qu'il n'altère pas les propriétés mécaniques du cheveu et conduit le plus souvent à des colorations noires ou à
20 différents dégradés de gris et dans certains cas à des châtons et des blonds. Cependant, il ne permet pas d'obtenir une palette suffisamment large de teintes variées et à reflets et notamment des nuances variées de
25 châtons et de blonds pouvant être très en reflets et particulièrement recherchées en coloration capillaire.

On connaît, par ailleurs, des dérivés quinoniques tels que des hydroxynaphtoquinones comme par exemple la lawsone qui est le principe colorant du
30 henné, et la juglone qui est le principe colorant du noyer, ainsi que des dérivés de benzoquinone et des hydroxyanthraquinones pour leur utilisation dans la teinture des fibres kératiniques.

La demanderesse a envisagé, par le passé,

d'utiliser pour la teinture de ces fibres, notamment des dérivés de 2-hydroxynaphtoquinone dans son brevet français n° 2 517 199, des dérivés de 5-hydroxynaphtoquinone dans son brevet français n° 2 537 433, des dérivés de benzoquinone dans son brevet français n° 2 517 200, ainsi que des hydroxyanthraquinones dans son brevet français n° 2 500 749.

Elle a découvert, ce qui fait l'objet de la présente invention, qu'il était possible d'obtenir des nuances variées très en reflets en associant, dans une même composition, un dérivé d'indole et au moins un dérivé quinonique choisi parmi certaines hydroxynaphtoquinones, benzoquinones ou hydroxyanthraquinones, la couleur étant révélée par un système oxydant, de préférence inorganique.

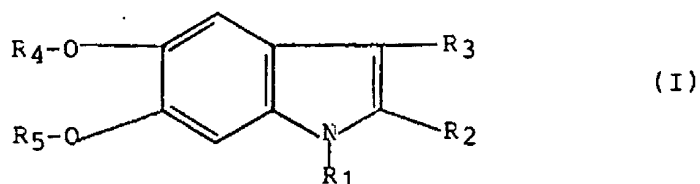
Un objet de l'invention est donc constitué par un procédé de coloration des fibres kératiniques, mettant en oeuvre un dérivé d'indole et au moins un dérivé quinonique choisi parmi certaines hydroxynaphtoquinones, benzoquinones ou hydroxyanthraquinones ou des mélanges de celles-ci, la couleur étant révélée par un système oxydant.

Un autre objet de l'invention est constitué par des compositions destinées à être utilisées pour la teinture des fibres kératiniques, contenant un dérivé d'indole, un iodure ou un nitrite et au moins un colorant quinonique de la famille des hydroxynaphtoquinones, des benzoquinones ou des hydroxyanthraquinones ou bien leurs mélanges.

L'invention a également pour objet des nécessaires de teinture ou "kits", à plusieurs composants, permettant de mettre en oeuvre le procédé indiqué ci-dessus.

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

Le procédé de teinture des fibres
 5 kératiniques, de préférence humaines, conforme à l'invention, est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, (a) au moins un dérivé d'indole répondant à
 10 la formule :



15 dans laquelle :

R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou un groupement -SiR₆R₇R₈ ;

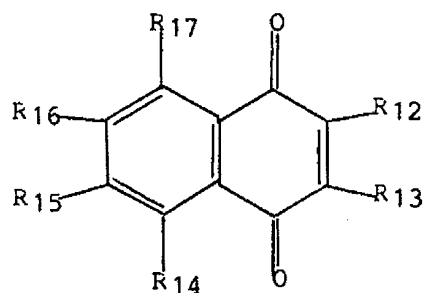
20 R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou bien un groupement alkyle inférieur, un groupement carboxyle, un groupement alcoxycarbone inférieur ou un groupement -COOSiR₆R₇R₈ ;

25 R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, un groupement formyle, un groupement acyle en C₂-C₂₀ linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en C₃-C₂₀ linéaire ou ramifié, un groupement -SiR₆R₇R₈, un groupement -P(O)(OR₉)₂, un
 30 groupement R₉OSO₂ ou bien R₄ et R₅, conjointement avec les atomes d'oxygène auxquels ils sont rattachés, forment un cycle contenant éventuellement un groupement carbonyle, un groupement méthylène, un groupement thiocarbonate ou un groupement :

P(O)OR_9 , ou bien $\text{CR}_{10}\text{R}_{11}$;

R_9 et R_{10} représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, R_{11} représentant un groupement alcoxy inférieur ou un groupement mono- ou dialkylamino, R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentant des groupements alkyle inférieurs, linéaires ou ramifiés, et les sels d'addition avec des acides minéraux ou organiques, ainsi que les sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'amines correspondants, (b) au moins un colorant quinonique, choisi parmi les composés répondant aux définitions (i), (ii) et (iii) suivantes :

(i) les hydroxy 1,4-naphtoquinones répondant à la formule :



(II)

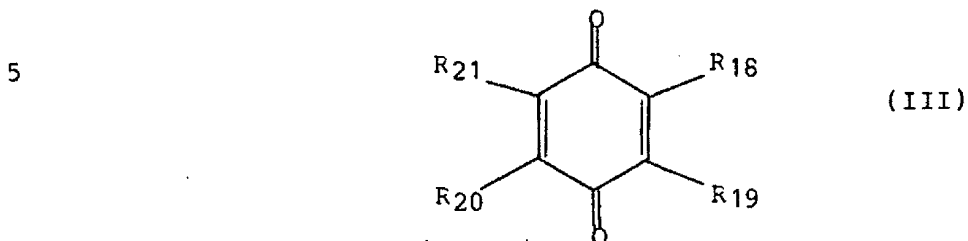
dans laquelle :

- lorsque R_{12} désigne OH, R_{13} désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupement hydroxyle, alcoxy, nitro, alkyle ou acyle; R_{14} , R_{15} , R_{16} et R_{17} désignant indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle ou acyle;

- lorsque R_{14} désigne hydroxy, R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement méthyle, méthoxy, nitro, et R_{15} et R_{16} , identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, un groupement méthyle ou méthoxy, et R_{17}

désigne un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou méthoxy;

(ii) les dérivés de benzoquinone de formule :



10 dans laquelle :

R18, R19, R20, R21 désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle éventuellement hydroxylé, phényle éventuellement substitué par OH, l'un au moins des groupements R18, R19, R20, R21 étant différent d'hydrogène, R18 et R21, ou bien R19 et R20 ne pouvant désigner simultanément alkyle, et lorsque l'un des radicaux R18, R19, R20, R21 désigne un groupement méthyle, hydroxy ou méthoxy, au moins l'un des autres substituants est différent de l'hydrogène, et lorsque deux des substituants R18, R19, R20 ou R21, identiques, sont situés en para l'un par rapport à l'autre et désignent hydroxyle ou méthoxy, au moins l'un des deux autres substituants est différent de l'hydrogène;

25 (iii) les hydroxyanthraquinones choisies parmi :

30 la 1,2-dihydroxyanthraquinone,
la 1,4-dihydroxyanthraquinone,
la 1,2,4-trihydroxyanthraquinone,
la 1,2,7-trihydroxyanthraquinone,
la 1,2,5,8-tétrahydroxyanthraquinone,
la 3-carboxy 1,2,4-trihydroxyanthraquinone,
la 2-carboxy 1-méthyl 3,5,6,8-tétrahydroxyanthraquinone,

la 3-sulfo 1,2,4-trihydroxyanthraquinone,
la 3-sulfo 1,2-dihydroxyanthraquinone,
la 5,8-dichloro 1,4-dihydroxyanthraquinone,
la 1,8-dihydroxy 3-hydroxyméthylanthra-
quinone,

5

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,
10 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 teinture, soit :

15 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 :

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

20

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

25

(iii) des oxydants choisis parmi l'acide periodique et les periodates, 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 (IV), le persulfate d'ammonium et le chlorure ferrique, ces oxydants étant présents dans la composition (A) ou appliqués simultanément ou séquentiellement de façon séparée de préférence après la composition (A) au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture; ou

30

bien

(iv) les permanganates ou 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).

5 L'application des compositions (A) et (B) est de préférence séparée par une étape de rinçage.

Dans la formule (I), les radicaux alkyle ou alcoxy inférieurs désignent de préférence des radicaux en C₁-C₆.

10 Parmi les composés préférés de l'invention, on citera le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le (5 ou 6)-acétoxy-(6 ou 5)-hydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 15 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole et leurs sels.

Dans la formule des colorants quinoniques (II) et (III) cités ci-dessus, les groupements alkyle et alcoxy désignent de préférence des groupements ayant 1 à 6 atomes de carbone, le groupement acyle désigne de 20 préférence un groupement comportant 2 à 4 atomes de carbone.

Les colorants quinoniques particulièrement préférés conformément à l'invention, sont choisis parmi :

25 la 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone,
la 2,5-dihydroxy 1,4-naphtoquinone,
la 2-hydroxy 3-méthoxy 1,4-naphtoquinone,
la 2,3-dihydroxy 1,4-naphtoquinone,
la 2,5,7-trihydroxy 1,4-naphtoquinone,
30 la 5-hydroxy 1,4-naphtoquinone,
la 2,5,8-trihydroxy 1,4-naphtoquinone,
la 2-hydroxy 3-méthyl 1,4-naphtoquinone,
la 2,5-dihydroxy 3-méthyl 1,4-benzoquinone,
la 2,5-dihydroxy 3-méthoxy 6-méthyl 1,4-

benzoquinone,
la 2-carboxy 1-méthyl 3,5,6,8-tétrahydroxy-
anthraquinone,
la 1,2-dihydroxyanthraquinone,
la 1,2,4-trihydroxyanthraquinone,
la 3-carboxy 1,2,4-trihydroxyanthraquinone.

5 Dans la première variante, l'ion iodure
utilisé conformément à l'invention est de préférence un
iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium
10 et plus particulièrement l'iodure de potassium.

La proportion en ions iodure dans ces
compositions est de préférence comprise entre 0,007 et
4% en poids exprimée en ions I^- , et plus
particulièrement comprise entre 0,08 et 1,5% en poids
15 exprimée en ions I^- par rapport au poids total de la
composition (A).

La teneur en peroxyde d'hydrogène est
généralement comprise entre 1 et 40 volumes et de
préférence entre 2 et 20 volumes, et plus
20 particulièrement entre 3 et 10 volumes.

Le rapport en poids du dérivé d'indole associé
au(x) colorant(s) quinonique(s) défini(s) ci-dessus, par
rapport aux ions iodure, est compris de préférence entre
0,05 et 10 et plus particulièrement entre 0,5 et 2.

25 Dans la seconde variante du procédé conforme à
l'invention, les nitrites plus particulièrement
utilisables sont :

- des nitrites de métaux alcalins, alcalino-
terreux ou d'ammonium ou de tout autre cation
30 cosmétiquement acceptable lorsqu'il est utilisé pour la
teinture des cheveux humains vivants;

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

- ou encore des vecteurs de nitrite, c'est-à-
35 dire des composés qui, par transformation, génèrent un

nitrite.

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

5 L'anion nitrite exprimé sous forme de NO_2^- est présent dans des quantités suffisantes pour développer avec le dérivé d'indole appliqué dans la première étape, une coloration. Sa concentration est de préférence comprise entre 0,02 à 1 mole/litre.

10 Le pH de la composition (A) est de préférence compris entre 2 et 10.

15 Le pH de la composition (B) est acide et permet de réguler la coloration. Ce pH est compris de préférence entre 2 et 6 et en particulier est ajusté à environ 3 pour des durées de contact faibles et pour les nuances les plus foncées.

20 Une forme de réalisation préférée de l'invention consiste à appliquer dans un premier temps la composition (A) contenant le dérivé d'indole et dans un second temps la composition (B) contenant en milieu aqueux et acide, un nitrite.

25 Une autre forme de réalisation de l'invention peut consister à appliquer, dans un premier temps, une composition (A') contenant dans un milieu approprié pour la teinture, le dérivé d'indole en milieu neutre ou alcalin et un nitrite. Dans ce cas, on teint les cheveux en appliquant, dans un deuxième temps, une composition comprenant un milieu aqueux approprié pour la teinture, ajusté à un pH acide et de préférence compris entre 2 et 6.

30 Selon la troisième variante, l'oxydant particulièrement préféré est le periodate de sodium. Cet oxydant est utilisé de préférence dans des proportions de 3 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

35 Selon la quatrième variante, on utilise de

préférence le permanganate de potassium ou le bichromate de sodium. Ces permanganate ou bichromate étant utilisés de préférence à une molalité supérieure à 10^{-3} mole/1000 g et de préférence entre 10^{-2} mole/1000 g et 10^{-1} mole/1000 g.

Le pH de la composition contenant les anions permanganate ou bichromate est de préférence compris entre 2 et 5 et ajusté à ces valeurs par des acides inorganiques.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques, de préférence humaines, conforme à l'invention, est mis en oeuvre préférentiellement en appliquant sur ces fibres au moins une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins du 5,6-dihydroxyindole, au moins un colorant quinonique défini ci-dessus, en association avec des ions iodure, l'application de cette composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient, dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12.

Le procédé conforme à l'invention est mis en oeuvre de façon préférentielle en appliquant dans la première étape la composition (A) contenant les ions iodure sous la forme d'iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium, le 5,6-dihydroxyindole et le ou les colorant(s) quinonique(s) défini(s) ci-dessus, puis dans une deuxième étape, après éventuellement un rinçage intermédiaire, la composition (B) contenant le peroxyde d'hydrogène.

Le procédé conforme à l'invention est de préférence appliqué à la teinture des cheveux et en particulier à celle des cheveux humains vivants, auquel cas, le milieu utilisé doit être cosmétiquement acceptable.

Selon une forme de réalisation préférée, on rince les fibres kératiniques entre les deux étapes, ce qui permet, entre autre, d'éviter le tâchage du cuir chevelu lorsque la composition est utilisée pour la teinture des cheveux humains.

L'invention peut également être mise en oeuvre sans rinçage intermédiaire, ce qui permet notamment de diminuer les temps de pose.

La composition (A) utilisant le procédé selon l'invention et qui constitue un autre objet de l'invention est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture, le dérivé d'indole de formule (I), au moins un colorant quinonique tel que défini ci-dessus et au moins des ions iode ou nitrites.

Dans les compositions utilisées conformément à l'invention, le dérivé d'indole de formule (I) est généralement présent dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids et de préférence entre 0,03 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition (A).

La proportion en colorant quinonique de formule (II) défini ci-dessus, est de préférence comprise entre 0,01 et 5% en poids, et en particulier entre 0,05 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition (A).

Le procédé de teinture conforme à l'invention est mis en oeuvre en prévoyant des temps de pose, pour les différentes compositions appliquées dans chacune des étapes du procédé, compris entre 10 secondes et 45 minutes et de préférence de l'ordre de 2 à 25 minutes et plus particulièrement de l'ordre de 2 à 10 minutes.

La demanderesse a pu constater que la teinture réalisée grâce au procédé conforme à l'invention permettait d'obtenir des colorations rapides, pénétrant

5 bien dans les fibres, notamment les fibres kératiniques
humaines telles que les cheveux sans les dégrader. Ces
colorations présentent, par ailleurs, une résistance
améliorée aux agents extérieurs ou au traitement
d'ondulation permanente, en particulier une résistance
supérieure à la lumière et/ou au lavage par rapport aux
colorations obtenues, soit avec le 5,6-dihydroxyindole
seul, soit avec le colorant quinonique seul, utilisés
avec l'ion iodure, en mettant en oeuvre une composition
10 de peroxyde d'hydrogène.

On a également pu noter que les cheveux teints
plusieurs fois à la suite de la repousse grâce aux
procédés et aux compositions mises en oeuvre, selon
l'invention, étaient plus doux, plus brillants et
15 avaient de meilleures propriétés mécaniques que les
cheveux teints mettant en oeuvre des procédés et les
compositions de l'art antérieur.

Les compositions mises en oeuvre, dans le
procédé selon l'invention, peuvent se présenter sous des
20 formes diverses telles que de liquide plus ou moins
épaissi ou gélifié, de crème, d'émulsion, de mousse et
éventuellement être conditionnées dans des dispositifs
aérosols, ou bien sous d'autres formes appropriées pour
réaliser des teintures.

25 Le milieu approprié pour la teinture est
préférentiellement un milieu aqueux 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
30 propylique ou isopropylique, l'alcool tertibutylique,
l'éthylèneglycol, les éthers monométhylique, monoéthy-
lique, monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du
monoéthyléther de l'éthylèneglycol, le propylèneglycol,
les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropy-
35 lèneglycol, le lactate de méthyle. Les solvants

particulièrement préférés sont l'alcool éthylique, le propylèneglycol et les monoéthyl et monobutyléthers de l'éthylèneglycol.

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

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

Les compositions utilisées conformément à l'invention peuvent contenir tous autres adjuvants habituellement utilisés dans la teinture des fibres
25 kératiniques, et en particulier des adjuvants cosmétiquement acceptables lorsque ces compositions sont appliquées pour teindre des 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
30 tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 50% en poids, des épaississants présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids, des
35 parfums, des agents séquestrants, des agents filmogènes,

des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents de gonflement des fibres kératiniques.

5 Les épaississants peuvent être choisis plus particulièrement parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, les biopolymères comme la gomme de xanthane ou les scléroglycannes, les dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthyl-
10 cellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, les sels de sodium de la carboxyméthylcellulose et des polymères d'acide acrylique éventuellement réticulés. On peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite.

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

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

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

Lorsque la composition est utilisée sous forme de mousse, elle peut être conditionnée sous pression dans un dispositif aérosol en présence d'un agent propulseur et d'au moins un générateur de mousse. Les
30 agents générateurs de mousse peuvent être des polymères moussants, anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges ou des agents tensio-actifs du type défini ci-dessus.

35 Une forme de réalisation de l'invention

particulièrement préférée consiste à stocker de façon
séparée, d'une part, une composition (A1) contenant le
dérivé d'indole de formule (I) avec les iodures dans un
milieu eau/solvant ou dans un solvant organique anhydre
5 tel que défini ci-dessus, et d'autre part, une
composition (A2) contenant le ou les colorant(s)
quinonique(s) dans des solvants ou mélange de solvants
anhydres éventuellement différents, notamment du type de
ceux définis dans le brevet français n° 2 526 031 de la
10 demanderesse, et plus particulièrement des monoalcools
saturés, tels que l'éthanol, l'isopropanol et les
mono-alcools saturés à longue chaîne comme l'alcool
cétyle; les polyols, comme par exemple les
alcoylèneglycols tels que l'éthylèneglycol, le
15 propylèneglycol, le glycérol, le diéthylèneglycol; les
éthers de glycols tels que les mono-, di- et
triéthylèneglycols monoalcoyléthers comme par exemple le
monoéthyléther de l'éthylèneglycol, le monobutyléther de
l'éthylèneglycol, le monoéthyléther du diéthylèneglycol;
20 des esters comme l'acétate de monométhyléther de
l'éthylèneglycol, l'acétate de monoéthyléther de
l'éthylèneglycol; des esters d'acides gras saturés et
d'alcools inférieurs saturés comme le myristate ou le
palmitate d'isopropyle. Les solvants plus
25 particulièrement préférés sont l'éthanol, l'alcool
cétyle, le propylèneglycol et les monoéthyl et
monobutyléthers de l'éthylèneglycol.

Lorsqu'on envisage d'utiliser à titre de
composition (A) la composition contenant le peroxyde
30 d'hydrogène, il est possible de stocker de façon
séparée, comme indiqué ci-dessus :

(a) une composition (A'1) contenant le
5,6-dihydroxyindole dans un milieu approprié pour la
teinture;

35 (b) une composition (A'2) contenant le ou les

colorant(s) quinonique(s) dans un milieu approprié pour la teinture; et

5 (c) une composition (A'3) contenant le peroxyde d'hydrogène en solution dans un milieu approprié pour la teinture.

Ces solutions de colorants ou d'oxydant stockées séparément peuvent être mélangées juste avant l'emploi.

10 En vue de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, les différentes compositions peuvent être conditionnées dans un dispositif à plusieurs compartiments encore appelé "kit" ou nécessaire de teinture, comportant tous les composants destinés à être appliqués, pour une même teinture, sur
15 les fibres kératiniques, en applications successives avec ou sans prémélange.

De tels dispositifs sont connus en eux-mêmes et peuvent comporter un premier compartiment contenant la composition (A) contenant le dérivé d'indole de
20 formule (I), le(s) colorant(s) quinonique(s) défini(s) ci-dessus, en présence des ions iodure, dans un milieu approprié pour la teinture et dans un second compartiment la composition (B) à base de peroxyde d'hydrogène.

25 Un dispositif particulièrement bien adapté pour la mise en oeuvre de l'invention est constitué par un ensemble distributeur du type de ceux décrits par la demanderesse dans la demande de brevet français n° 2 586 913 comportant deux poches séparées réunies
30 dans un étui souple, les deux poches renfermant, pour l'une d'entre elles, au moins le colorant quinonique dans un solvant anhydre tel que défini ci-dessus, et pour l'autre, au moins le dérivé d'indole de formule (I) et l'iodure dans un milieu eau-solvant(s) également
35 défini ci-dessus.

Les dispositifs à plusieurs compartiments utilisés selon l'invention peuvent être équipés d'un troisième, d'un quatrième et éventuellement d'un cinquième compartiment, notamment lorsque les milieux utilisés pour la composition (A) à base du dérivé d'indole de formule (I) et/ou de colorant(s) quinonique(s), sont des milieux anhydres. On procède dans ce cas avant emploi, au mélange avec un support aqueux approprié pour la teinture, présent dans un autre compartiment.

Selon une autre forme de mise en oeuvre de l'invention, la composition (A) contenant le dérivé d'indole de formule (I), le(s) colorant(s) quinonique(s) et l'ion iodure, en milieu solvant anhydre, peut être appliquée directement sur des fibres kératiniques humides.

Les dispositifs à plusieurs compartiments ou "kits", utilisés conformément à l'invention, peuvent être équipés de moyens de mélange, au moment de l'emploi, connus en eux-mêmes et leur contenu peut être conditionné sous atmosphère inerte.

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

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

EXEMPLE 1

On procède à la coloration de cheveux gris naturels contenant 90% de blancs en appliquant successivement deux compositions (A) et (B) et en rinçant entre les deux applications.

On conditionne dans un dispositif à trois compartiments ou "kit" les compositions (A1), (A2) et (B) suivantes :

10 Composition (A1)

- 5,6-dihydroxyindole		0,15 g
- Iodure de potassium		0,15 g
- Alcool éthylique		2,00 g
- Acide citrique	qs	pH = 5
- Eau	qsp	100,00 g

20 Composition (A2)

- 2,5-dihydroxy 1,4-naphtoquinone		0,80 g
- Alcool éthylique absolu		30,00 g
- Acide citrique		1,00 g
- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	qsp	100,00 g

25

Composition (B)

Solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes,
pH = 3.

30

On réalise une composition (A) en mélangeant au moment de l'emploi 80 g de la composition (A1) avec 20 g de la composition (A2).

On applique le mélange obtenu sur les cheveux.

Après 15 minutes de pose, on rince les cheveux à l'eau et on fait suivre par l'application de la composition (B) pendant 5 minutes.

5 Après rinçage et séchage, les cheveux sont colorés en un blond clair cuivré.

EXEMPLE 2

10 On procède à la coloration de cheveux gris naturels à 90% de blancs en appliquant successivement deux compositions (A) et (B) et en rinçant entre les deux applications.

15 On conditionne dans un dispositif à 3 compartiments ou "kit" les compositions (A1), (A2) et (B) suivantes :

Composition (A1)

20	- 5,6-dihydroxyindole	0,25 g
	- Iodure de potassium	0,15 g
	- Gomme de guar vendue sous la dénomination JAGUAR HP 60 par la Société CELANESE	1,00 g
25	- Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,00 g MA
	- Ether monobutylique de l'éthylène glycol	3,00 g
30	- pH spontané = 6,5	
	- Conservateur	qs
	- Eau	qsp 100,00 g

Composition (A2)

	- 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	1,50 g
	- Alcool éthylique absolu	30,00 g
	- Acide citrique	1,00 g
5	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	qsp 100,00 g

Composition (B)

10	- Peroxyde d'hydrogène	3,75 g
	- Lauryl sulfate d'ammonium	6,70 g
	- Gomme arabique	1,00 g
	- Parfum	qs
	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1	qs pH = 4
15	- Eau	qsp 100,00 g

On réalise une composition (A) par mélange extemporané de 80 g de la composition (A1) avec 20 g de la composition (A2).

20 On applique le mélange sur les cheveux.

Après 20 minutes de pose, on les rince et on applique ensuite la composition (B) pendant 5 minutes.

Après rinçage et séchage, on obtient une coloration blond doré cuivré.

25

EXEMPLE 3

On procède à la coloration de cheveux gris naturels à 90% de blancs en appliquant successivement deux compositions (A) et (B) et en rinçant entre les deux applications.

On conditionne dans un dispositif à trois compartiments ou "kit" les compositions (A1), (A2) et (B) suivantes :

Composition (A1)

- 5,6-dihydroxyindole		0,20 g
- Iodure de potassium		0,20 g
- Propylèneglycol		2,00 g
- Acide citrique	qs	pH = 5,5
- Eau	qsp	100,00 g

Composition (A2)

- 2,5-dihydroxy 3-méthyl		
1,4-benzoquinone		1,00 g
- Alcool éthylique absolu		25,00 g
- Propylèneglycol		5,00 g
- Acide citrique		1,20 g
- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles		
d'oxyde d'éthylène	qsp	100,00 g

Composition (B)

Solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 10 volumes, pH = 3.

On applique cette composition sur les cheveux.
Après une pose de 15 minutes, on rince à l'eau
et on applique la composition (B) pendant 4 minutes.

10 EXAMPLE 4

Composition (A)

Composition (B)

On utilise celle de l'exemple 2.

On applique la composition (A) sur les cheveux pendant 10 minutes.

5 On rince à l'eau puis on applique la composition (B) de peroxyde d'hydrogène pendant 5 minutes.

On obtient, après rinçage et séchage, une nuance blond clair doré beige.

EXEMPLE 5

10

On procède comme à l'exemple 4, mais en appliquant la composition (B) de peroxyde d'hydrogène avant la composition (A) de colorant.

15 On obtient une nuance blond clair acajou cuivré.

EXEMPLE 6

20 On procède à la coloration de cheveux gris naturels à 90% de blancs en appliquant successivement deux compositions (A) et (B) et en rinçant entre les deux applications.

Composition (A)

25

- 5,6-dihydroxyindole	0,15 g
- Iodure de potassium	0,10 g
- Alcool éthylique	10,00 g
- 2-carboxy 1-méthyl 3,5,6,8-tétra-	
30 hydroxyanthraquinone	0,10 g
- 2,5-dihydroxy 3-méthoxy 6-méthyl	
1,4-benzoquinone	0,30 g
- Polyéthylèneglycol à 6 moles	
d'oxyde d'éthylène	12,00 g
35 - Eau	qsp 100,00 g

Composition (B)

Solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes,
pH = 3.

5 On applique sur les cheveux la composition (A)
pendant 15 minutes.

Après rinçage à l'eau, on applique la
composition (B) de peroxyde d'hydrogène pendant 5
minutes.

10 Après rinçage et séchage, on obtient une
coloration blond doré mat.

EXEMPLE 7

15 On reproduit l'exemple 2 en conditionnant les
compositions (A1) et (A2) dans un dispositif tel que
décrit dans le brevet français n° 2 586 913, c'est-à-
dire dans deux poches séparées réunies dans un étui
souple dont on entaille l'embout pour délivrer
directement sur les cheveux 80 g de la composition (A1)
20 et 20 g de la composition (A2), la composition (A2)
renfermant en outre par rapport à l'exemple 2, 1,8% en
poids d'un épaississant : hydroxypropylcellulose vendue
sous la dénomination KLUCEL G par la Société HERCULES.

EXEMPLE 8Composition (A)

5	- Iodure de sodium	0,20 g
	- Alcool éthylique	5,00 g
	- Propylèneglycol	5,00 g
	- Gomme de xanthane vendue sous la dénomination de RHODOPOL SC par la	
10	Société RHONE POULENC	1,50 g
	- Conservateur qs	
	- Triéthanolamine qs pH = 6,5	
	- Eau déminéralisée qsp	100,00 g

15 Composition (B)

	- 5,6-dihydroxyindole	0,20 g
	- 2,5-dihydroxy 1,4-naphtoquinone	0,20 g
	- 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	0,15 g
20	- Ethanol	18,00 g
	- Hydroxy propyl cellulose vendue sous la dénomination de KLUCEL G par la Société HERCULES	0,60 g
	- Acide lactique	0,50 g
25	- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène	qsp 100,00 g

La composition (A) est appliquée pendant 15 minutes sur des cheveux naturels gris à 90% blancs.

30 Après rinçage, on applique pendant 15 minutes un mélange poids pour poids de la composition (B) et d'eau oxygénée à pH 3 titrant 20 volumes. On rince et on sèche. On obtient alors des cheveux colorés dans une nuance blond beige.

EXEMPLE 9Composition (A1)

5	- 5-acétoxy 6-hydroxyindole	0,20 g	
	- Ethanol	11,00 g	
	- Gomme de guar vendue sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société CELANESE	1,00 g	
10	- Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,00 g MA	
	- Conservateurs	qs	
15	- Acide citrique	qs	pH = 6
	- Eau déminéralisée	qsp	100,00 g

Composition (A2)

20	- 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	1,50 g	
	- Alcool éthylique absolu	30,00 g	
	- Acide citrique	1,00 g	
	- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène	qsp	100,00 g

25

Composition (B)

	- Méta-periodate de sodium	3,50 g	
	- Alcool éthylique	5,00 g	
30	- Acide citrique	qs	pH = 4
	- Eau déminéralisée	qsp	100,00 g

5 Au moment de l'emploi, on mélange 80 g de la composition (A1) avec 20 g de la composition (A2). Le mélange obtenu est appliqué 20 minutes sur des cheveux naturels gris à 90% de blancs. On rince alors puis on applique pendant 15 minutes la composition (B). On rince à nouveau et on sèche. Les cheveux sont colorés dans une nuance blond cuivré.

EXEMPLE 10

10

Composition (A)

- | | | | |
|----|-----------------------------|--------------|----------|
| | - Permanganate de potassium | | 0,40 g |
| | - Acide chlorhydrique | qs pH = 3 | |
| 15 | - Eau | qsp | 100,00 g |

Composition (B)

- | | | | |
|----|--|--------------|----------|
| | - 5,6-dihydroxyindole | | 0,35 g |
| 20 | - 2-hydroxy 3-méthyl 1,4-naphtoquinone | | 0,20 g |
| | - 2,5-dihydroxy 1,4-naphtoquinone | | 0,15 g |
| | - Monoéthyléther de l'éthylèneglycol | | 12,00 g |
| | - Polyéthylèneglycol à 6 moles | | |
| | d'oxyde d'éthylène | | 15,00 g |
| 25 | - Triéthanolamine | qs pH = 5 | |
| | - Eau déminéralisée | qsp | 100,00 g |

30 On applique la composition (A) pendant 15 minutes sur des cheveux naturels gris à 90% de blancs puis on rince. On applique alors pendant 20 minutes la composition (B) et on rince à nouveau. Après séchage, les cheveux sont teints dans une nuance châtain à tendance mate.

EXEMPLE 11Composition (A1)

5	- Bromhydrate de 2-méthyl 5,6-di-hydroxyindole	0,25 g
	- Iodure de potassium	0,25 g
	- Propylèneglycol	10,00 g
10	- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination de NATROSOL 250 HHR par la Société AQUALON	1,50 g
	- Conservateur qs	
	- Triéthanolamine qs pH = 6	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,00 g

15

Composition (A2)

	- 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	1,00 g
	- 2,5-dihydroxy 1,4-naphtoquinone	0,50 g
20	- Alcool éthylique absolu	30,00 g
	- Acide citrique	1,00 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	qsp 100,00 g

25

On applique sur des cheveux naturels gris à 90% de blancs le mélange extemporané des compositions (A1) et (A2) dans le rapport pondéral 4/1.

30

Après 15 minutes de pose, on rince les cheveux puis on applique ensuite pendant 5 minutes une solution d'eau oxygénée à pH 3 titrant 20 volumes en H₂O₂. Après rinçage et séchage, les cheveux sont colorés dans une nuance blond clair cuivré irisé.

EXEMPLE 12Composition (A)

5	- 5,6-dihydroxyindole		0,20 g
	- 2-hydroxy 3-méthoxy 1,4-naphtoquinone		0,15 g
	- Ethanol		6,50 g
	- Propylèneglycol		2,00 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles		
10	d'oxyde d'éthylène		14,00 g
	- Acide citrique	qs	pH = 4,5
	- Eau déminéralisée	qsp	100,00 g

Composition (B)

15	- Nitrite de sodium		2,00 g
	- Acide chlorhydrique	qs	pH = 3,8
	- Eau déminéralisée	qsp	100,00 g

20 La composition (A) est appliquée 20 minutes sur des cheveux naturels gris à 90% de blancs. On rince puis on applique pendant 5 minutes la composition (B) avant de rincer à nouveau. Après séchage, les cheveux sont colorés dans une nuance blond foncé doré.

EXEMPLE 13Composition (A)

5	- 5,6-dihydroxyindole	0,30 g
	- 2,3-dihydroxy 1,4-naphtoquinone	0,10 g
	- 2,5-dihydroxy 3-méthoxy 6-méthyl 1,4-benzoquinone	0,10 g
	- 1,2,4-trihydroxyanthraquinone	0,01 g
10	- Monobutyléther de 1'éthylèneglycol	12,00 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	20,00 g
	- Acide citrique	0,10 g
	- Eau déminéralisée	qsp 100,00 g

15

Composition (B)

	- Méta-periodate de sodium	3,50 g
	- Alcool éthylique	5,00 g
20	- Acide citrique	qs pH = 4
	- Eau déminéralisée	qsp 100,00 g

On applique pendant 20 minutes la composition (A) sur des cheveux naturels gris à 90% de blancs. Après rinçage, on applique pendant 15 minutes la composition (B). On rince à nouveau et on sèche. Les cheveux sont colorés dans une nuance blond doré mat.

25

EXEMPLE 14Composition (A)

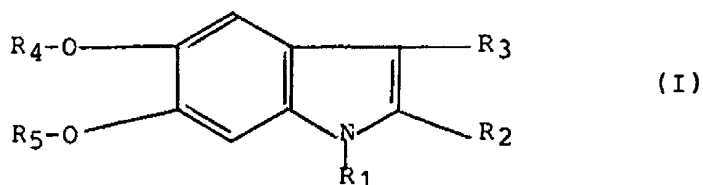
5	- 5,6-dihydroxyindole	0,15 g
	- Iodure de potassium	0,15 g
	- 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	0,15 g
	- Alcool éthylique	15,00 g
	- Hydroxy propyl cellulose vendue sous	
10	la dénomination de KLUCEL G par la	
	Société HERCULES	1,00 g
	- Acide lactique	0,20 g
	- Eau déminéralisée	qsp 100,00 g

- 15 Cette composition est appliquée 20 minutes sur
des cheveux naturels gris à 90% de blancs. Après
rinçage, les cheveux sont traités avec une eau oxygénée
titrant 20 volumes ajustée avant emploi à pH 8 avec de
la triéthanolamine. Après 10 minutes de pose, on rince à
- 20 nouveau et on sèche. Les cheveux sont alors colorés dans
une nuance blond foncé doré légèrement cuivré.

REVENDICATIONS

1. Procédé de teinture des fibres
kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique
sur ces fibres au moins une composition (A) contenant
dans un milieu approprié pour la teinture :

a/ au moins un dérivé d'indole de formule :

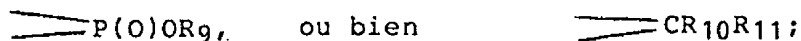


dans laquelle :

15 R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou un groupement $-\text{SiR}_6\text{R}_7\text{R}_8$;

20 R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou bien un groupement alkyle inférieur ou un groupement carboxyle, un groupement alcoxycarbonyle inférieur ou un groupement $-\text{COOSiR}_6\text{R}_7\text{R}_8$;

25 R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un groupement formyle, un groupement acyle en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, linéaire ou ramifié, un groupement $-\text{SiR}_6\text{R}_7\text{R}_8$, un groupement $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_9)_2$, un groupement R_9OSO_2 ou bien R_4 et R_5 , conjointement avec les atomes d'oxygène auxquels ils sont liés, forment un
30 cycle contenant éventuellement un groupement carbonyle, un groupement méthylène, un groupement thiocarbonyle ou un groupement :

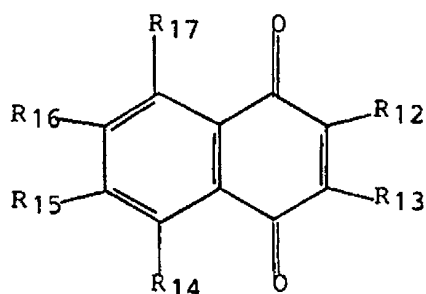


35 R_9 et R_{10} représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, R_{11} représente un

groupement alcoxy inférieur ou un groupement mono- ou dialkylamino, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentant des groupements alkyle inférieurs, linéaires ou ramifiés, et les sels d'addition avec des acides minéraux ou organiques ainsi que les sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'amines correspondants;

b/ au moins un colorant quinonique choisi parmi :

(i) les hydroxy 1,4-naphtoquinones :

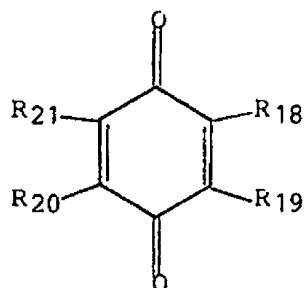


dans laquelle :

- lorsque R₁₂ désigne OH, R₁₃ désigne un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, ou bien un groupement hydroxyle, alcoxy, nitro, alkyle ou acyle, R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₇ désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle ou acyle;

- lorsque R₁₄ désigne OH, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, méthoxy, nitro ou un atome d'halogène; R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, un groupement méthyle ou méthoxy; R₁₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou méthoxy;

(ii) les dérivés de benzoquinone :



(III)

5
10 dans laquelle R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁ désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle, éventuellement hydroxylé, phényle éventuellement substitué par OH, l'un au moins des substituants R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁ étant différent
15 d'hydrogène, R₁₈ et R₂₁, ou bien R₁₉ et R₂₀ ne pouvant désigner simultanément alkyle, et lorsque l'un des radicaux R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁ désigne un groupement méthyle, hydroxyle ou méthoxy, au moins l'un des autres substituants est différent de l'hydrogène, et lorsque
20 deux des substituants R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques, sont situés en para l'un par rapport à l'autre, désignent hydroxyle ou méthoxy, au moins l'un des deux autres substituants est différent de l'hydrogène;

(iii) des hydroxyanthraquinones choisies parmi
25 la 1,2-dihydroxyanthraquinone, la 1,4-dihydroxyanthraquinone, le 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la 1,2,7-trihydroxyanthraquinone, la 1,2,5,8-tétrahydroxyanthraquinone, la 3-carboxy 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la 2-carboxy 1-méthyl 3,5,6,8-tétrahydroxyanthraquinone, la 3-sulfo 1,2,4-trihydroxyanthraquinone,
30 la 3-sulfo 1,2-dihydroxyanthraquinone, la 5,8-dichloro-1,4-dihydroxyanthraquinone, la 1,8-dihydroxy 3-hydroxy méthylantraquinone;

la couleur étant révélée par un système oxydant constitué par :

- 5 (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 cette composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient dans un milieu approprié pour la teinture, soit
- 10 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
- b) des ions iodure à un pH compris entre 3 et 11, lorsque la composition (A) contient du peroxyde d'hydrogène;
- 15 (ii) des nitrites, l'application de la composition (A) étant, dans ce cas, suivie par l'application d'une composition (B), constituée par une composition aqueuse présentant un pH acide, la composition (A) ou la composition (B)
- 20 contenant au moins un nitrite;
- (iii) des oxydants choisis parmi l'acide periodique et les periodates, 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 (IV), le persulfate d'ammonium et le chlorure ferrique, ces oxydants étant présents dans la composition (A) ou appliqués simultanément ou
- 25 séquentiellement de façon séparée au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, ou bien
- 30 (iv) un permanganate ou un bichromate, 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).
- 35

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les ions iodure sont choisis parmi les iodures de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

5 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la proportion en ions iodure est comprise entre 0,007 et 4% en poids exprimée en ions I^- , et de préférence entre 0,08 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la teneur en peroxyde d'hydrogène est comprise entre 1 et 40 volumes et de préférence entre 2 et 20 volumes.

15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le rapport en poids du dérivé d'indole de formule (I) associé au(x) colorant(s) quinonique(s) par rapport aux ions iodure, est compris de préférence entre 0,05 et 10 et plus particulièrement entre 0,5 et 2.

20 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les nitrites sont choisis parmi les nitrites de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium, les dérivés organiques de nitrites ou des vecteurs de nitrites générant, par transformation, un
25 nitrite.

7. Procédé selon la revendication 1 ou 6, caractérisé par le fait que l'anion nitrite exprimé sous forme de NO_2^- est présent dans une quantité comprise entre 0,02 à 1 mole/litre.

30 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le système oxydant est constitué par le periodate de sodium.

35 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les permanganates et bichromates sont choisis parmi le permanganate de

potassium et le bichromate de sodium.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 9, caractérisé par le fait que les permanganates ou bichromates sont utilisés dans des proportions supérieures à 10^{-3} mole/1000 g.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que les dérivés d'indole sont choisis parmi le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy 5-éthoxyindole, le (5 ou 6)-acétoxy (6 ou 5)-hydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole et leurs sels.

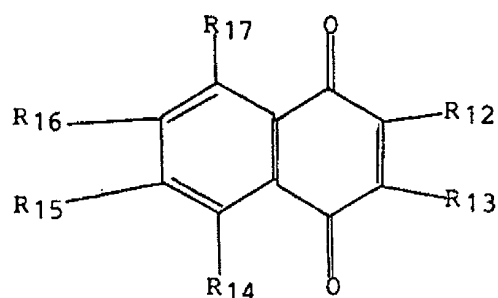
15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que les colorants quinoniques sont choisis parmi la 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2,5-dihydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2-hydroxy 3-méthoxy 1,4-naphtoquinone, la 2,3-dihydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2,5,7-trihydroxy 1,4-naphtoquinone, la 5-hydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2,5,8-trihydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2-hydroxy 3-méthyl 1,4-naphtoquinone, la 2,5-dihydroxy 3-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2,5-dihydroxy 3-méthoxy 6-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2-carboxy 1-méthyl 3,5,6,8-tétra-
20 hydroxyanthraquinone, la 1,2-dihydroxyanthraquinone, la 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la 3-carboxy 1,2,4-trihydroxyanthraquinone.

30 13. Procédé de teinture des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture :

a/ au moins du 5,6-dihydroxyindole,

b/ au moins un colorant quinonique choisi
parmi :

35 (i) les hydroxy 1,4-naphtoquinones :



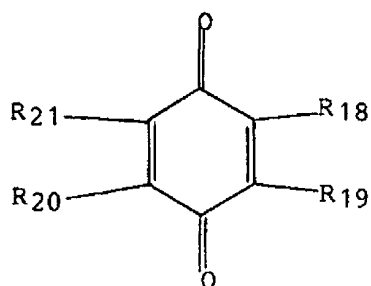
(I)

dans laquelle :

- lorsque R12 désigne OH, R13 désigne un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, ou bien un groupement hydroxyle, alcoxy, nitro, alkyle ou acyle, R14, R15, R16 et R17 désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle ou acyle;

- lorsque R14 désigne OH, R12 et R13, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, méthoxy, nitro ou un atome d'halogène; R15 et R16, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, un groupement méthyle ou méthoxy; R17 désigne un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou méthoxy;

(ii) les dérivés de benzoquinone :



(II)

dans laquelle R18, R19, R20, R21 désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle, éventuellement hydroxylé, phényle éventuellement substitué par OH, l'un au moins des substituants R18, R19, R20, R21 étant différent

d'hydrogène, R₁₈ et R₂₁, ou bien R₁₉ et R₂₀ ne pouvant désigner simultanément alkyle, et, lorsque l'un des radicaux R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁ désigne un groupement méthyle, hydroxyle ou méthoxy, au moins l'un des autres substituants est différent de l'hydrogène, et lorsque
5 deux des substituants R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques, sont situés en para l'un par rapport à l'autre, désignent hydroxyle ou méthoxy, au moins l'un des deux autres substituants est différent de l'hydrogène;

10 (iii) des hydroxyanthraquinones choisies parmi la 1,2-dihydroxyanthraquinone, la 1,4-dihydroxyanthraquinone, le 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la 1,2,7-trihydroxyanthraquinone, la 1,2,5,8-tétrahydroxyanthraquinone, la 3-carboxy 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la 2-carboxy 1-méthyl 3,5,6,8-tétrahydroxyanthraquinone, la 3-sulfo 1,2,4-trihydroxyanthraquinone,
15 la 3-sulfo 1,2-dihydroxyanthraquinone, la 5,8-dichloro-1,4-dihydroxyanthraquinone, la 1,8-dihydroxy 3-hydroxyméthylanthraquinone;

20 c/ associé, soit avec des ions iodure, soit avec du peroxyde d'hydrogène,

l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient dans un milieu aqueux approprié pour la
25 teinture

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

30 - soit des ions iodure à un pH compris entre 3 et 11 lorsque la composition (A) contient du peroxyde d'hydrogène.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'on applique sur les

fibres, dans une première étape, une composition (A) contenant des ions iodure sous forme d'iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium, le 5,6-dihydroxyindole et au moins un colorant quinonique tel que défini dans la revendication 13, dans un milieu approprié pour la teinture, dans une seconde étape, la composition (B) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12.

10 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que les étapes du procédé sont séparées par une étape de rinçage.

15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que les étapes du procédé sont mises en oeuvre sans rinçage intermédiaire.

20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que l'on applique les différentes compositions (A) et (B) avec des temps de pose compris entre 10 secondes et 45 minutes et de préférence compris entre 2 et 25 minutes.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que le dérivé d'indole est présent dans la composition (A) dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids et de préférence comprises entre 0,03 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé par le fait que les colorants quinoniques sont présents dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids et de préférence entre 0,05 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu aqueux constitué par l'eau ou un mélange eau-solvant(s) organique(s).

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu constitué par un ou plusieurs solvant(s) anhydre(s).

22. Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé par le fait que les solvants sont choisis parmi l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tertiobutylique, l'éthylène glycol, les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du mono éthyléther de l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylène glycol et le lactate de méthyle.

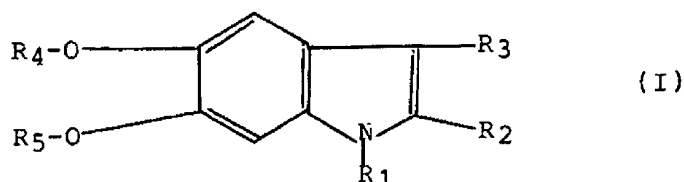
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé par le fait que les compositions mises en oeuvre contiennent en plus un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les amides gras, les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents épaississants, les parfums, les agents séquestrants, les agents filmogènes, les agents de traitement, les agents dispersants, les agents de conditionnement, les agents conservateurs, les agents opacifiants, les agents de gonflement des fibres kératiniques.

24. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, à la teinture des cheveux humains.

25. Composition tinctoriale des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture :

(a) au moins un dérivé d'indole de formule :

5



10 dans laquelle :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou un groupement $-\text{SiR}_6\text{R}_7\text{R}_8$;

15 R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou bien un groupement alkyle inférieur ou un groupement carboxyle, un groupement alcoxycarbonyle inférieur ou un groupement $-\text{COOSiR}_6\text{R}_7\text{R}_8$;

20 R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un groupement formyle, un groupement acyle en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, linéaire ou ramifié, un groupement $-\text{SiR}_6\text{R}_7\text{R}_8$, un groupement $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_9)_2$, un groupement R_9OSO_2 ou bien R_4 et R_5 , conjointement avec les atomes d'oxygène auxquels ils sont liés, forment un cycle contenant éventuellement un groupement carbonyle, un groupement méthylène, un groupement thiocarbonyle ou un groupement :

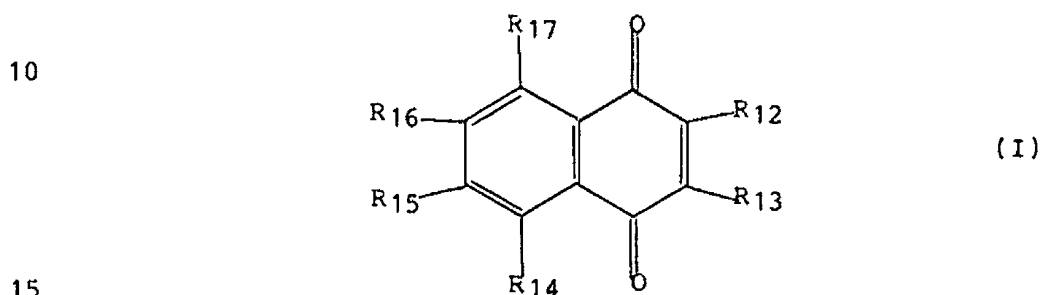
30 $\text{P}(\text{O})(\text{OR}_9)_2$, ou bien $\text{CR}_{10}\text{R}_{11}$;

R_9 et R_{10} représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, R_{11} représente un groupement alcoxy inférieur ou un groupement mono- ou dialkylamino, R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, 35 représentant des groupements alkyle inférieurs,

linéaires ou ramifiés, et les sels d'addition avec des acides minéraux ou organiques ainsi que les sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'amines correspondants;

5 (b) au moins un colorant quinonique choisi parmi :

(i) les hydroxy 1,4-naphtoquinones de formule :



dans laquelle :

- lorsque R₁₂ désigne OH, R₁₃ désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupement hydroxyle, alcoxy, nitro, alkyle ou acyle; R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇ désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle ou acyle; ou bien

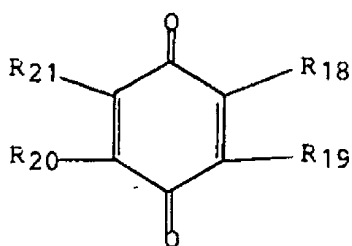
20

- lorsque R₁₄ désigne OH, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, méthoxy, nitro, un atome d'halogène; R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, un groupement méthyle ou méthoxy; R₁₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou méthoxy;

25

30

(ii) les dérivés de benzoquinone répondant à la formule :



(II)

5

dans laquelle :

10 R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁ désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle, éventuellement hydroxylé, phényle éventuellement substitué par OH, l'un au moins des substituants R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁ étant différent d'hydrogène, R₁₈ et R₂₁, ou bien R₁₉ et R₂₀ ne pouvant désigner simultanément alkyle, et lorsque l'un des
15 radicaux R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁ désigne un groupement méthyle, hydroxyle ou méthoxy, au moins l'un des autres substituants est différent de l'hydrogène et lorsque deux des substituants R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques, sont situés en para l'un par rapport à l'autre,
20 désignent hydroxyle ou méthoxy, au moins l'un des deux autres substituants est différent de l'hydrogène;

(iii) des hydroxyanthraquinones choisis parmi la 1,2-dihydroxyanthraquinone, la 1,4-dihydroxyanthraquinone, la 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la
25 1,2,7-trihydroxyanthraquinone, la 1,2,5,8-tétrahydroxyanthraquinone, la 3-carboxy 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la 2-carboxy 1-méthyl 3,5,6,8-tétrahydroxyanthraquinone, la 3-sulfo 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la 3-sulfo 1,2-dihydroxyanthraquinone, la 5,8-dichloro
30 1,4-dihydroxyanthraquinone, la 1,8-dihydroxy 3-hydroxyméthylantraquinone; et

c/ des ions iodure ou nitrites.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que les colorants quinoniques

sont choisis parmi le 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2,5-dihydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2-hydroxy 3-méthoxy 1,4-naphtoquinone, la 2,3-dihydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2,5,7-trihydroxy 1,4-naphtoquinone, la 5-hydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2,5,8-trihydroxy 1,4-naphtoquinone, la 2-hydroxy 3-méthyl 1,4-naphtoquinone, la 2,5-dihydroxy 3-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2,5-dihydroxy 3-méthoxy 6-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2-carboxy 1-méthyl 3,5,6,8-tétrahydroxyanthraquinone, la 1,2-dihydroxyanthraquinone, la 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la 3-carboxy 1,2,4-trihydroxyanthraquinone.

27. Composition selon la revendication 25 ou 26, caractérisée par le fait que le dérivé d'indole est le 5,6-dihydroxyindole.

28. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comprend, dans un premier compartiment, une composition (A) contenant un dérivé d'indole de formule (I) et au moins un colorant quinonique tel que défini dans la revendication 1 et dans ce même compartiment ou dans un second compartiment, une partie ou l'ensemble du système oxydant.

29. Dispositif selon la revendication 28, caractérisé par le fait qu'il comprend, dans un premier compartiment, une composition (A) contenant un dérivé d'indole et au moins un colorant quinonique tels que définis dans la revendication 1 et des ions iodure, dans un milieu approprié pour la teinture et dans un second compartiment, une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12.

30. Dispositif selon la revendication 28, caractérisé par le fait qu'il comprend en plus un troisième compartiment contenant un milieu aqueux destiné à être mélangé au moment de l'emploi avec le contenu du premier compartiment, contenant la composition (A) en

milieu solvant anhydre.

5 31. Dispositif selon la revendication 28, caractérisé par le fait que le premier compartiment contient la composition (A) contenant au moins un dérivé d'indole et le colorant quinonique définis dans la revendication 1, et dans un second compartiment, une composition contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, un permanganate, un bichromate ou un periodate.

10 32. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" selon la revendication 28, caractérisé par le fait qu'il comporte dans un premier compartiment une composition contenant au moins un dérivé d'indole et au moins un colorant quinonique définis dans la
15 revendication 1, et dans un second compartiment, une composition aqueuse présentant un pH acide contenant un nitrite.

20 33. Dispositif selon la revendication 28, caractérisé par le fait que le premier compartiment contient le dérivé d'indole et le colorant quinonique définis dans la revendication 1 et un nitrite, et que le second compartiment contient une composition aqueuse acide.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900077
BO 1405

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
D,Y	GB-A-2 185 498 (L'OREAL) * Page 1, ligne 43 - page 3, ligne 41; revendications 1-34 *	1-33	A 61 K 7/13
D,Y	GB-A-2 093 867 (L'OREAL) * Revendications 1-15 *	1-33	
D,Y	GB-A-2 110 722 (L'OREAL) * Revendications 1-16 *	1-33	
D,Y	GB-A-2 132 643 (L'OREAL) * Revendications 1-16 *	1-33	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			A 61 K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
08-03-1989		TZSCHOPPE, D.A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900077
B0 1405

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15/03/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2185498	22-07-87	FR-A, B 2593061	24-07-87
		FR-A, B 2593062	24-07-87
		DE-A- 3701026	23-07-87
		AU-A- 6781187	23-07-87
		AU-A- 6781287	23-07-87
		GB-A- 2186891	26-08-87
		NL-A- 8700115	17-08-87
		NL-A- 8700116	17-08-87
		JP-A- 62238877	19-10-87
		JP-A- 62238878	19-10-87
		BE-A- 1000073	02-02-88
		BE-A- 1000074	02-02-88
		US-A- 4804385	14-02-89
GB-A- 2093867	08-09-82	BE-A- 892301	26-08-82
		FR-A, B 2500749	03-09-82
		LU-A- 83177	10-09-82
		DE-A- 3207036	16-09-82
		JP-A- 57158717	30-09-82
		CA-A- 1180281	01-01-85
		CH-B- 651202	13-09-85
		US-A- 4602913	29-07-86
GB-A- 2110722	22-06-83	BE-A- 895224	02-06-83
		FR-A, B 2517200	03-06-83
		DE-A- 3244454	09-06-83
		JP-A- 58109406	29-06-83
		LU-A- 83807	01-09-83
		CA-A- 1180283	01-01-85
		CH-B- 655439	30-04-86
GB-A- 2132643	11-07-84	FR-A, B 2537433	15-06-84
		DE-A- 3344438	14-06-84
		BE-A- 898416	08-06-84
		JP-A- 59112911	29-06-84
		LU-A- 84511	22-10-84
		CA-A- 1202567	01-04-86
		CH-B- 659942	13-03-87