L'OREAL [illegible]

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

Brevet N° 85940
du 10 juin 1985
Titre délivré : 13 JAN. 1987

Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société anonyme dite : L'OREAL, [illegible] Royale, 75008 Paris, France, représentée par Maître Alain [illegible], avocat-avoué, agissant en qualité de mandataire, (1) (2)

dépose(nt) ce dix juin mille neuf cent quatre-vingt-cinq (3)

à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)

" Compositions de teinture pour fibres kératiniques à base de métaphénylènediamines halogénées".

2. la délégation de pouvoir, datée de Paris le 7 juin 1985
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 10 juin 1985

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

M. Jean COTTERET, 6, allée des Cerisiers, Les Hauts de Limay, 78520 Lymay, France; M. Alex JUNINO, [illegible] rue du Docteur Bergonié, 93190 Livry-Gargan, France; M. Gérard [illegible], 44, avenue Lacour, 95210 Saint-Gratien, France. (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) // déposée(s) en (7) //

le // (8)

au nom de // (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

[illegible], boulevard Joseph II (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

10 juin 1985

à [illegible] heures

Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
p. d.

[illegible] — (2) s'il a lieu [illegible] qualité de mandataire — (3) date [illegible] invention — (5) [illegible] naire — (10) [illegible]

2.5074

290/85 - GD/LF

Série 351

Société Anonyme dite : L'OREAL

Compositions de teinture pour fibres kératiniques à base de métaphénylènediamines halogénées.

Invention de Jean COTTERET
Alex JUNINO
Gérard LANG

Compositions de teinture pour fibres kératiniques à base de métaphénylènediamines halogénées.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, contenant certaines métaphénylènediamines halogénées ainsi que l'utilisation de ces compositions pour la teinture des fibres kératiniques.

Il est bien connu dans le domaine de la coloration capillaire d'utiliser des colorants dits d'oxydation qui conduisent à des nuances très couvrantes et tenaces. La coloration d'oxydation met en oeuvre généralement des agents oxydants qui peuvent abîmer les cheveux lorsque de telles teintures sont appliquées très fréquemment. Par ailleurs, on constate une démarcation entre les pointes et demi-longueurs teintes et racines non teintes due à la repousse des cheveux entre deux teintures.

Aussi existe-t-il une demande pour des colorations éventuellement moins tenaces et nécessitant une application plus fréquente. On a utilisé dans ce but des colorants appelés "directs" c'est-à-dire que ne mettent pas en oeuvre un mécanisme d'oxydation.

De tels colorants, grâce à la variété des substituants possibles permettent de couvrir une large gamme de nuances allant du jaune au bleu en passant par le rouge.

Ces colorants directs, parmi lesquels on peut citer les colorants benzéniques nitrés, sont très performants et généralement bien tolérés.

Pour obtenir des colorations naturelles ou à reflets naturels on utilise des mélanges de colorants bleus ou violets et jaunes ou jaune-verts.

Ces colorants bleus ou violets intéressants en eux-mêmes présentent cependant l'inconvénient d'être sélectifs. On appelle sélectivité d'un colorant la différence de montée de celui-ci sur la fibre capillaire selon que celle-ci est plus ou moins sensibilisée soit par un traitement tel qu'une décoloration, une permanente ou par les agents atmosphériques notamment dans le cas des pointes.

Ce problème de sélectivité a pour conséquence de déséquilibrer les teintes ou les reflets suivant le degré de sensibilisation du cheveu sur lequel on applique la composition contenant un mélange de colorants notamment bleu ou violet et jaune ou jaune vert.

On constate en effet pour les mélanges de l'art antérieur et pour une chevelure présentant des zones d'inégales sensibilisation, par exemple sur les longueurs et les pointes, un reflet trop violacé sur les pointes et un reflet trop mat sur les longueurs ou l'inverse suivant l'équilibre des colorants choisis par le formulateur.

La demanderesse a découvert maintenant que l'on pouvait obtenir des teintes naturelles mieux équilibrées sur toute la longueur du cheveu en associant deux familles particulières de colorants nitrés bleu ou violets et de colorants jaunes ou jaune-verts.

Cette association présente par ailleurs une bonne résistance au lavage et à la lumière et permet de conserver une teinte naturelle équilibrée sur toute la longueur des cheveux entre deux opérations de teinture.

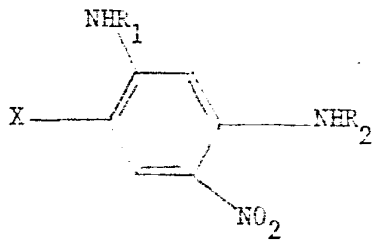
Un objet de l'invention est donc constitué par de nouvelles compositions tinctoriales mettant en oeuvre une famille particulière de colorants nitrés benzéniques halogénés jaunes ou jaune-verts avec des colorants nitrés benzéniques bleus ou violets.

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de teinture mettant en oeuvre de telles compositions.

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

La composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, conforme à l'invention, est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient

a) au moins un colorant nitré benzénique jaune ou jaune vert répondant à la formule :

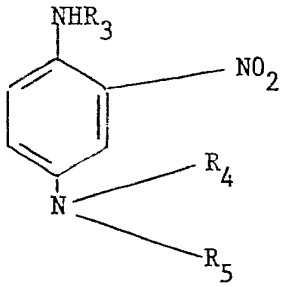


(I)

dans laquelle X = Br, Cl ou F, R_1 et R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène alkyle, hydroxyalkyle, alkylaminoalkyle dont le groupement amino peut être mono ou di-substitué, sous réserve que R_1 et R_2 ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène, et

b) au moins un colorant nitré benzénique bleu ou violet.

Les colorants nitrés bleus ou violets particulièrement préférés conformément à l'invention répondent à la formule (II)



(II)

dans laquelle R_3 désigne un atome hydrogène, un radical alkyle, un radical mono-hydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle ou alcoxyalkyle et R_4 et R_5 ont séparément les mêmes significations que R_3 mais ne peuvent désigner un atome d'hydrogène.

Les radicaux alkyle des formules I et II ci-dessus ont de préférence 1 à 4 atomes de carbone et les substituants du groupe amino sont de préférence des groupements alkyle en C_1-C_4, hydroxyalkyle...

Parmi les colorants de formule (I) on utilise de préférence les composés suivants :

- le 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloro-nitrobenzène,
- le 2-N-méthylamino 4-amino 5-fluoro nitrobenzène,
- le 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène,
- le 2-N-propylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène,
- le 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-amino 5-bromo nitrobenzène,
- le 2-amino 4-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloro nitrobenzène,
- le 2-N-β-aminoéthylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène,
- le 2-N-méthylamino 4-amino 5-fluoro nitrobenzène,
- le 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-amino 5-bromo nitrobenzène,
- le 2-β-N,N-diéthylaminoéthylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène,
- le 2-N-β-aminoéthylamino 4-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloro nitrobenzène,

et plus particulièrement le composé 2-N-/β-hydroxyéthylamino 4-N-/β-hydroxyéthylamino 5-chloro-nitro-benzène.

Les colorants susmentionnés sont utilisés de préférence avec des colorants nitrés benzéniques bleus ou violets de formule (II) suivants :

le 2-N-méthyl amino, 5-N,N-bis (β-hydroxyéthyl) amino nitrobenzène, le 2-N-méthyl amino 5-(N-méthyl, N-β-hydroxyéthyl) amino nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxyéthylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthyl amino nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxyéthyl amino 5-(N-méthyl, N-β-hydroxyéthyl) amino nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxypropylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthyl amino nitrobenzène, le 2-N-méthylamino 5-(N-méthyl, N-β,γ-dihydroxypropyl) amino nitrobenzène, le 2-amino, 5-N,N-bis-β-hydroxyéthyl amino nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxyéthylamino-5-(N-éthyl, N-β-hydroxyéthyl) amino nitrobenzène, le 2-N-β,γ-dihydroxypropylamino 5-(N-méthyl, N-β-hydroxyéthyl) amino-nitrobenzène, le 2-β-méthoxyéthylamino, 5-N,N-bis-β-hydroxyéthyl-amino nitrobenzène.

Les colorants de formule (I) sont présents dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention dans des proportions comprises de préférence entre 0,01 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition. Les colorants violets ou bleus de formule (II) ci-dessus sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Bien que l'association des colorants de formule (I) et des colorants de formule (II) définis ci-dessus permette d'obtenir une teinte naturelle équilibrée il est bien entendu possible de faire varier les nuances de cette teinte en utilisant en plus des colorants de formules (I) et (II) d'autres colorants nitrés benzéniques ou alors des colorants azoïques, aminoanthraquinoniques, métallifères, dérivés du triarylméthane ou des colorants indo-aminiques. Ces autres colorants directs peuvent être présents entre 0,001 et 10% en poids du poids total de la composition.

Parmi les autres colorants nitrés benzéniques utilisables dans les compositions conformes à l'invention, on peut citer les colorants

appartenant à la classe des nitroparaphénylène diamines, des nitroaminophénols, des nitroaminoalcoxybenzènes, des nitroaminohydroxyalcoxybenzènes. Des colorants particulièrement utilisables dans les compositions conformes à l'invention sont choisis parmi les colorants suivants :

le 2-amino, 5-N-méthylamino nitrobenzène, le 2,4-diamino nitrobenzène, le 3,4-diamino nitrobenzène, le 2,5-diamino nitrobenzène, le 3-amino 4-hydroxynitrobenzène, le 3-hydroxy 4-amino nitrobenzène, le 2-hydroxy 5-amino nitrobenzène, le 2-amino 5-hydroxynitrobenzène, le 2-amino 3-hydroxynitrobenzène, le 2-amino 5-N-β-hydroxyéthylamino nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxyéthylamino, 5-hydroxynitrobenzène, le 3-méthoxy 4-N-β-hydroxyéthylamino nitrobenzène, le 2-N-méthylamino 4-β-hydroxyéthyloxy) nitrobenzène, le 2-amino 3-méthylnitrobenzène, le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino, 5-amino nitrobenzène, le 2-amino 4-chloro 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-amino, 4-méthyl 5-N-méthylamino nitrobenzène, le 2-N-(β-hydroxyéthyl) amino 5-méthoxynitrobenzène, le 2-amino 5-(β-hydroxyéthyloxy)nitrobenzène, le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 3-amino, 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 3-(β-hydroxyéthyloxy)4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-N-méthylamino 4-(β,γ-dihydroxypropyloxy)nitrobenzène, le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-(β-hydroxyéthyloxy)nitrobenzène, le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-(β,γ-dihydroxypropyloxynitrobenzène, le 3-hydroxy 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 3-N-(β-hydroxyéthyl)amino 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β,γ-dihydroxypropyl)amino nitrobenzène, le 2-amino 4-méthyl 5-hydroxynitrobenzène, le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 4-méthoxynitrobenzène, le 2-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène, le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène, le 2-amino, 4-chloro 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène.

Le milieu cosmétiquement acceptable utilisé dans les compositions conformes à l'invention peut être constitué par de l'eau ou un mélange avec des solvants organiques acceptables sur le plan cosméti-

que tels que plus particulièrement des alcools comme l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique et l'alcool phényléthylique ou des glycols ou éthers de glycols tels que par exemple l'éthylèneglycol et ses éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique, le propylène-glycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, comme par exemple le monoéthyléther ou monobutyléther du diéthylèneglycol, à des concentrations comprises entre 0,5 et 20% en poids et de préférence entre 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions peuvent contenir également des amides gras telles que les mono et diéthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléique à des concentrations comprises entre 0,05 et 10% en poids.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir dans leur forme préférentielle des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Ces agents tensio-actifs sont présents dans la composition dans des proportions avantageusement comprises entre 0,1 et 50% en poids et de préférence entre 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

Parmi les agents tensio-actifs, on peut citer plus particulièrement les agents tensio-actifs anioniques utilisés seuls ou en mélange, tels que notamment, les sels alcalins, les sels de magnésium, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'alcanolamine, d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, d'alkylamidesulfates éthoxylés ou non, d'alkylsulfonates, d'alkylamidesulfonates, d'alphaoléfinesulfonates, d'alkylsulfoacétates, les acides gras tels que les acides laurique, myristique, oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée, des acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques.

Les radicaux alkyle de ces composés ont de préférence une chaîne linéaire comportant de 12 à 18 atomes de carbone.

A titre d'agents tensio-actifs cationiques, on peut citer plus particulièrement les sels d'amines grasses, les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures et bromures d'alkyldiméthylbenzyl-

ammonium, d'alkyltriméthylammonium, d'alkyldiméthylhydroxyéthylammonium, de diméthyldialkylammonium, les sels d'alkylpyridinium, les sels d'imidazoline. Les groupements alkyle des dérivés d'ammonium quaternaire précités sont des groupements à chaîne longue ayant, de préférence entre 12 et 18 atomes de carbone.

On peut également citer les oxydes d'amines parmi ces composés à caractère cationique.

Parmi les agents tensio-actifs amphotères on peut mentionner en particulier les alkylamino (mono- et di) propionates, les bétaïnes telles que les alkyl-bétaïnes, les N-alkyl-sulfobétaïnes, les N-alkylaminobétaïnes, le radical alkyle ayant entre 1 et 22 atomes de carbone, les cycloimidinium tels que les alkylimidazolines.

Les composition conformes à l'invention peuvent être épaissies par des épaississants, tels que par exemple l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, la gomme de xanthane, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, les sels de sodium de la carboxyméthylcellulose et des polymères d'acide acrylique. On peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces épaississants sont utilisés seuls ou en mélange et sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition et avantageusement entre 0,5 et 3% en poids.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent être formulées à des pH acide, neutre ou alcalin, et peuvent varier entre 4 et 10,5 et de préférence entre 6 et 10. Parmi les agents alcalinisants qui peuvent être utilisés, on peut mentionner les alcanolamines, les hydroxydes et les carbonates alcalins ou d'ammonium. Les agents d'acidification qui peuvent être utilisés sont par exemple l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique et l'acide citrique.

Ces compositions peuvent bien entendu contenir différents adjuvants habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques telles que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des produits filmogènes, des agents de traitements, des

agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes habituellement utilisées pour la teinture des cheveux telles que de liquide épaissi ou gélifié, de crème, de mousse en aérosol ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des cheveux.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, qui constitue un autre objet de l'invention est essentiellement caractérisé par le fait qu'on laisse agir la composition tinctoriale définie ci-dessus sur les fibres kératiniques sèches ou humides.

On peut par exemple appliquer la composition sous forme de lotion et sécher sans rinçage intermédiaire.

Un autre mode d'utilisation peut consister à appliquer la composition tinctoriale sur les fibres kératiniques pendant un temps de pose variant entre 3 et 60 minutes et de préférence entre 5 et 45 minutes, à rincer, à laver éventuellement, à rincer à nouveau et à sécher.

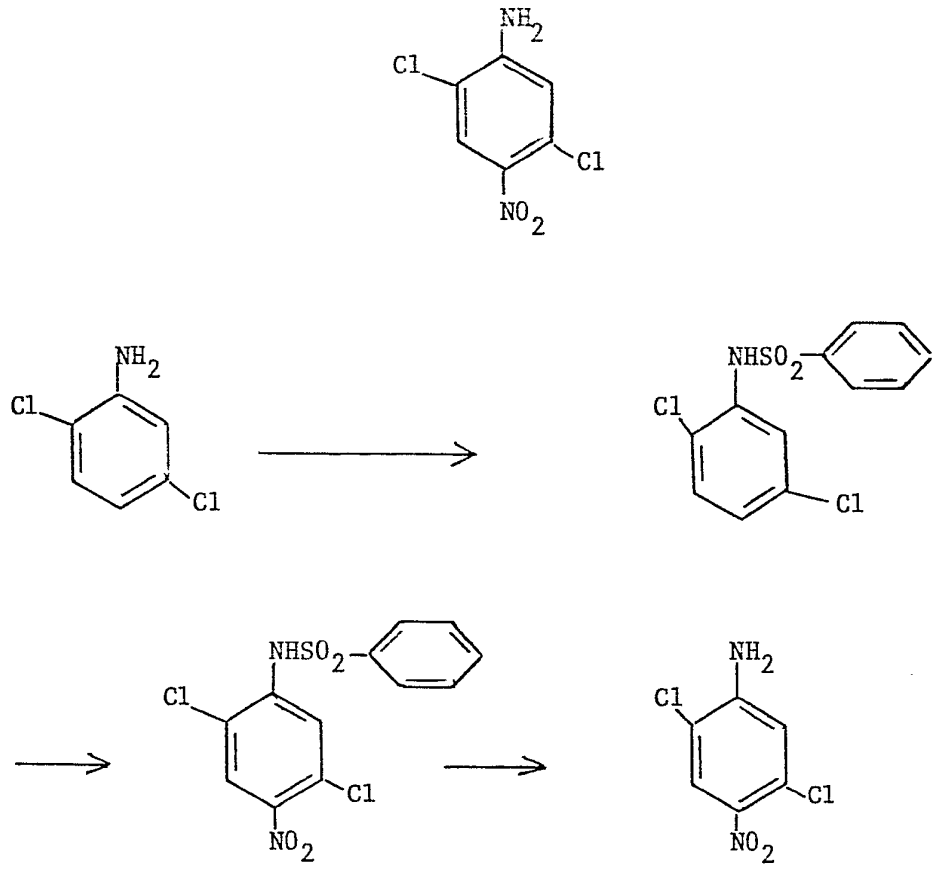
Les compositions tinctoriales peuvent être appliquées sur des cheveux divers naturels ou teints, permanentés ou non, fortement ou légèrement décolorés et éventuellement permanentés.

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

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE A

Préparation de la 2,5-dichloro 4-nitroaniline de formule :



lère étape

Préparation de la 2,5 dichloro N-benzènesulfonylaniline

On dissout 1 mole (162 g) de dichloro-2,5 aniline dans 650 ml de pyridine. On ajoute 1,1 mole (138 ml) de chlorure de benzènesulfonyle, la température étant maintenue entre 35°C et 45°C. Après 2 heures de chauffage, on coule le milieu réactionnel dans 4 kg de glace-eau contenant 550 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité ainsi obtenu est essoré, lavé à l'eau. Par traitement à la soude N, on obtient un insoluble que l'on élimine par filtration, le produit attendu précipite par neutralisation du filtrat. Il fond à 132°C.

2ème étape

Préparation de la 2,5-dichloro-4-nitro-4 N-benzènesulfonylaniline

On ajoute à 825 ml d'acide acétique dilué par un égal volume d'eau, 2,8 g de nitrite de sodium, 0,41 mole (125 g) de 2,5-dichloro-N-benzènesulfonylaniline préparée à l'étape précédente et 2,44 moles (102 ml) d'acide nitrique d = 1,52. On porte le milieu réactionnel au reflux pendant 1 heure. Après refroidissement du milieu réactionnel, le produit attendu est assoré. Après lavage à l'eau puis recristallisation de l'acide acétique il fond à 180°C.

3ème étape

Préparation de la 2,5-dichloro-4-nitro-aniline

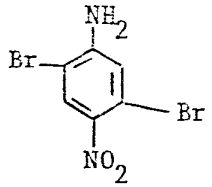
On met en suspension dans 600 ml d'acide sulfurique concentré 0,44 mole (154 g) de 2,5-dichloro-4-nitro-N-benzènesulfonylaniline préparé à l'étape précédente. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est versé sur 5 kg de glace. Le produit attendu précipite. Après essorage, lavage à neutralité et séchage il fond à 156°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_6H_4N_2O_2Cl_2$	Trouvé
C	34,78	34,62
H	1,93	1,98
N	13,53	13,40
O	15,46	15,66
Cl	34,30	34,24

EXEMPLE B

Préparation de la 2,5-dibromo 4-nitro aniline (intermédiaire) de formule :



le mode opératoire est identique à celui décrit pour la 2,5-dichloro 4-nitro aniline.

lère étape

Préparation de la 2,5-dibromo-N-benzènesulfonyl aniline

On dissout 0,175 mole (44 g) de 2,5 dibromoaniline dans 200 ml de pyridine, on ajoute 0,2 mole (25 ml) de chlorure de benzènesulfonyle, la température étant maintenue entre 30°C et 40°C. Après 1 heure à 35°C, on coule le milieu réactionnel dans 1,5 kg de glace-eau contenant 150 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité ainsi obtenu est essoré. Par traitement à la soude N, on obtient un insoluble que l'on élimine par filtration, le produit attendu cristallise du filtrat après neutralisation. Recristallisé de l'acide acétique il fond à 141°C.

2ème étape

Préparation de la 2,5-dibromo 4-nitro N-benzènesulfonyl aniline

On ajoute à 250 ml d'acide acétique additionné de 130 ml d'eau, 1,5 g de nitrite de sodium, 0,13 mole de 2,5-dibromo N-benzènesulfonyl aniline préparée à l'étape précédente et 0,78 mole (32,5 ml) d'acide nitrique (d=1,52). On chauffe le milieu réactionnel 1 heure à 90°C. On verse le milieu réactionnel préalablement refroidi dans 1 kg de glace, le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à neutralité puis recristallisé de l'acide acétique, il fond à 148°C.

3ème étape

Préparation de la 2,5-dibromo 4-nitro aniline

On ajoute avec précaution 15 ml d'eau à 115 ml d'acide sulfurique concentré, la température atteint 70°C. On ajoute ensuite 0,105 mole (46 g) de dibromo 2,5-nitro 4-N-benzènesulfonylaniline. La température est maintenue 2 heures à 70-78°C. On verse le milieu réactionnel dans 1 kg de glace-eau; le produit attendu précipite. Après essorage et lavage à neutralité le produit est recristallisé de 450 ml d'éthanol. Il fond à 178°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_6H_4N_2O_2Br_2$	Trouvé
C	24,35	24,40
H	1,36	1,34
N	9,47	9,48
O	10,81	10,52
Br	54,00	53,86

EXEMPLE C

Préparation de la 2,5-difluoro 4-nitro aniline (composé intermédiaire)

Le mode opératoire est identique à celui décrit pour la 2,5-dichloro-nitro aniline.

1ère étape

Préparation de la 2,5-difluoro N-benzènesulfonyl aniline

On additionne 0,194 mole (25 g) de 2,5-difluoro aniline dans 125 ml de pyridine. On ajoute 0,2 mole (25,5 ml) de chlorure de benzènesulfonyle, la température étant comprise entre 35°C et 45°C. La température est maintenue 1 heure à 40°C après la fin de l'addition, puis on coule le milieu réactionnel sur 1 kg de glace-eau additionné de 100 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le produit attendu précipite. Après essorage et lavage, on le traite par une solution de soude normale afin d'éliminer un insoluble. Le filtrat sodique est neutralisé par l'acide chlorhydrique concentré. Le produit attendu qui a précipité est essoré, lavé à neutralité et recristallisé de l'acide acétique. Il fond à 115°C.

2ème étape

Préparation de la 2,5-difluoro 4-nitro N-benzènesulfonyl aniline

On ajoute à 310 ml d'acide acétique dilué par 160 ml d'eau, 1,5 g de nitrite de sodium, 0,16 mole (42 g) de 2,5-difluoro N-benzènesulfonylaniline préparée à l'étape précédente et 0,94 mol (39 ml) d'acide nitrique (d=1,52). On chauffe le milieu réactionnel 1 heure à 96°C. Après refroidissement on le verse sur 1 kg de glace-eau. Le produit attendu précipite. Après avoir été essoré et lavé à neutralité il est recristallisé de 250 ml d'acide acétique, il fond à 176°C.

3ème étape

Préparation de la 2,5-difluoro 4-nitro aniline

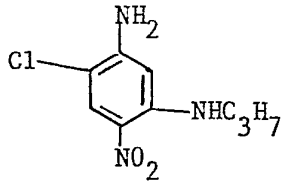
On ajoute avec précaution 10 ml d'eau à 75 ml d'acide sulfurique concentré, la température atteint 70°C. On ajoute ensuite 0,105 mole (33 g) de 2,5-difluoro 4-nitro N-benzènesulfonyl aniline préparée à l'étape précédente. La température est maintenue 2 heures à 70°C. On verse le milieu réactionnel sur 1 kg de glace-eau, le produit attendu précipite. Après essorage et lavage à neutralité le produit est recristallisé de 100 ml d'éthanol à 96°. Il fond à 153°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_6H_4N_2O_2F_2$	Trouvé
C	41,39	41,17
H	2,31	2,31
N	16,09	16,19
F	21,82	21,87

EXEMPLE D

Préparation du 2-N-propylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène



On chauffe à 120°C, 0,025 mole (5,14 g) de 2,5-dichloro 4-nitro aniline (composé A) et 15 ml de propylamine dans 15 ml d'éther diméthylique du diéthylène glycol.

Après 5 heures de chauffage, on dilue le milieu réactionnel par 150 ml d'eau glacée.

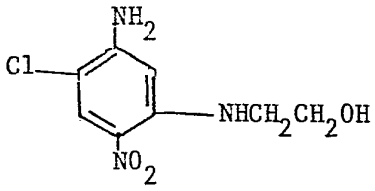
On essore le précipité, qui après lavage et séchage est recristallisé de 25 ml de toluène. Il fond à 121°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_9H_{12}N_3O_2Cl$	Trouvé
C	47,06	46,87
H	5,27	5,26
N	18,30	18,23
O	13,93	13,86
Cl	15,44	15,71

EXEMPLE E

Préparation du 2-N-β -hydroxyéthylamino 4-amino 5-chloronitrobenzène



On chauffe au bain-marie bouillant 0,02 mole (4,14 g) de 2,5-dichloro 4-nitro aniline (composé A) dans 20 ml d'éthanolamine.

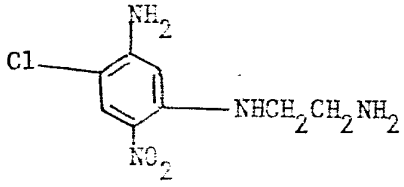
Après deux heures de chauffage, le milieu réactionnel est dilué par 150 ml d'eau glacée. Le précipité obtenu est essoré, lavé à l'eau et séché sous vide. Après recristallisation de l'acide acétique, il fond à 188°C.

L'analyse du produit donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_8H_{10}N_3O_3Cl$	Trouvé
C	41,48	41,34
H	4,35	4,39
N	18,14	18,18
O	20,72	20,76
Cl	15,31	15,26

EXEMPLE F

Préparation du 2 N-β -aminoéthylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène



On chauffe au bain-marie bouillant 0,02 mole (4,14 g) de 2,5-dichloro 4-nitro aniline (composé A) dans 20 ml d'éthylène diamine. Le chauffage est maintenu 1 heure. Après dilution du milieu réactionnel par 150 ml d'eau glacée, le précipité est essoré, lavé et séché sous vide.

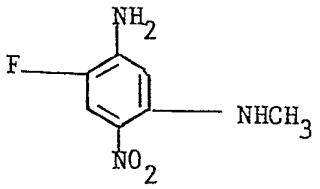
Après recristallisation de l'éthanol, il fond à 168°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_8H_{11}N_4O_2Cl$	Trouvé
C	41,66	41,50
H	4,81	4,84
N	24,29	24,41
O	13,87	14,05
Cl	15,37	15,25

EXEMPLE G

Préparation du 2-N-méthylamino 4-amino 5-fluoro nitrobenzène



Dans 25 ml d'éthanol on ajoute 25 ml d'une solution à 40% de méthylamine dans l'eau puis 0,033 mole (6 g) de 2,5-difluoro 4-nitro aniline (composé C).

Après 6 heures d'agitation à température ambiante le milieu réactionnel est refroidi. Le précipité du produit attendu est isolé par filtration.

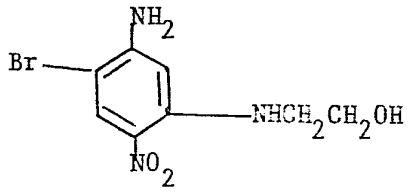
Après recristallisation du dioxane, il fond à 213°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_7H_8N_3O_2F$	Trouvé
C	45,41	45,18
H	4,35	4,38
N	22,61	22,72
F	10,26	10,16

EXEMPLE H

Préparation du 2-N-(β-hydroxyéthylamino 4-amino 5-bromo nitrobenzène



A 15 ml d'éthanol à 96° additionné de 12 ml d'éthanolamine, on ajoute 0,02 mole (5,92 g) de 2,5-dibromo 4-nitro aniline (composé B). Le mélange est chauffé 6h30 au reflux de l'alcool. Après refroidissement et dilution du milieu réactionnel par 100 ml d'eau glacée, le produit attendu précipite.

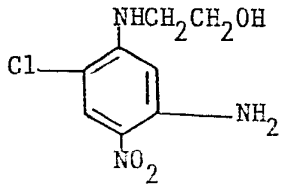
Après recristallisation de l'acétonitrile, il fond à 174°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_8H_{10}N_3O_3Br$	Trouvé
C	34,80	35,03
H	3,65	3,70
N	15,22	15,27
O	17,38	17,34
Br	28,94	28,86

EXEMPLE I

Préparation du 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino 5-chloro nitrobenzène



On ajoute 0,11 mole (22,8 g) de 4,5-dichloro 2 nitroaniline à une solution de 0,55 mole (33,3 ml) d'éthanolamine dans 70 ml de dioxane. Le mélange réactionnel est chauffé 6 heures au reflux du dioxane. Après dilution à l'eau et neutralisation par l'acide chlorhydrique concentré le produit attendu précipite.

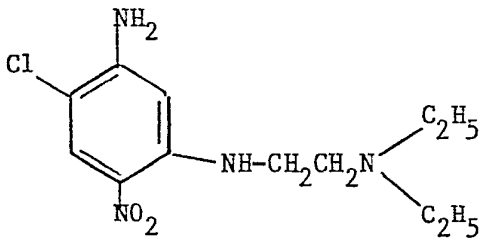
Après recristallisation de l'éthanol absolu, il fond à 176°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_8H_{10}N_3O_3Cl$	Trouvé
C	41,48	41,65
H	4,35	4,43
N	18,14	18,05
O	20,72	20,49
Cl	15,31	15,48

EXEMPLE J

Préparation du 2-(β -N,N-diéthylaminoéthyl)amino-4 amino-5-chloro nitrobenzène



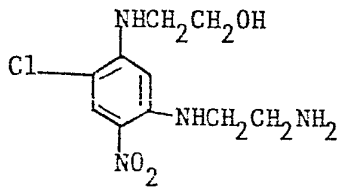
On chauffe à 120°C 30 ml de N,N-diéthylaminoéthylamine. On ajoute par portions 0,05 mol (10,28 g) de 2,5-dichloro 4-nitro aniline (composé A). Le chauffage est maintenu 30 minutes après la fin de l'addition. Après refroidissement le milieu réactionnel est dilué par 300 ml d'eau glacée. Après recristallisation de l'éthanol à 96° puis de l'acétate d'éthyle, il fond à 96°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_{12}H_{19}N_4O_2Cl$	Trouvé
C	50,26	50,31
H	6,68	6,73
N	19,54	19,47
O	11,15	13,34
Cl	12,36	12,48

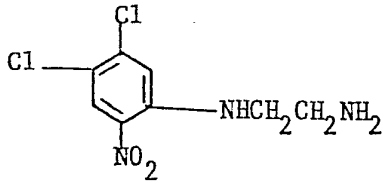
EXEMPLE K

Préparation du 2- β -aminoéthylamino 4- β -hydroxyéthylamino 5-chloro nitrobenzène



1ère étape

Préparation de la 4,5-dichloro 2-nitro N- β -aminoéthylaniline



A une solution de 78 g d'éthylènediamine dans 100 ml d'éthanol à 96° et 117 ml d'eau, on ajoute 0,13 mole (30,6 g) de 2,4,5-trichloro nitrobenzène. Après 1h30 de chauffage au reflux, le milieu réactionnel est refroidi. Après dilution à l'eau glacée, le produit attendu précipite. Il fond à 84°C-87°C.

2ème étape

Préparation de la 2-chloro 5- β -amino éthylamino 4-nitro N- (β -hydroxyéthyl) aniline

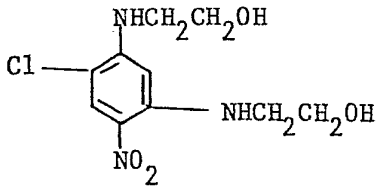
On porte à 100°C pendant 30 minutes 0,04 mole (10 g) de 4,5-dichloro 2-nitro N- β -aminoéthylaniline préparée à la 1ère étape dans 40 ml de monoéthanolamine. Le milieu réactionnel est dilué par 450 ml d'eau glacée. Par ajout d'acide chlorhydrique, on précipite une impureté que l'on élimine par filtration. Le filtrat est alcalinisé par de la soude concentrée. Le produit attendu précipite. Après essorage et séchage, il est purifié par l'intermédiaire de son chlorhydrate avant d'être recristallisé de l'alcool. Il fond à 160°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_{10}H_{15}N_4O_3Cl$	Trouvé
C	43,72	43,81
H	5,50	5,51
N	20,39	20,38
O	17,47	17,42
Cl	12,91	12,84

EXEMPLE L

Préparation du 2,4-bis-N.β-hydroxyéthylamino 5-chloronitrobenzène



On chauffe 3 heures au bain-marie bouillant 0,1 mole (22,6 g) de 2,4,5-trichloro nitrobenzène dans 82 ml d'éthanolamine. Après refroidissement et dilution à l'eau glacée, le produit attendu précipite.

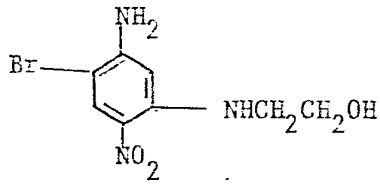
Après recristallisation du dioxane, il fond à 171°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_{10}H_{14}N_3O_4Cl$	Trouvé
C	43,55	43,49
H	5,08	5,09
N	15,24	15,41
O	23,23	23,04
Cl	12,88	12,86

EXEMPLE M

Préparation du 2-β-hydroxyéthylamino 4-amino 5-bromo nitrobenzène



A 15 ml d'éthanol à 96°, additionné de 12 ml d'éthanolamine, on ajoute 0,02 mole (5,92 g) de 2,5-dibromo 4-nitro aniline (composé B).Le mélange est chauffé 6h30 au reflux de l'alcool. Après refroi-

dissement et dilution du milieu réactionnel par 100 cmł d'eau glacée, le produit attendu précipite.

Après recristallisation de l'acétonitrile, il fond à 174°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_8H_{10}N_3O_3Br$	Trouvé
C	34,80	35,03
H	3,65	3,70
N	15,22	15,27
O	17,38	17,34
Br	28,94	28,86

EXEMPLES DE COMPOSITIONS

Exemple 1

On prépare la composition suivante :

- 2,4-bis-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloro nitro benzène 0,1 g
- 2-N, β-hydroxyéthylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthylamino nitro benzène 0,9 g
- 2-N-méthylamino 5-β,γ-dihydroxypropyloxy nitro benzène 0,2 g
- 2-méthyl 4-N,N-bis-β-hydroxyéthylamino 4' amino azobenzène 0,1 g
- Bleu extra Celliton vendu par la Société BASF 0,1 g
- 2-N-β-hydroxyéthylamino 5-hydroxy nitro benzène 0,05 g
- Acide laurique 1,0 g
- Diéthanolamide oléique 3,0 g
- Butoxy-2 éthanol 5,0 g
- Ethomeen 18/60 3,5 g
- Cellosize WP03 2,0 g
- Monoéthanolamine q.s. pH 9,5
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

On applique cette composition sur des cheveux blond foncé à faible pourcentage de blancs.

Après 30 minutes de pose et rinçage, les cheveux séchés présentent un colori châtain clair uniforme.

Exemple 2

On prépare la composition suivante :

- 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-amino 5-chloronitrobenzène 0,055 g
- 2-N-méthylamino 5-N-méthyl N-β-hydroxyéthylamino nitro benzène 0,1 g
- Bleu extra Celliton vendu par la Société BASF 0,015 g
- Noir diazo acétoquinone BSNZ vendu par la Société ICI FRANCOLOR 0,02 g

- 2-amino 4-méthyl 5-N-β -hydroxyéthylamino nitro benzène		0,005 g
- Acide laurique		1,0 g
- Diéthanolamide oléique		3,0 g
- Butoxy-2 éthanol		5,0 g
- Ethomeen 18/60		3,5 g
- Cellosize WP03		2,0 g
- Monoéthanolamine	q.s. pH 9,5	
- Eau déminéralisée	q.s.p.	100 g

Ce liquide épaissi s'applique sur des cheveux blond clair ternis par le soleil.

On rince après trente minutes de pose et on obtient une nuance blond clair ravivée et uniforme.

Exemple 3

On prépare la composition suivante :

- 2,4-bis-N-β -hydroxyéthylamino 5-chloro nitro-benzène		0,2 g
- Monochlorhydrate de 2-N-β -hydroxypropylamino 5-N,N-bis-β -hydroxyéthylamino nitrobenzène		3,0 g
- 2-N-méthylamino 4-β,γ-dihydroxypropyloxy nitro-benzène		0,4 g
- 3-méthoxy 4-β -hydroxy éthylamino nitrobenzène		0,05 g
- Bleu extra Celliton vendu par la Société BASF		0,1 g
- Bleu foncé acétoquinone 5 R vendu par la Société PCUK		0,1 g
- Noir diazo acétoquinone BSNZ vendu par la Société ICI - FRANCOLOR		0,2 g
- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène		8,0 g
- Diéthanolamide laurique		2,0 g
- Ethoxy-2 éthanol		10,0 g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol	q.s.p. pH 9	
- Eau déminéralisée	q.s.p.	100 g

On applique cette composition sur des cheveux châtain foncé. Après 30 minutes de pose, on rince.

Les cheveux séchés sont alors colorés dans une nuance brune.

Exemple 4

On prépare la composition suivante :

- 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-amino 5-bromo nitrobenzène 0,02 g
- 2-N-β-aminoéthylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène 0,1 g
- 2-N-méthylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthylamino nitrobenzène 1,15 g
- 2-amino 5-N-méthylamino nitrobenzène 0,01 g
- Bleu extra Celliton vendu par la Société BASF 0,1 g
- Noir diazo acétoquinone BSNZ vendu par la Société ICI-FRANCOLOR 0,2 g
- 2-N-β-hydroxyéthylamino 5-hydroxy nitro benzène 0,03 g
- 3-méthoxy 4-β-hydroxyéthylamino nitrobenzène 0,15 g
- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène 8,0 g
- diéthanolamide laurique 2,0 g
- Ethoxy-2 éthanol 10,0 g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s.p. pH 9
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

Cette composition s'applique sur des cheveux naturels châtains.

Après 30 minutes de pose, on obtient sur cheveux rincés et secs, une nuance châtain foncé.

Exemple 5

On prépare la composition suivante :

- 2,4-bis-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloronitrobenzène 0,07 g
- 2-β-amino éthylamino 4-β-hydroxyéthylamino 5-chloro nitro benzène 0,03 g
- 2-β-diéthylaminoéthylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène 0,02 g
- 2-N-méthylamino 5-N-méthyl N-β-hydroxyéthylamino nitrobenzène 0,19 g

- Bleu extra celliton vendu par la Société BASF 0,03 g
- Noir diazo acétoquinone BSNZ vendu par la Société ICI-FRANCOLOR 0,035 g
- 2-amino 5-N-β-hydroxy éthylamino nitrobenzène 0,005 g
- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène 8,00 g
- Diéthanolamide laurique 2,00 g
- Ethoxy-2 éthanol 10,0 g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s.p. pH 9
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

Cette composition est appliquée 20 minutes sur des cheveux blond clair. On obtient, après rinçage et séchage, une nuance blonde.

Exemple 6

- 2,4-bis-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloronitrobenzène 0,07 g
- 2-N-β-hydroxyéthylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthylamino nitrobenzène 0,15 g
- Acide laurique 1 g
- Diéthanolamide oléique 3 g
- Butoxy-2 éthanol 5 g
- Ethomeen 18/60 3,5 g
- Cellosize WP03 de la Société UNION CARBIDE 2 g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s.pH 9,5
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

Cette composition appliquée 30 minutes sur des cheveux blond clair leur confère, après rinçage et séchage, une nuance blonde homogène.

Exemple 7

- 2-N-méthylamino 4-amino 5-fluoronitrobenzène 0,015 g
- 2-N-propylamino 4-amino 5-chloronitrobenzène 0,05 g
- 2-amino 4-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloronitrobenzène 0,1 g
- 2-N-β-hydroxyéthylamino 5(N-méthyl N-β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène 0,6 g
- 3-méthoxy 4-β-hydroxyéthylamino nitrobenzène 0,05 g
- Bleu Extracelliton (BASF) 0,08 g
- Noir diazo acétoquinone BSNZ (ICI FRANCOLOR) 0,9 g

- Nonyphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène		8	g
- Diéthanolamide laurique		2	g
- Ethylglycol		10	g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol	q.s. pH 9		
- Eau déminéralisée	q.s.p.	100	g

La composition décrite ci-dessus est appliquée sur cheveux naturels blond foncé.

On obtient, après trente minutes de pose, rinçage et séchage, une nuance châtain clair.

Les noms commerciaux qui précèdent correspondent aux produits suivants :

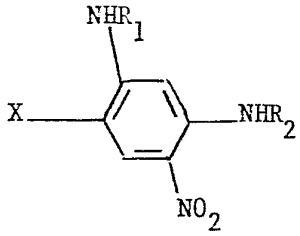
ETHOMEEN 18/60 : Stéarylamine oxyéthylénée à 50 moles d'oxyde d'éthylène identifiée au CTFA sous le nom : PEG 50 stéaramine vendu par la Société ARMAK

CELLOSIZE WP03 : Hydroxy éthylcellulose vendu par la Société UNION CARBIDE

REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale pour la coloration directe des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable

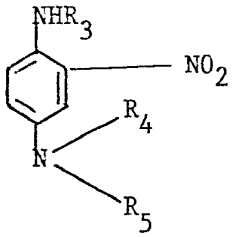
a) au moins un colorant jaune ou jaune-vert répondant à la formule (I) :



(I)

dans laquelle X = Cl, Br, F, R_1 et R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle, hydroxyalkyle, alkylamino-alkyle dont le groupement amino alkyle peut être mono ou disubstitué sous réserve que R_1 et R_2 ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène et

b) au moins un colorant bleu ou violet répondant à la formule :



(II)

dans laquelle R_3 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou mono-hydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle ou alcoxyalkyle et R_4 et R_5 ont séparément les mêmes significations que R_3 mais ne peuvent pas désigner un atome d'hydrogène.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le colorant de formule (I) est présent dans des proportions comprises entre 0,01 et 2% en poids et que le colorant violet ou bleu de formule (II) est présent dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le colorant de formule (I) est choisi parmi les composés suivants : le 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloronitrobenzène, le 2-N-méthylamino 4-amino 5-fluoro nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène, le 2-N-propylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxy-

éthylamino 4-amino 5-bromo nitrobenzène, le 2-amino 4-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloro nitrobenzène, le 2-N-β-aminoéthylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène, le 2-N-méthylamino 4-amino 5-fluoro nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-amino 5-bromo nitrobenzène, le 2-β-N,N-diéthylamino éthylamino 4-amino 5-chloro nitrobenzène, le 2-N-β-aminoéthylamino 4-N-hydroxyéthylamino 5-chloro nitrobenzène.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins comme colorant jaune le 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-N-β-hydroxyéthylamino 5-chloro nitrobenzène.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les colorants bleus ou violets sont choisis parmi les composés suivants : le 2-N-méthylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthylamino nitrobenzène, le 2-N-méthylamino 5(N-méthyl, N-β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxyéthyl amino, 5-N,N-bis β-hydroxyéthylamino nitrobenzène, le 2-(N-β-hydroxyéthyl)amino 5(N-méthyl, N-β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxypropylamino 5-N,N-bis(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-N-méthylamino 5(N-méthyl, N-β,γ-dihydroxypropyl)amino nitrobenzène, le 2-amino 5-N,N-bis(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-N-β-hydroxyéthylamino-5(N-éthyl, N-β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène, le 2-β-méthoxyéthylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène, le 2-N-β,γ-dihydroxypropylamino 5-(N-méthyl, N-β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des colorants nitrés benzéniques différents des colorants de formule (I) ou (II), des colorants azoïques, aminoanthraquinoniques, métallifères, dérivés du triarylméthane ou des colorants indo-aminiques.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant choisi parmi les alcools, les glycols ou éthers de glycols, à des concentrations comprises entre 0,5 et 20% en poids.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des amides gras dans des concentrations comprises entre 0,05 et 10% en poids du poids total de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle contient des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges dans des proportions comprises entre 0,1 et 50% en poids.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient des agents épaississants choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, la gomme de xanthane, les dérivés de la cellulose, les polymères d'acide acrylique et des épaississants minéraux dans des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 4 et 10,5.

12. Procédé de teinture de fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 11 sur lesdites fibres sèches ou humides, qu'on la laisse agir et que l'on sèche.

13. Procédé de teinture des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, pendant un temps de pose compris entre 3 et 60 minutes que l'on rince, qu'on lave éventuellement, qu'on rince à nouveau et qu'on sèche.

Dessins : 1 [illegible]
29 pages [illegible] 1 page de garde
25 pages de description
3 pages de revendicatio
1 abrégé descriptif
[illegible]