

CH 678 148 A5



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 678 148 A5

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>: A 61 K 7/13

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑰ Numéro de la demande: 203/89	⑦ Titulaire(s): L'OREAL, Paris 8e (FR)
⑲ Date de dépôt: 24.01.1989	
⑳ Priorité(s): 26.01.1988 LU 87113	⑧ Inventeur(s): Grollier, Jean-François, Paris (FR)
㉑ Brevet délivré le: 15.08.1991	
㉒ Fascicule du brevet publié le: 15.08.1991	⑨ Mandataire: Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Procédé de teinture des fibres kératiniques et composition de teinture mettant en oeuvre un dérivé d'indole, un colorant quinonique et un système oxydant.

⑤⑦ On décrit un procédé de teinture des fibres kératiniques consistant à appliquer une composition (A) contenant:

- a) au moins un dérivé d'indole,
- b) un colorant quinonique choisi parmi:
  - (i) les hydroxy 1,4-naphtoquinones,
  - (ii) les dérivés de benzoquinone,
  - (iii) les hydroxyanthraquinones.

La couleur étant révélée par un système oxydant constitué par:

- (i) des ions iodure et du peroxyde d'hydrogène,
- (ii) des nitrites,
- (iii) des oxydants choisis parmi l'acide périodique et les périodates, 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,
- (iv) un permanganate ou un bichromate.

## Description

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 œuvre dans ce procédé.

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.

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

Le procédé est mis en œuvre de façon préférentielle en appliquant dans la première étape une composition renfermant du 5,6-dihydroxyindole en association avec des ions iode, cette application 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 au cheveu et conduit le plus souvent à des colorations noires ou à 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 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 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.

Le titulaire 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.

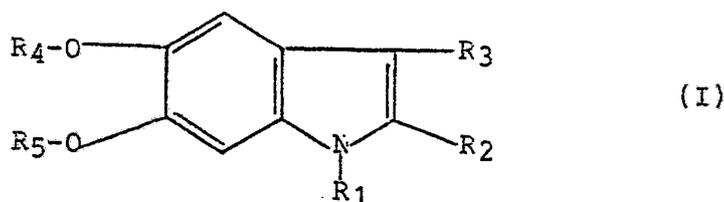
Un objet de l'invention est donc constitué par un procédé de coloration des fibres kératiniques, mettant en œuvre un dérivé d'indole et au moins un dérivé quinonique choisi parmi certaines hydroxynaphtoquinones, benzoquinones ou hydroxyanthraquinones ou des mélanges de celles-ci, la couleur étant révélée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

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

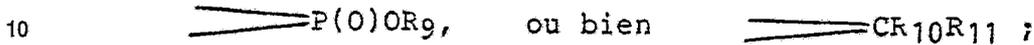
Le procédé de teinture des fibres kératiniques, de préférence humaines, conforme à l'invention, est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, (a) au moins un dérivé d'indole répondant à la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



dans laquelle:

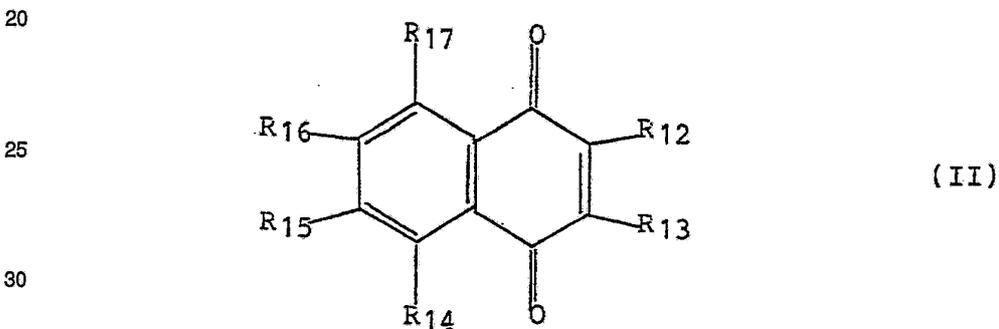
R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou un groupement -SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>;  
R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou bien un groupement alkyle inférieur, un groupement carboxyle, un groupement alcoycarbonyle inférieur ou un groupement -COOSiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>;

R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un groupement formyle, un groupement acyle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié, un groupement -SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, un groupement -P(O)(OR<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, un groupement R<sub>9</sub>OSO<sub>2</sub> ou bien R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, conjointement avec les atomes d'oxygène auxquels ils sont rattachés, forment un cycle contenant éventuellement un groupement carbonyle, un groupement méthylène, un groupement thiocarbonyle ou un groupement:



R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, R<sub>11</sub> représentant un groupement alcoxy inférieur ou un groupement mono- ou dialkylamino, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, 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:

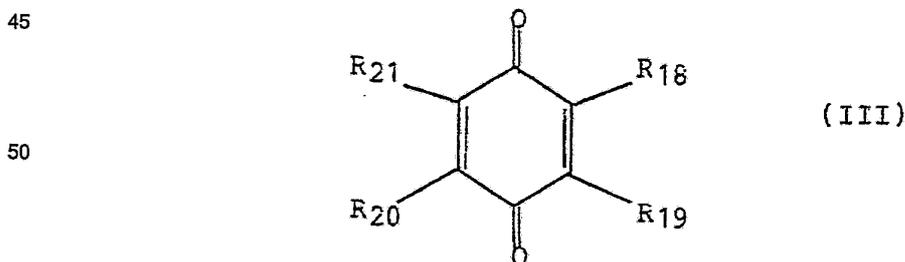


dans laquelle:

35 - lorsque R<sub>12</sub> désigne OH, R<sub>13</sub> désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupement hydroxyle, alcoxy, nitro, alkyle ou acyle; R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>17</sub> désignant indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle ou acyle;

40 - lorsque R<sub>14</sub> désigne hydroxy, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, 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<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, un groupement méthyle ou méthoxy, et R<sub>17</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou méthoxy;

(ii) les dérivés de benzoquinone de formule:



dans laquelle:

55 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> 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 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> étant différent d'hydrogène, R<sub>18</sub> et R<sub>21</sub>, ou bien R<sub>19</sub> et R<sub>20</sub> ne pouvant désigner simultanément alkyle, et lorsque l'un des radicaux R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> désigne un groupement méthyle, hydroxy ou méthoxy, au moins l'un des autres substituants est différent de l'hydrogène, et lorsque deux des substituants R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> ou R<sub>21</sub>, 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;

65 (iii) les hydroxyanthraquinones choisies parmi:  
la 1,2-dihydroxyanthraquinone,

la 1,4-dihydroxyanthraquinone,  
 la 1,2,4-trihydroxyanthraquinone,  
 la 1,2,7-trihydroxyanthraquinone,  
 la 1,2,5,8-tétrahydroxyanthraquinone,  
 5 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,  
 10 la 5,8-dichloro 1,4-dihydroxyanthraquinone,  
 la 1,8-dihydroxy 3-hydroxyméthylanthraquinone,  
 la couleur étant révélée à l'aide d'un système oxydant constitué par:

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

a) du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12 et de préférence entre 2 et 7 lorsque la compo-  
 sition (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'hydro-  
 gène;

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;

(iii) des oxydants choisis parmi l'acide périodique et les periodates, l'hypochlorite de sodium, le ferri-  
 cyanure de potassium, l'oxyde d'argent, le réactif de Fenton, l'oxyde de plomb (IV), le sulfate de césium  
 25 (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 compo-  
 sition (A) au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture; ou bien  
 (iv) des 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).

30 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  
 $C_1-C_6$ .

Parmi les composés préférés de l'invention, on citera le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-di-  
 hydroxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le (5 ou 6)-acétoxy-(6 ou 5)-hydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-  
 35 dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 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 al-  
 coxy désignent de préférence des groupements ayant 1 à 6 atomes de carbone, le groupement acyle dési-  
 gne de préférence un groupement comportant 2 à 4 atomes de carbone.

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

40 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,  
 45 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,  
 50 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.

55 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 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 exprimée en ions  
 $I^-$  par rapport au poids total de la composition (A).

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

65 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 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-dire des composés qui, par transformation, génèrent un nitrite.

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

L'anion nitrite exprimé sous forme de  $\text{NO}_2^-$  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.

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

Le pH de la composition (E) 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.

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 (E) contenant en milieu aqueux et acide, un nitrite.

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.

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.

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 œuvre 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 iode, 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, au peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12.

Le procédé conforme à l'invention est mis en œuvre de façon préférentielle en appliquant dans la première étape la composition (A) contenant les ions iode sous la forme d'iode 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 au cuir chevelu lorsque la composition est utilisée pour la teinture des cheveux humains.

L'invention peut également être mise en œuvre 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 œuvre 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 titulaire a pu constater que la teinture réalisée grâce au procédé conforme à l'invention permettait d'obtenir des colorations rapides, pénétrant bien dans les fibres, notamment les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux sans les dégrader. Ces colorations présentent, par ailleurs, une résis-

tance 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 œuvre une composition de peroxyde d'hydrogène.

5 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 œuvre, selon l'invention, étaient plus doux, plus brillants et avaient de meilleures propriétés mécaniques que les cheveux teints mettant en œuvre des procédés et les compositions de l'art antérieur.

10 Les compositions mises en œuvre, dans le procédé selon l'invention, peuvent se présenter sous des 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.

15 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 propylique ou isopropylique, l'alcool tertibutylique, l'éthylèneglycol, les éthers monométhylrique, monoéthylrique, monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du monoéthyléther de l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, le lactate de méthyle. Les solvants particulièrement préférés sont l'alcool éthylique, le propylèneglycol et les monoéthyl et monobutyléthers de l'éthylèneglycol.

20 Selon une autre forme de réalisation, le milieu approprié pour la teinture peut être constitué par des solvants anhydres, tels que ceux définis 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.

25 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 entre 2 et 50% et plus particulièrement entre 2 et 20% en poids.

30 Les compositions utilisées conformément à l'invention peuvent contenir tous autres adjuvants habituellement utilisés dans la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des adjuvants cosmétiquement acceptables lorsque ces compositions sont appliquées pour teindre des cheveux humains vivants.

35 Dans ce dernier cas, les compositions peuvent contenir notamment des amides gras dans des proportions préférentielles de 0,05 à 10% en poids, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, 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 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.

40 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 scléroglycans, les dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, 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.

45 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 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, notamment en cosmétique dans le cas de la teinture des cheveux.

50 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 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.

55 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 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 demanderesse, et plus particulièrement des monoalcools saturés, tels que l'éthanol, l'isopropanol et les mono-alcools saturés à longue chaîne comme l'alcool cétylique; les polyols, comme par exemple les alcoylèneglycols tels que l'éthylèneglycol, le 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; 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 my-

ristate ou le palmitate d'isopropyle. Les solvants plus particulièrement préférés sont l'éthanol, l'alcool cétylique, le propylène glycol et les monoéthyl et monobutyléthers de l'éthylène glycol.

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

- 5
- (a) une composition (A'1) contenant le 5,6-dihydroxyindole dans un milieu approprié pour la teinture;
  - (b) une composition (A'2) contenant le ou les colorant(s) quinonique(s) dans un milieu approprié pour la teinture; et
  - 10 (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.

15 En vue de la mise en œuvre 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 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 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.

20 Un dispositif particulièrement bien adapté pour la mise en œuvre 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 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 défini ci-dessus.

25 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.

30 Selon une autre forme de mise en œuvre 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.

35 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.

40 Le procédé et les compositions utilisés conformément à l'invention peuvent être mis en œuvre 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.

45 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.

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

Composition (A1)	
55	– 5,6-dihydroxyindole 0,15 g
	– Iodure de potassium 0,15 g
	– Alcool éthylique 2,00 g
	– Acide citrique qs pH = 5
60	– Eau qsp 100,00 g

65

## CH 678 148 A5

### 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

5

10

### Composition (B)

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

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.

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

20

### EXEMPLE 2

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 3 compartiments ou «kit» les compositions (A1), (A2) et (B) suivantes:

25

### Composition (A1)

– 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
– Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination TRITON ÇG 110 par la Société SEPPIC	5,00 g MA
– Ether monobutylrique de l'éthylène glycol	3,00 g
– pH spontané = 6,5	
– Conservateur qs	
– Eau qsp	100,00 g

30

35

40

45

### Composition (A2)

– 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	1,50 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

50

55

60

65

## CH 678 148 A5

### Composition (B)

	– Peroxyde d'hydrogène	3,75 g
5	– Lauryl sulfate d'ammonium	6,70 g
	– Gomme arabique	1,00 g
	– Parfum qs	
	– Amino-2 méthyl-2 propanol-1 qs pH = 4	
10	– 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).

On applique le mélange sur les cheveux.

15 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.

### EXEMPLE 3

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.

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
30	– 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
40	– Alcool éthylique absolu	25,00 g
	– Propylèneglycol	5,00 g
	– Acide citrique	1,20 g
45	– 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.

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

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.

55 Après rinçage et séchage, les cheveux sont teints en blond beige clair.

### EXEMPLE 4

60 On procède à la coloration de cheveux gris naturels à 30% de blancs en appliquant successivement deux compositions (A) et (B) et en rinçant entre les deux applications.

65

## CH 678 148 A5

### Composition (A)

	– 5,6-dihydroxyindole	0,24 g
5	– Iodure de sodium	0,20 g
	– Alcool éthylique	6,50 g
	– 2,5-dihydroxy 3-méthyl 1,4-benzoquinone	0,20 g
	– 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	0,20 g
10	– Ether monobutylique de l'éthylène glycol	0,60 g
	– Acide citrique	0,30 g
	– Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	13,70 g
15	– Eau qsp	100,00 g

### Composition (B)

- 20 On utilise celle de l'exemple 2.  
 On applique la composition (A) sur les cheveux pendant 10 minutes.  
 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.

### 25 EXEMPLE 5

- On procède comme à l'exemple 4, mais en appliquant la composition (B) de peroxyde d'hydrogène avant la composition (A) de colorant.  
 On obtient une nuance blond clair acajou cuivré.

### 30 EXEMPLE 6

- 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)

	– 5,6-dihydroxyindole	0,15 g
40	– Iodure de potassium	0,10 g
	– Alcool éthylique	10,00 g
	– 2-carboxy 1-méthyl 3,5,6,8-tétrahydroxyanthraquinone	0,10 g
45	– 2,5-dihydroxy 3-méthoxy 6-méthyl 1,4-benzoquinone	0,30 g
	– Polyéthylèneglycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène	12,00 g
	– Eau qsp	100,00 g

### 50 Composition (B)

- Solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes, pH = 3.  
 On applique sur les cheveux la composition (A) pendant 15 minutes.  
 55 Après rinçage à l'eau, on applique la composition (B) de peroxyde d'hydrogène pendant 5 minutes.  
 Après rinçage et séchage, on obtient une coloration blond doré mat.

### EXEMPLE 7

- 60 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) 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  
 65 HERCULES.

## CH 678 148 A5

### EXEMPLE 8

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

	Composition (B)	
20	- 5,6-dihydroxyindole	0,20 g
	- 2,5-dihydroxy 1,4-naphtoquinone	0,20 g
	- 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	0,15 g
25	- 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
30	- 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. 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 9

	Composition (A1)	
40	- 5-acétoxy 6-hydroxyindole	0,20 g
	- Ethanol	11,00 g
45	- Gomme de guar vendue sous la dénomination JAGUAR HP 60 par la Société CELANESE	1,00 g
	- Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,00 g MA
50	- Conservateurs qs	
	- Acide citrique qs pH = 6	
	- Eau déminéralisée qsp	100,00 g

	Composition (A2)	
55	- 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	1,50 g
60	- Alcool éthylique absolu	30,00 g
	- Acide citrique	1,00 g
	- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène qsp	100,00 g

65

CH 678 148 A5

Composition (B)

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

10 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.

15 EXEMPLE 10

Composition (A)

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

25

Composition (B)

	- 5,6-dihydroxyindole	0,35 g
30	- 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
35	- Triéthanolamine qs pH = 5	
	- Eau déminéralisée qsp	100,00 g

40 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 11

45

Composition (A1)

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

60

65

## CH 678 148 A5

### Composition (A2)

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

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.

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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Après rinçage et séchage, les cheveux sont colorés dans une nuance blond clair cuivré irisé.

### EXEMPLE 12

#### Composition (A)

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

#### Composition (B)

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

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 13

#### Composition (A)

50	- 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
55	- 1,2,4-trihydroxyanthraquinone	0,01 g
	- Monobutyléther de l'éthylèneglycol	12,00 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	20,00 g
60	- Acide citrique	0,10 g
	- Eau déminéralisée qsp	100,00 g

65

## CH 678 148 A5

### Composition (B)

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

10 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.

### EXEMPLE 14

### Composition (A)

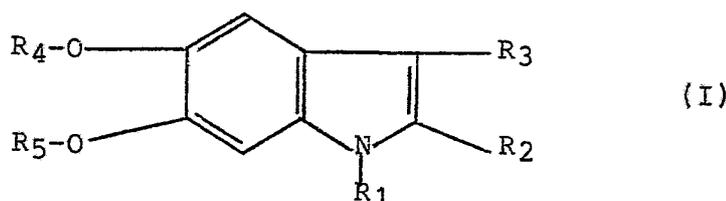
	- 5,6-dihydroxyindole	0,15 g
20	- Iodure de potassium	0,15 g
	- 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	0,15 g
	- Alcool éthylique	15,00 g
25	- Hydroxy propyl cellulose vendue sous la dénomination de KLUCEL G par la Société HERCULES	1,00 g
	- Acide lactique	0,20 g
	- Eau déminéralisée qsp	100,00 g

30 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 nouveau et on sèche. Les cheveux sont alors colorés dans une nuance blond foncé doré légèrement cuivré.

### 35 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:

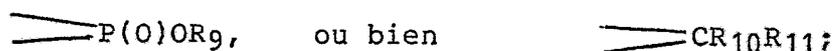
a/ au moins un dérivé d'indole de formule:



dans laquelle:

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou un groupement -SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>; R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, 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 -COOSiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>;

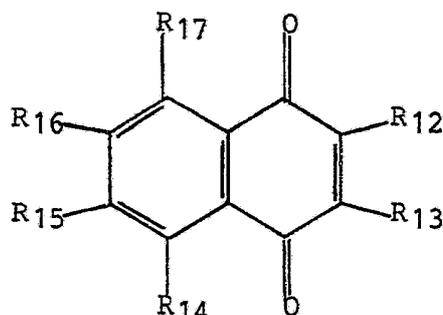
R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un groupement formyle, un groupement acyle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, un groupement alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, un groupement -P(O)(OR<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, un groupement R<sub>9</sub>OSO<sub>2</sub> ou bien R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, 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:



R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, R<sub>11</sub> représente un groupement alcoxy inférieur ou un groupement mono- ou dialkylamino, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, 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:



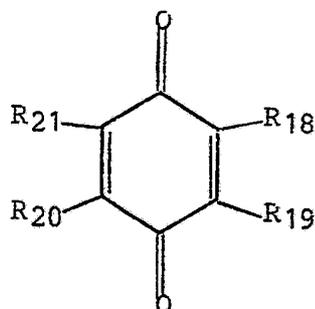
(II)

dans laquelle:

– lorsque R<sub>12</sub> désigne OH, R<sub>13</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, ou bien un groupement hydroxyle, alcoxy, nitro, alkyle ou acyle, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>17</sub> désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle ou acyle;

– lorsque R<sub>14</sub> désigne OH, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, méthoxy, nitro ou un atome d'halogène; R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, un groupement méthyle ou méthoxy; R<sub>17</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou méthoxy;

(ii) les dérivés de benzoquinone:



(III)

dans laquelle R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> 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 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> étant différent d'hydrogène, R<sub>18</sub> et R<sub>21</sub>, ou bien R<sub>19</sub> et R<sub>20</sub> ne pouvant désigner simultanément alkyle, et lorsque l'un des radicaux R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> désigne un groupement méthyle, hydroxyle ou méthoxy, au moins l'un des autres substituants est différent de l'hydrogène, et lorsque deux des substituants R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, 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 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-hydroxyméthylantraquinone; la couleur étant révélée par un système oxydant constitué par:

(i) des ions iode et du peroxyde d'hydrogène, la composition (A) contenant, dans ce cas, en plus, soit (a) des ions iode, 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

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

- b) des ions iodure à un pH compris entre 3 et 11, lorsque la composition (A) contient du peroxyde d'hydrogène;
- (ii) des nitrites, l'application de la composition (A) étant, 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) contenant au moins un nitrite;
- (iii) des oxydants choisis parmi l'acide périodique 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 au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, ou bien
- (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).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le pH de la composition contenant le peroxyde d'hydrogène est compris entre 2 et 7.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les ions iodure sont choisis parmi les iodures de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la proportion en ions iodure est comprise entre 0,007 et 4% en poids exprimée en ions I<sup>-</sup>, et de préférence entre 0,08 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, 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.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 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 entre 0,05 et 10 et plus particulièrement entre 0,5 et 2.
7. 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 nitrite.
8. Procédé selon la revendication 1 ou 7, caractérisé par le fait que l'anion nitrite exprimé sous forme de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> est présent dans une quantité comprise entre 0,02 à 1 mole/litre.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le système oxydant est constitué par le periodate de sodium.
10. 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.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 10, caractérisé par le fait que les permanganates ou bichromates sont utilisés dans des proportions supérieures à 10<sup>-3</sup> mole/1000 g.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, 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.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, 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-tétrahydroxyanthraquinone, la 1,2-dihydroxyanthraquinone, la 1,2,4-trihydroxyanthraquinone, la 3-carboxy 1,2,4-trihydroxyanthraquinone.
14. Procédé de teinture des fibres kératiniques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture au moins le dérivé indolique 5,6-dihydroxyindole, 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 teinture
- soit du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12 lorsque la composition (A) contient des ions iodure,
- soit des ions iodure à un pH compris entre 3 et 11 lorsque la composition (A) contient du peroxyde d'hydrogène.
15. Procédé selon la revendication 14, 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 14, dans un milieu approprié pour la teinture, dans une seconde étape, la composition (E) contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que les étapes du procédé sont séparées par une étape de rinçage.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que les étapes du procédé sont mises en œuvre sans rinçage intermédiaire.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, 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.

5 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, 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.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, 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.

10 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 aqueux constitué par l'eau ou un mélange eau-solvant(s) organique(s).

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

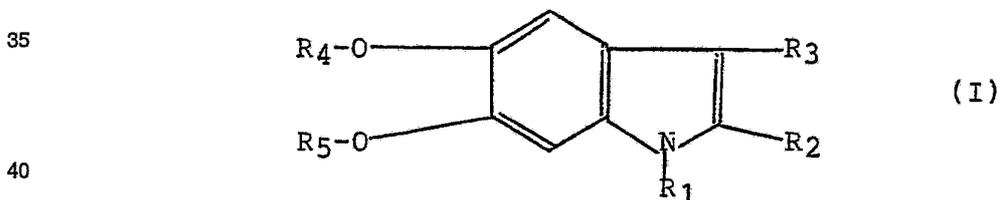
15 23. Procédé selon la revendication 21 ou 22, caractérisé par le fait que les solvants sont choisis parmi l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tertiobutylique, l'éthylène glycol, les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du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

20 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé par le fait que les compositions mises en œuvre contiennent en plus un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les amides gras, les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, nonioniques, 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.

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

30 26. Composition tinctoriale des fibres kératiniques comme moyen pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture:

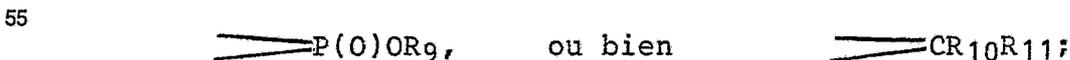
(a) au moins un dérivé d'indole de formule



dans laquelle:

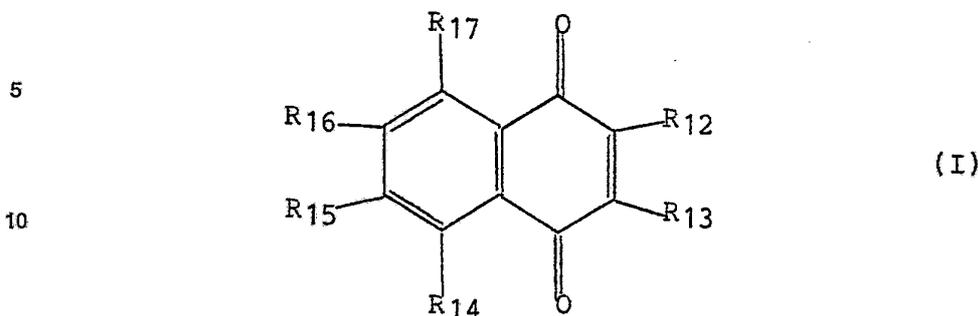
45 R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou un groupement -SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>;  
R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou bien un groupement alkyle inférieur ou un groupement carboxyle, un groupement alcoxycarbonyle inférieur ou un groupement -COOSiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>;

50 R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un groupement formyle, un groupement acyle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, un groupement -SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, un groupement -P(O)(OR<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, un groupement R<sub>9</sub>OSO<sub>2</sub> ou bien R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, 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:



60 R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, R<sub>11</sub> représente un groupement alcoxy inférieur ou un groupement mono- ou dialkylamino, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, 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;

65 (b) au moins un colorant quinonique choisi parmi:  
(i) les hydroxy 1,4-naphtoquinones de formule:

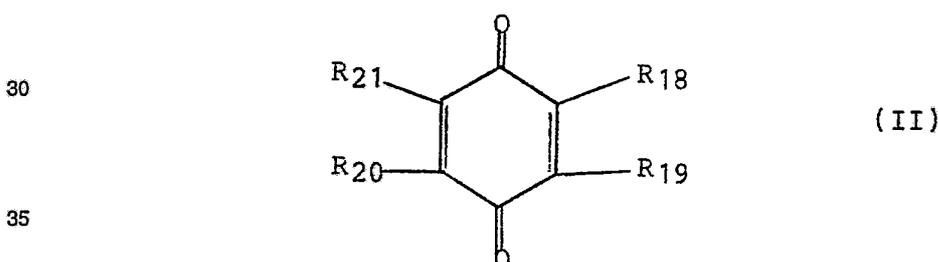


dans laquelle:

– lorsque R<sub>12</sub> désigne OH, R<sub>13</sub> désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupement hydroxyle, alcoxy, nitro, alkyle ou acyle; R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un groupement hydroxyle, alcoxy, alkyle ou acyle; ou bien

– lorsque R<sub>14</sub> désigne OH, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, méthoxy, nitro, un atome d'halogène; R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, un groupement méthyle ou méthoxy; R<sub>17</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou méthoxy;

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



dans laquelle:

R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> 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 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> étant différent d'hydrogène, R<sub>18</sub> et R<sub>21</sub>, ou bien R<sub>19</sub> et R<sub>20</sub> ne pouvant désigner simultanément alkyle, et lorsque l'un des radicaux R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> désigne un groupement méthyle, hydroxyle ou méthoxy, au moins l'un des autres substituants est différent de l'hydrogène et lorsque deux des substituants R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, 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 choisis parmi 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-hydroxyméthylanthraquinone; et c/ des ions iodure ou nitrites.

27. Composition selon la revendication 26, 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.

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

29. 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 tels que défini dans la revendication 1 et dans ce même compartiment ou

dans un second compartiment, une partie ou l'ensemble du système oxydant tel défini dans la revendication 1.

5 30. Dispositif selon la revendication 29, 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.

31. Dispositif selon la revendication 29, 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.

10 32. Dispositif selon la revendication 29, 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.

15 33. Dispositif à plusieurs compartiments ou «kit» selon la revendication 29, 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 revendication 1, et dans un second compartiment, une composition aqueuse présentant un pH acide contenant un nitrite.

20 34. Dispositif selon la revendication 29, 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.

25

30

35

40

45

50

55

60

65