

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑳ Date de dépôt : 12.04.00.

㉑ Priorité :

㉒ Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.10.01 Bulletin 01/42.

㉓ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

㉔ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

㉕ Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

㉖ Inventeur(s) : ANDOUSSET MARIE PASCALE.

㉗ Titulaire(s) :

㉘ Mandataire(s) : L'OREAL.

㉙ COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION.

㉚ L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture,
- à titre de premier coupleur au moins un dérivé de la 3, 5-diaminopyridine choisi de façon appropriée;
- et à titre de second coupleur au moins la résorcine (1, 3-dihydroxybenzène) et/ ou l'un de ses sels d'addition avec un acide;
- et à titre de troisième coupleur au moins un méta-amino-phénol et/ ou l'un de ses sels d'addition avec un acide;
- et au moins une base d'oxydation du type para-phénylènediamine et/ ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.
L'invention a également pour objet le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 807 647 - A1



**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET
PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION**

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux
comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture,
-   titre de premier coupleur au moins un dérivé de la 3,5-diaminopyridine choisi de façon
appropriée ;
- et à titre de second coupleur au moins la résorcine (1,3-dihydroxybenzène) et/ou l'un de
10 ses sels d'addition avec un acide ;
- et à titre de troisième coupleur au moins un méta-aminophénol et/ou l'un de ses sels
d'addition avec un acide ;
- et au moins une base d'oxydation du type para-phénylènediamine. et/ou l'un de ses sels
d'addition avec un acide .

15

L'invention a également pour objet le procédé de teinture mettant en œuvre cette
composition.

L'invention a également pour objet le procédé de teinture mettant en œuvre cette
20 composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec
des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en
particulier des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho ou paraaminoph nols, des
25 bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de
colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement
colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un
processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

30 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases
d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers
 tant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols,
les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques.

35 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs,
permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

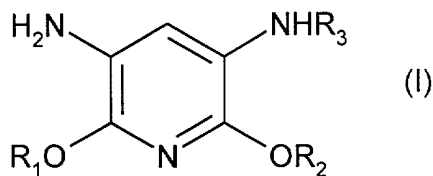
Il a déjà été proposé, notamment dans les brevets US 4 473 375 et DE 31 32 885 des compositions de teinture d'oxydation contenant certains dérivés 3,5-diamino pyridine à titre de coupleur, en association avec des bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation telles que par exemple des para-phénylènediamines, des para-aminophénols.. De telles compositions ne sont cependant pas toujours satisfaisantes, notamment du point de vue de la puissance et de la chromaticité des colorations obtenues.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes, particulièrement chromatiques et brillantes, peu sélectives, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques en associant un dérivé de 3,5-diamino pyridine de formule (I) définie ci-après à la résorcine (1,3-dihydroxybenzène) et à un troisième coupleur du type méta-aminophénol et à au moins une base d'oxydation du type para-phénylènediamine.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de premier coupleur, au moins un dérivé de 3,5-diamino pyridine répondant à la formule générale suivante (I) :



dans laquelle :

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄,
5 monohydroxyalkyle en C₁-C₄, ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,
 - R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle
en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ et/ou l'un de ses sels d'addition avec un acide ;
 - et à titre de second coupleur au moins la résorcine (1,3-dihydroxybenzène) et/ou l'un de
ses sels d'addition avec un acide ;
 - 10 - et à titre de troisième coupleur au moins un méta-aminophénol et/ou l'un de ses sels
d'addition avec un acide ;
 - et au moins une base d'oxydation du type para-phénylènediamine. et/ou l'un de ses sels
d'addition avec un acide ;
- 15 La composition tinctoriale conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes, très
chromatiques, et présentant d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des
agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la
transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.
- 20 L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres
kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale.

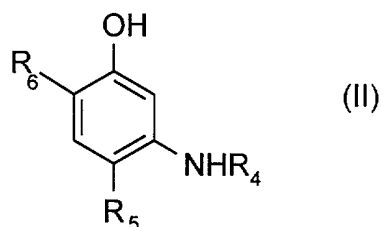
Parmi les dérivés de 3,5-diamino pyridine de formule (I) conformes à l'invention, on peut
citer la 2,6-diméthoxy-3,5-diaminopyridine, la 2,6-diéthoxy-3,5-diaminopyridine, la 2,6-di-
25 (β-hydroxyéthoxy)-3,5-diaminopyridine et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la composition tinctoriale renferme de préférence de la 2,6-diméthoxy-
3,5-diaminopyridine, et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide.

30 Le ou les dérivés de 3,5-diaminopyridine de formule (I) utilisables à titre de premier
coupleur dans la composition tinctoriale conforme à l'invention représentent de préférence
de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore
plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La résorcine utilisable à titre de deuxième coupleur représente de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 5 Parmi les méta-aminophénols utilisés à titre de coupleur dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention on peut plus particulièrement citer les composés de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

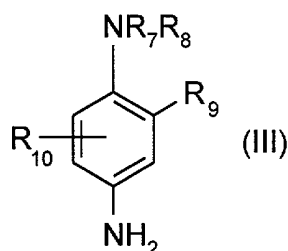
- 10 - R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,
 - R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
 - R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en
 15 C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ou polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄.

- Parmi les méta-aminophénols de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le
 20 5-amino 2-(β-hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ-hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Le ou les méta-aminophénols utilisables à titre de troisième coupleur représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

Parmi les para-phénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (III) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 10 - R₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₉ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- 15 - R₁₀ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

Parmi les groupements azotés de la formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolium et ammonium.

Parmi les para-phénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la para-phénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl para-phénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2-fluoro para-phénylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) para-phénylènediamine, la

30

2-hydroxyméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl para-phénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) para-phénylènediamine, la N-phényl para-phénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) para-phénylènediamine, la 2-méthyl 1-N-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la para-phénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Les para-phénylènediamines représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, de la résorcine et du ou des méta-aminophénols, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les méta-diphénols substitués, les méta-phénylènediamines et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques autres que ceux de l'invention et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium et leurs sels d'addition avec un acide.

35

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 5 En plus des para-phénylènediamines utilisées à titre de bases d'oxydation, la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention peut contenir une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles qui sont de préférence choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et
10 les bases hétérocycliques.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido
30 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

35 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino

pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine.

10

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-
15 diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl)
20 pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino
25 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1- β -hydroxyéthylpyrazole et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus
30 préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (pyrazolopyrimidines, composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les
35 chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

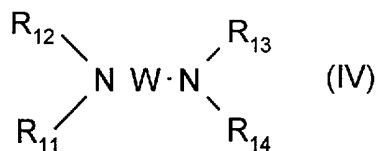
10

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

15 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

20 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

25 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (IV) suivante :



30 dans laquelle W est un reste propylène substitué ou non substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₁, R₁₂, R₁₃ et R₁₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou
10 organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

15 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

20 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

25 Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

30 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

35 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-

dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après
5 quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les
10 perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

15 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels
20 que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

25 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

30 L'invention a enfin pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces
35 dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée

EXEMPLES DE TEINTURE	1	2	3
Dichlorhydrate de 2,6-diméthoxy-3,5-diamino pyridine (coupleur de formule (I))	0,242	0,484	0,242
Résorcine	0,11	0,055	0,11
Méta-aminophénol	-	0,0545	
2-méthyl 5-aminophénol (coupleur méta-aminophénol)	-	-	0,369
2-méthyl 5-N-(2-hydroxyéthyl)aminophénol (coupleur méta-aminophénol)	0,668	-	-
Para-phénylènediamine (base d'oxydation)	-	0,324	-
Sulfate de N,N-bis-β-hydroxyéthylpara-phénylènediamine (base d'oxydation)	1,872		-
Dichlorhydrate de 2-hydroxyéthylpara-phénylènediamine (base d'oxydation)	-	-	1,125
Support de teinture commun n°	1	1	2
Eau déminéralisée qsp	100 g		100 g

5

Support de teinture commun n°1 :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol (78 % M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g
- 10 - Amine oléique 2 OE commercialisée sous la dénomination d'ETHOMEEN O12 par la société AKZO 7 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle,
- Sel de sodium à 55% M.A. 3 g M.A.
- Alcool oléique 5 g
- 15 - Diéthanolamide d'acide oléique 12 g
- Propylène glycol 3,5 g
- Alcool éthylique 7,0 g
- Dipropylène glycol 0,5 g
- Monométhyléther de propylène glycol 9 g
- 20 - Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% M.A. 0,455 g M.A.

	- Acétate d'ammonium	0,8 g
	- Antioxydant, séquestrant q.s.	
	- Parfum, conservateur q.s.	
	- Monoéthanolamine q.s.p. pH 9.8	
5	- Colorants	x g
	- Eau déminéralisée q.s.p.	100 g

Support de teinture commun n° 2 :

	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4 g
10	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol(78 % M.A.)	5,69 g M.A.
	- Acide oléique 3,0 g	
	- Amine oléique 2 OE commercialisée sous la dénomination d'ETHOMEEN O12 par la société AKZO	7 g
	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle,	
15	- Sel de sodium à 55% M.A.	3 g M.A.
	- Alcool oléique	5 g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12 g
	- Propylène glycol	3,5 g
	- Alcool éthylique	7,0 g
20	- Dipropylène glycol	0,5 g
	- Monométhyléther de propylène glycol 9 g	
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% M.A.	0,455 g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8 g
	- Antioxydant, séquestrant q.s.	
25	- Parfum, conservateur q.s.	
	- Ammoniaque à 20% de NH ₃	10 g
	- Colorants	x g
	- Eau déminéralisée q.s.p.	100 g

30 **MODE D'APPLICATION**

La composition obtenue est mélangée, poids pour poids, avec de l'eau oxygénée titrant 20 volumes, et dont le pH est ajusté par une quantité précise d'acide orthophosphorique pur à 85% (2,5 g/ 100 g d'eau oxygénée) pour les exemples 1 et 2 et à pH = 3 pour l'exemple 3. Le mélange est appliqué sur des cheveux gris à 90% de blancs, permanents, à raison de 28 g pour 3 g de cheveux, pendant 30 mn. Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampooing standard et séchés.

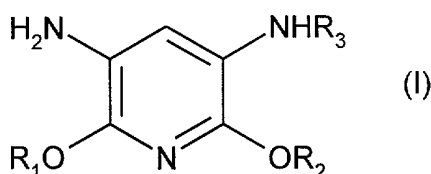
Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
1	Bleu violacé
2	Noir
3	Gris foncé

REVENDEICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de premier coupleur, au moins un dérivé de 3,5-diamino pyridine répondant à la formule générale suivante (I) :



dans laquelle :

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ et/ou l'un de ses sels d'addition avec un acide ;
- et à titre de second coupleur la résorcine et/ou l'un de ses sels d'addition avec un acide ;
- et à titre de troisième coupleur un méta-aminophénol et/ou l'un de ses sels d'addition avec un acide ;
- et au moins une base d'oxydation du type para-phénylènediamine et/ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

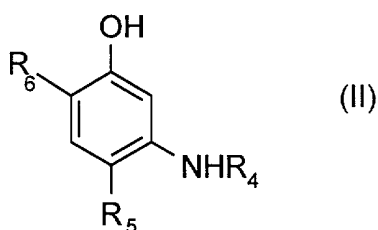
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3,5-diamino pyridine de formule (I) sont choisis parmi la 2,6-diméthoxy-3,5-diaminopyridine, la 2,6-diéthoxy-3,5-diaminopyridine, la 2,6-di-(β-hydroxyéthoxy)-3,5-diaminopyridine et leurs sels d'addition avec un acide.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le dérivé de 3,5-diamino pyridine de formule (I) est la 2,6-diméthoxy-3,5-diaminopyridine ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait le ou les dérivés de 3,5-diaminopyridine de formule (I) représentent de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait la résorcine ou l'un de ses sels d'addition avec un acide représente de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

- 5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait le ou les méta-aminophénols sont choisis parmi ceux répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle :

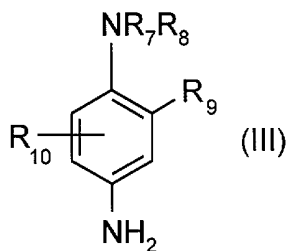
- 10 - R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,
 - R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
 - R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en
 15 C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ou polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄.

7. Composition selon la revendication 6, où le ou les méta-aminophénols de formule (II) sont choisis parmi le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino
 20 2-(β-hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ-hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait le ou les méta-aminophénols représentent de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait le ou les para-phénylènediamines sont choisies parmi celles répondant à la formule (III) suivante :



5 dans laquelle :

- R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₉ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₁₀ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

10. Composition selon la revendication 9, où la ou les para-phénylènediamines sont choisies parmi la para-phénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl para-phénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2-fluoro para-phénylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl para-phénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) para-phénylènediamine, la N-phényl para-phénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) para-phénylènediamine, la 2-méthyl 1-N-(β-hydroxyéthyl) para-phénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, où la ou les para-phénylènediamines représentent de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 5
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des dérivés de 3,5-diaminopyridine de formule (I), de la résorcine et des méta-aminophénols tels que définis dans les revendications précédentes.
- 10
13. Composition selon la revendication 12, où les coupleurs additionnels sont choisis parmi les méta-diphénols substitués, les méta-phénylènediamines et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15
14. Composition selon la revendication 12 ou 13, où les coupleurs additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 20
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles autres que les para-phénylènediamines.
- 25
16. Composition selon la revendication 15, où les bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
- 30
17. Composition selon la revendication 15 ou 16, où les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 35
18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
19. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des

revendications 1 à 18, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

5

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les percarbonates et persulfates, les peracides, et les enzymes.

10

21. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

15

