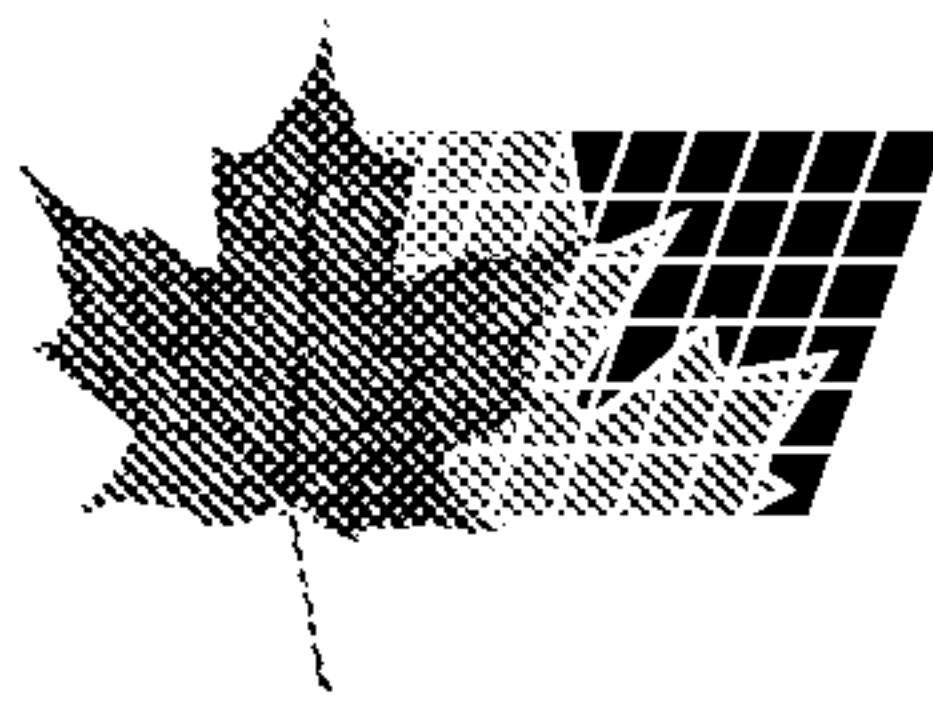




(72) DE LA METTRIE, Roland, FR

(72) COTTERET, Jean, FR

(72) DE LABBEY, Arnaud, FR

(72) MAUBRU, Mireille, FR

(71) L'OREAL, FR

(51) Int.Cl.⁶ A61K 7/13

(30) 1997/10/03 (97/12351) FR

(54) **COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES
KERATINIQUES**

(54) **OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES**

(57) L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi 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, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur, et au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

(57) The invention concerns a ready-to-use oxidation dyeing composition for keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as hair comprising, in a medium appropriate for dyeing, at least an oxidation base selected among paraphenylenediamine derivatives, double bases, orthoaminophenols and heterocyclic bases, at least a second oxidation base selected among para-aminophenols, at least a meta-aminophenol as coupling agent, and at least an oxidoreductase type enzyme with 2 electrons in the presence of at least a donor for said enzyme, and the dyeing method using said composition.

**PCT**
 ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
 Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/17729 (43) Date de publication internationale: 15 avril 1999 (15.04.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02074 (22) Date de dépôt international: 28 septembre 1998 (28.09.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/12351 3 octobre 1997 (03.10.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DE LA METTRIE, Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le Vésinet (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Rousselin, F-78480 Verneuil-sur-Seine (FR). DE LABBEY, Arnaud [FR/FR]; 9, rue Dordain, F-93600 Aulnay sous Bois (FR). MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Eprémèsnil, F-78400 Chatou (FR). (74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.
(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES (54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES (57) Abstract The invention concerns a ready-to-use oxidation dyeing composition for keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as hair comprising, in a medium appropriate for dyeing, at least an oxidation base selected among paraphenylenediamine derivatives, double bases, orthoaminophenols and heterocyclic bases, at least a second oxidation base selected among para-aminophenols, at least a meta-aminophenol as coupling agent, and at least an oxidoreductase type enzyme with 2 electrons in the presence of at least a donor for said enzyme, and the dyeing method using said composition. (57) Abrégé L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi 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, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur, et au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.		

COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES

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, au moins une
première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine,
les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au
moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au
10 moins un méta-aminophénol à titre de coupleur, et au moins une enzyme de
type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour
ladite enzyme, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette
composition.

15 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 paraphénylènediamines, des
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement
bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases
20 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.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
25 bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines
aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés
hétérocycliques.

30 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 être sans inconvénient sur le plan toxicologique, 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.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration importante des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé de teindre les fibres kératiniques, notamment dans la demande de brevet EP-A-0 310 675, avec des compositions comprenant une base d'oxydation et éventuellement un coupleur, en association avec des enzymes telles que la pyranose-oxydase, la glucose-oxydase ou bien l'uricase, en présence d'un donneur pour lesdites enzymes. Ces procédés de teinture, bien qu'étant mis en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations ne donnant pas entière

satisfaction notamment du point de vue de leur intensité et de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine différents de la paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur, et au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme.

15

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, 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 :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine différents de la paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques,
- au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols,
- au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur,
- au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons,
- et au moins un donneur pour ladite enzyme.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes présentant une faible sélectivité et 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 (lavages, déformations permanentes).

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Selon l'invention, l'oxydo-réductase à 2 électrons est de préférence choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.

A titre d'exemple, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier, l'uricase d'*Arthrobacter globiformis*, ainsi que l'uricase d'*Aspergillus flavus*.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons.

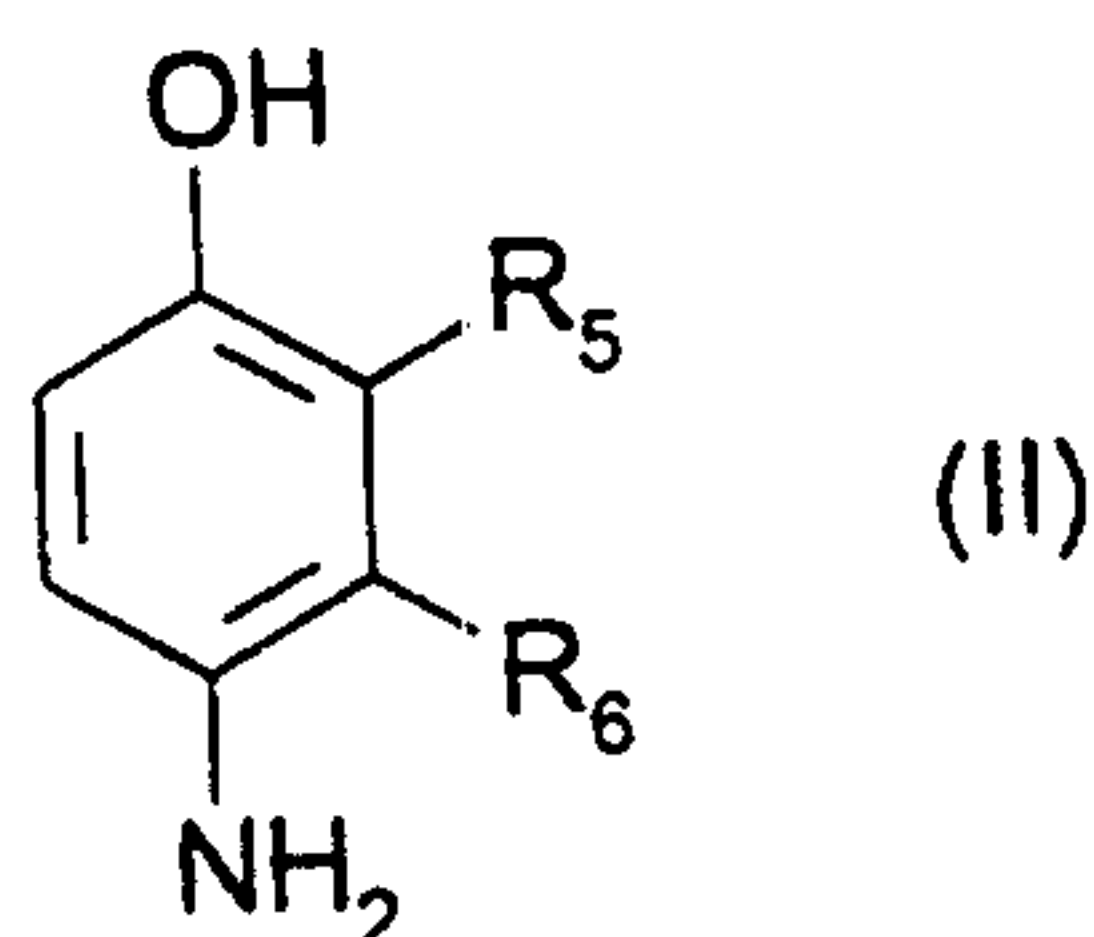
La ou les oxydo-réductases à 2 électrons conformes à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

Selon l'invention, on entend par donneur, les différents substrats participant au fonctionnement de ladite ou desdites oxydo-réductases à 2 électrons.

La nature du donneur (ou substrat) pour ladite enzyme varie en fonction de la nature de l'oxydo-réductase à 2 électrons qui est utilisée. Par exemple, à titre de donneur pour les pyranose oxydases, on peut citer le D-glucose, le L-sorbose et le D-xylose ; à titre de donneur pour les glucose oxydases, on peut citer le D-glucose, à titre de donneur pour les glycérol oxydases, on peut citer le glycérol et la dihydroxyacétone ; à titre de donneur pour les lactate oxydases, on peut citer l'acide lactique et ses sels ; à titre de donneur pour les pyruvate oxydases, on peut citer l'acide pyruvique et ses sels ; et enfin à titre de donneur pour les uricases, on peut citer l'acide urique et ses sels.

Le ou les donneurs (ou substrats) utilisés conformément à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en environ de ce poids.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de deuxième base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

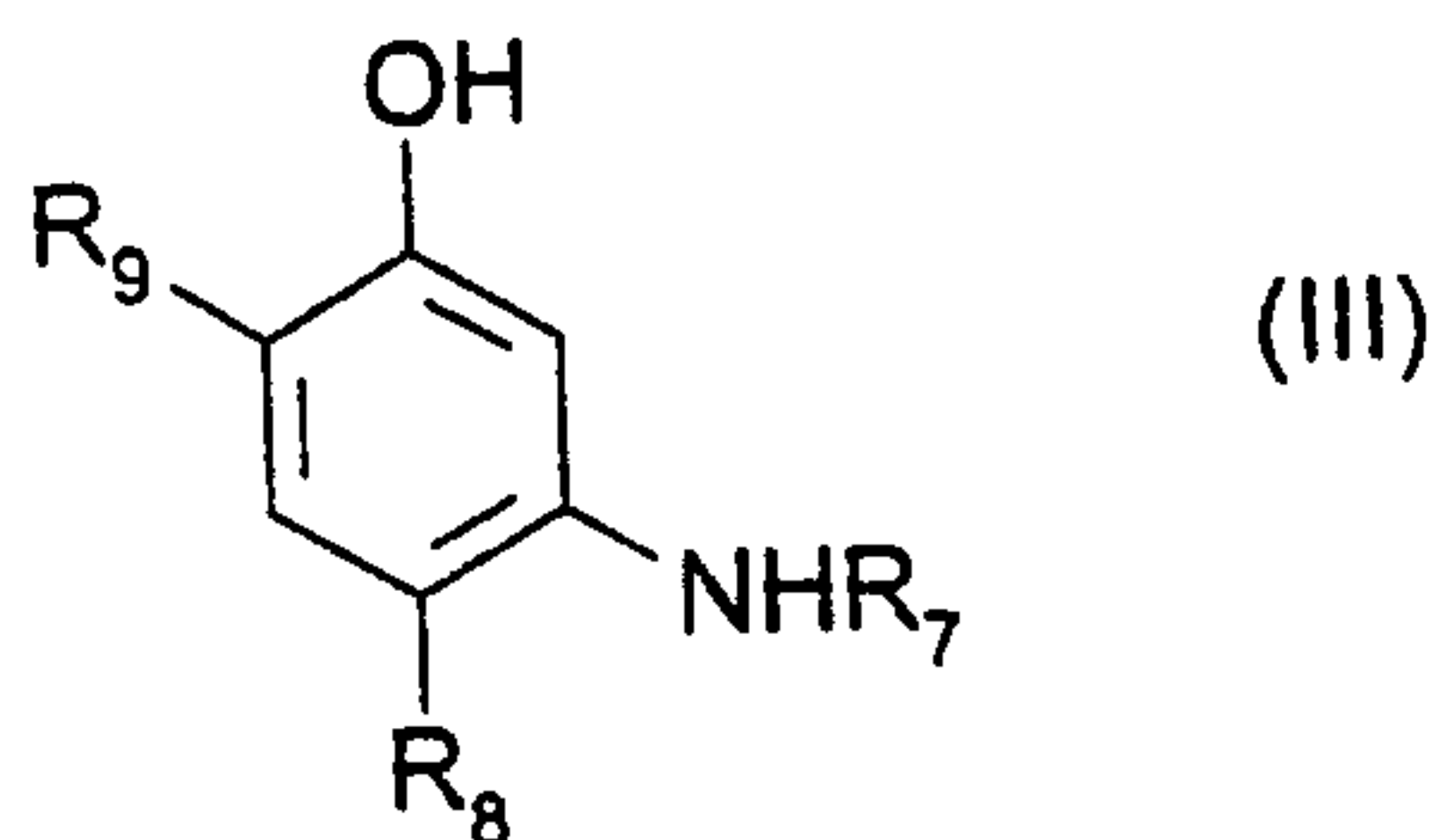
- R₅ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,

- R_6 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), étant entendu qu'au moins un des radicaux R_5 ou R_6 représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer 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.

- Le ou les para-aminophénols utilisables à titre de seconde base d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- Le ou les méta-aminophénols pouvant être utilisés à titre coupleur dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont de préférence choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- dans laquelle :

- R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ,

- R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
- R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 .

Parmi les méta-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 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.

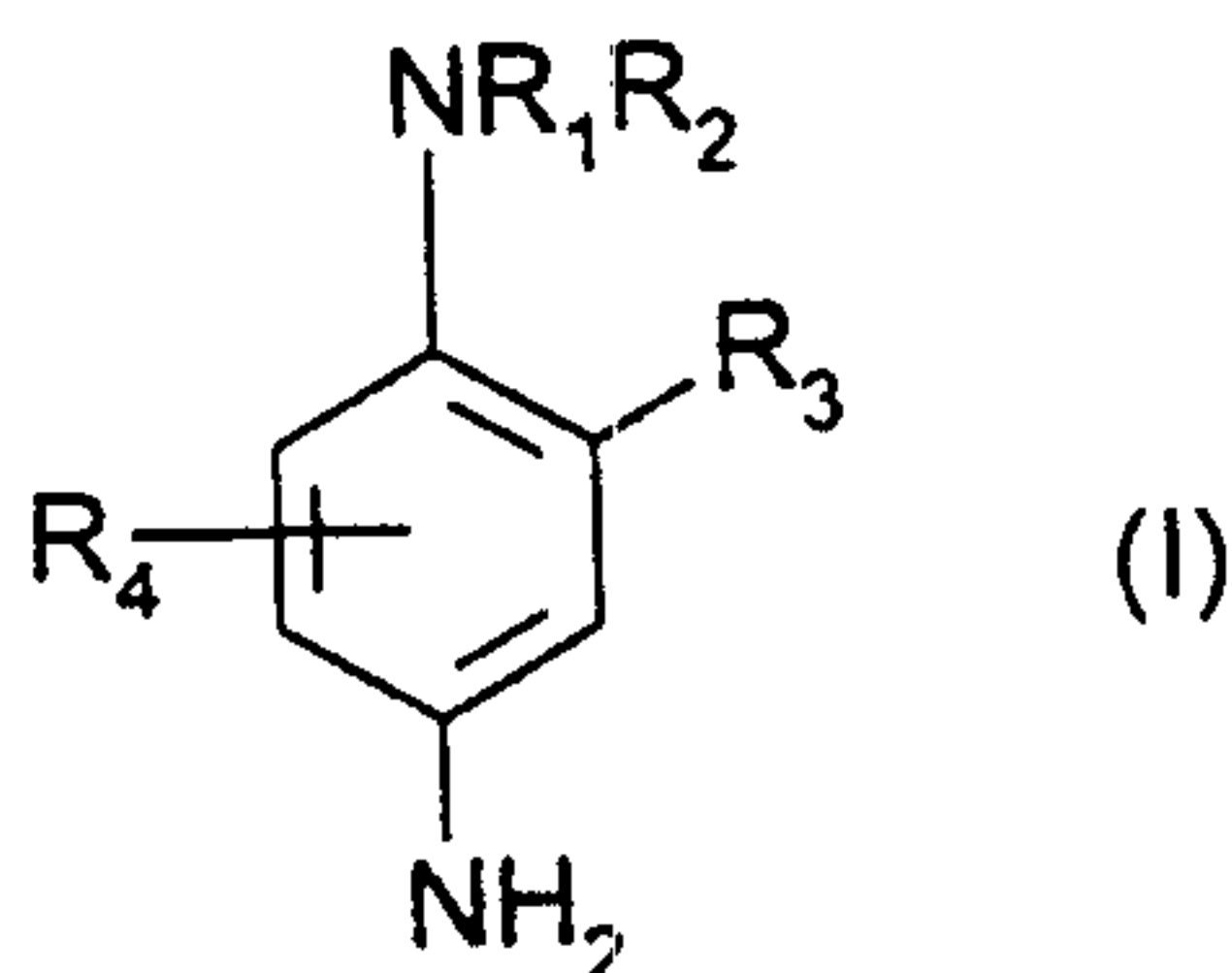
15

Le ou les méta-aminophénols utilisables à titre de coupleur représentent de préférence de 0,0001 à 8 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

20

Parmi les dérivés de paraphénylènediamine utilisables à titre première base d'oxydation dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

25



dans laquelle :

- R₁ 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 ;
 - 5 - R₂ 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 ;
 - R₃ 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 10 C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
 - R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁ à R₄ est différent d'un atome 15 d'hydrogène.

Parmi les groupements azotés de la formule (I) 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, imidazolinium et 20 ammonium.

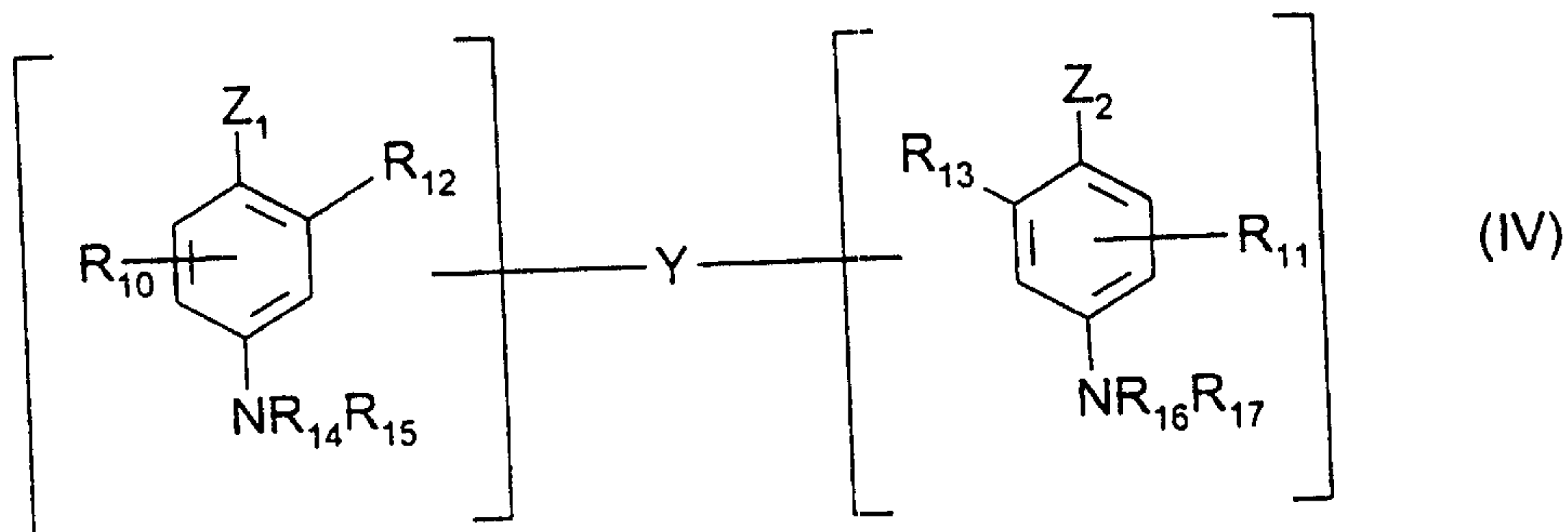
Parmi les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl 25 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxy-éthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxy-éthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 30 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la

N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl
paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la
N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl)
paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la
5 N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine,
la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)
paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on préfère
10 tout particulièrement la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl
paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,
la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la
2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)
15 paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la
2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un
acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au
20 moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements
amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de première base d'oxydation dans la
composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut
25 notamment citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition
avec un acide :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
- R_{10} et R_{11} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
- R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (IV) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer 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
5 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.

10 Parmi ces bases doubles de formule (IV), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

15 Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de première base d'oxydation dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de première base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition

25

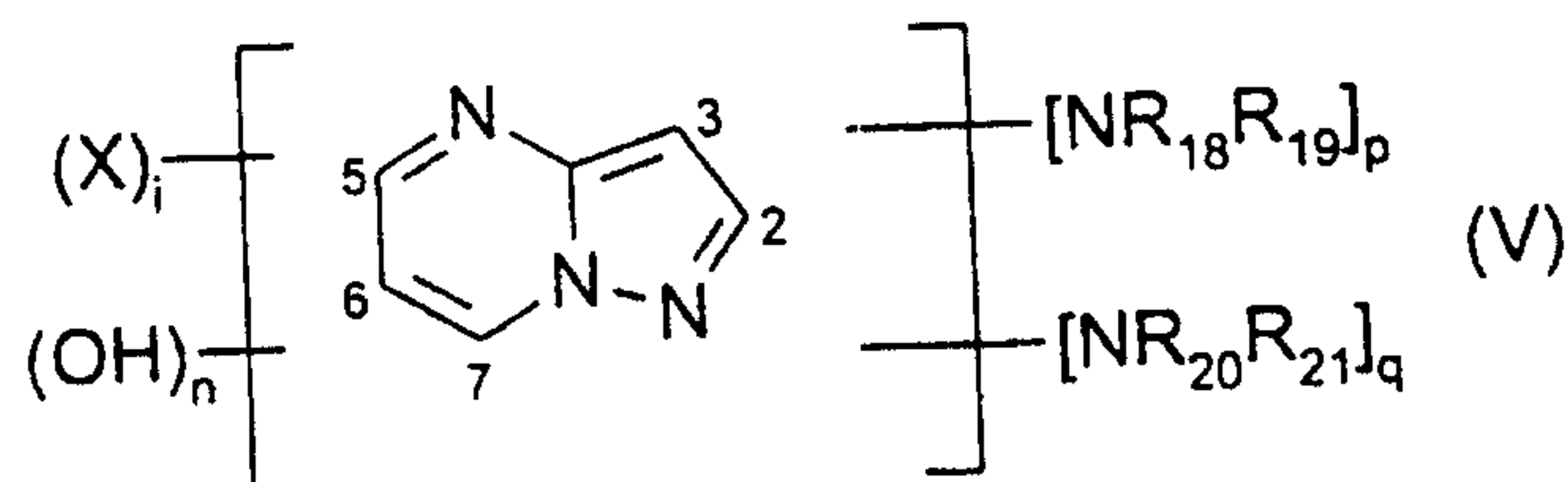
avec un acide.

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
30 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.

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 demandes de brevet WO 96/15765, 5 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, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés 10 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-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl 15 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) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, 20 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, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un 30 équilibre tautomérique :



dans laquelle :

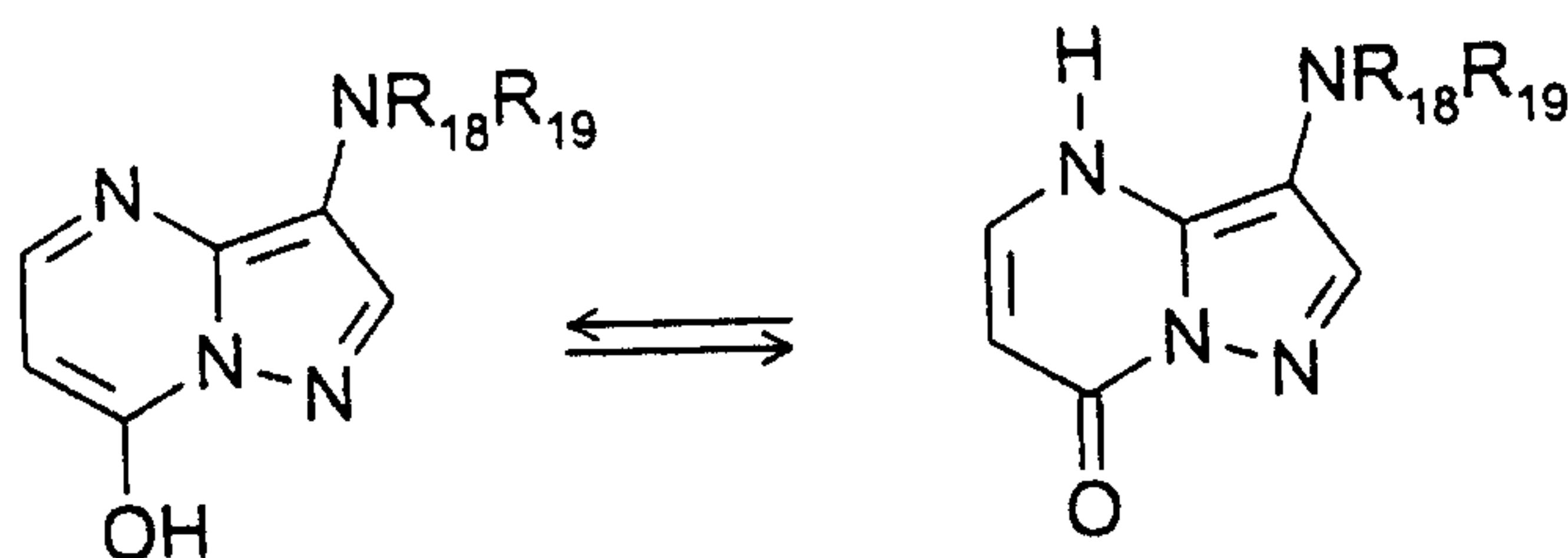
- R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alcoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyle), un radical (C_1-C_4) alkylamino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl- ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1-C_4 ;
- les radicaux X désignent , identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

- la somme $p + q$ est différente de 0 ;
 - lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes $NR_{18}R_{19}$ et $NR_{20}R_{21}$ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
 - lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe $NR_{18}R_{19}$ (ou $NR_{20}R_{21}$) et le
- 5 groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple

10 par le schéma suivant :



Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus on peut

15 notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- 20 - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
- 25 - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

5

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

10

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY

- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.

- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.

- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.

15

- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.

- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

20

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.

- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.

25

- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

30

Le ou les dérivés de paraphénylènediamine et/ou la ou les bases doubles et/ou les ou les orthoaminophénols et/ou la ou les bases hétérocycliques utilisables à titre de première base d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi

conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut en outre
5 contenir un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des méta-aminophénols utilisés selon l'invention et/ou un ou plusieurs colorants directs notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la
10 composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale
25 prête à l'emploi conforme à l'invention 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 en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le
30 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools

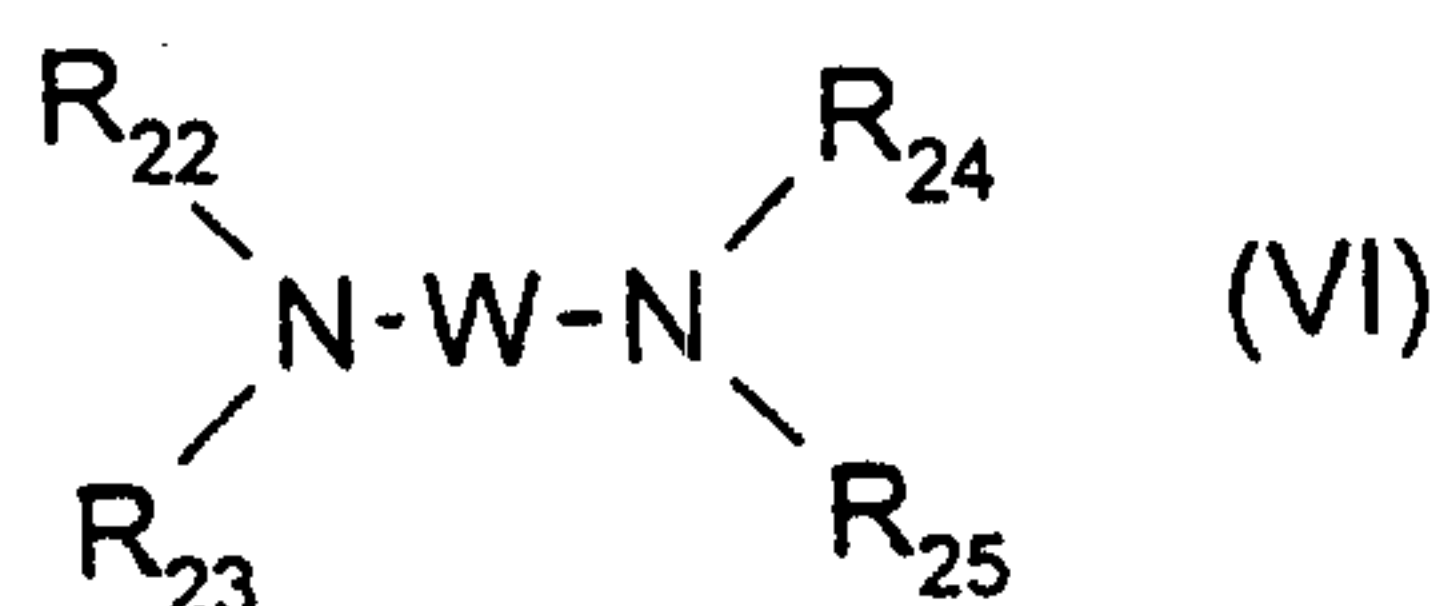
aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

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 prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de l'oxydo-réductase à 2 électrons soit suffisante. Il est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 6,5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

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.

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, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₂₂, R₂₃, R₂₄ et R₂₅,

identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également
5 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 organiques, des agents
10 antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 2 électrons
utilisées conformément à l'invention telles que par exemples des peroxydases,
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
15 filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

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 tinctoriale prête à l'emploi conforme à
20 l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les
adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se
présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de
25 crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme
appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des
cheveux humains. Dans ce cas, les colorants d'oxydation et la ou les oxydo-
réductases à 2 électrons sont présents au sein de la même composition prête à
l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène
30 gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants
d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

5

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

10

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

15

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases

20 hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au

25 moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

30

Un autre objet de l'invention est 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 (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces 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
5 limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES 1 et 2 DE TEINTURE

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2
Dichlorhydrate de 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,45	0,45
Para-aminophénol (base d'oxydation)	0,1	0,1
Méta-aminophénol (coupleur)	0,1	-
2-méthyl 5-amino phénol (coupleur)	-	0,13
Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société Sigma	1,5	1,5
Acide urique	1,5	1,5
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(*) : Support de teinture commun :

10

- Ethanol 20,0 g
- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination NATROSOL 250 HR ® par la société AQUALON 1,0 g
- Alkyl (C₈-C₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de
- 15 matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium (0,5%), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la société SEPPIC 8,0 g

- Monoéthanolamine q.s.

pH = 9,5

Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 5 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, puis séchés.

Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Blond foncé nacré
2	Blond foncé acajou

REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, 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 :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine différents de la paraphénylènediamine , les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques,
- au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols,
- au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur,
- au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons,
- et au moins un donneur pour ladite enzyme.

15

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxydo-réductases à 2 électrons est choisie parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

20

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'oxydo-réductases à 2 électrons est choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.

25

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

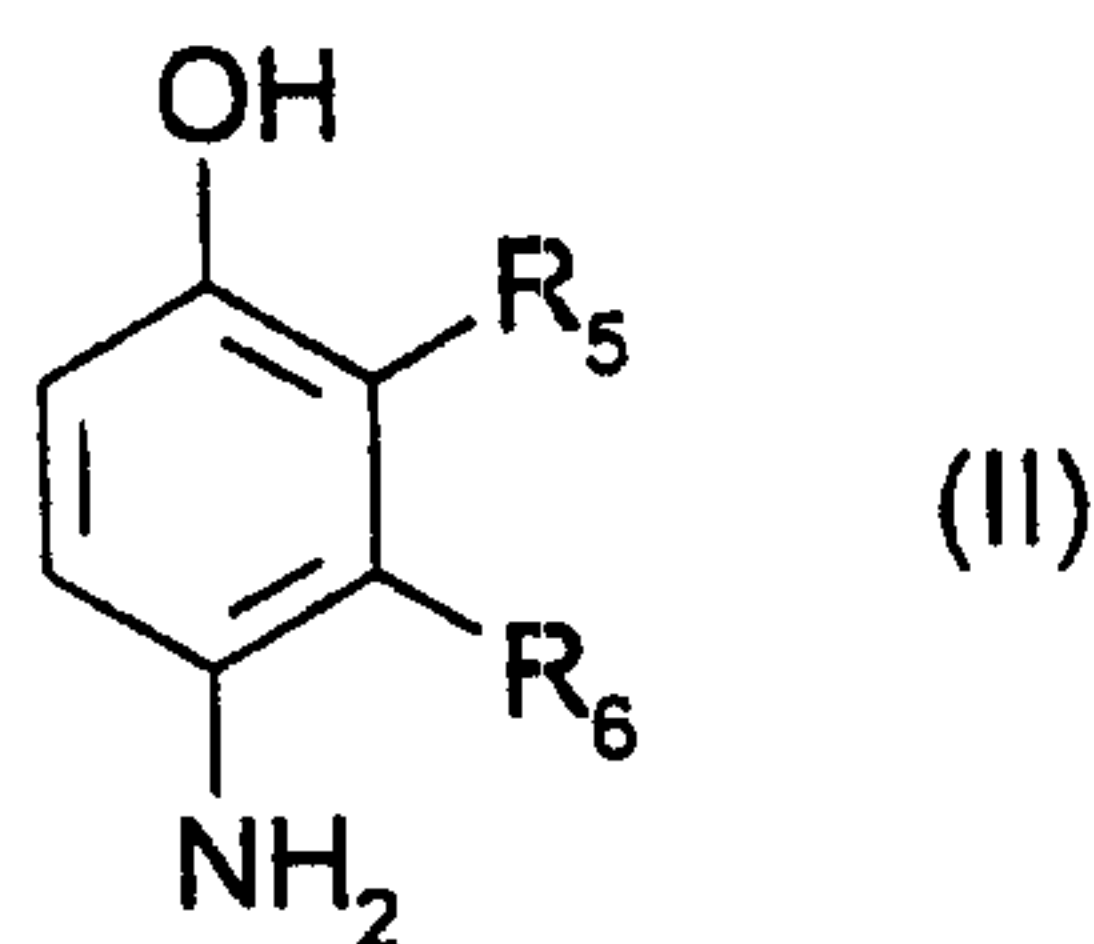
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

5 6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le donneur (ou substrat) pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons est choisi parmi l'acide urique et ses sels.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
10 caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition
15 tinctoriale prête à l'emploi.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un
20 acide :



dans laquelle :

- R₅ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄,
25 monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄
ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,

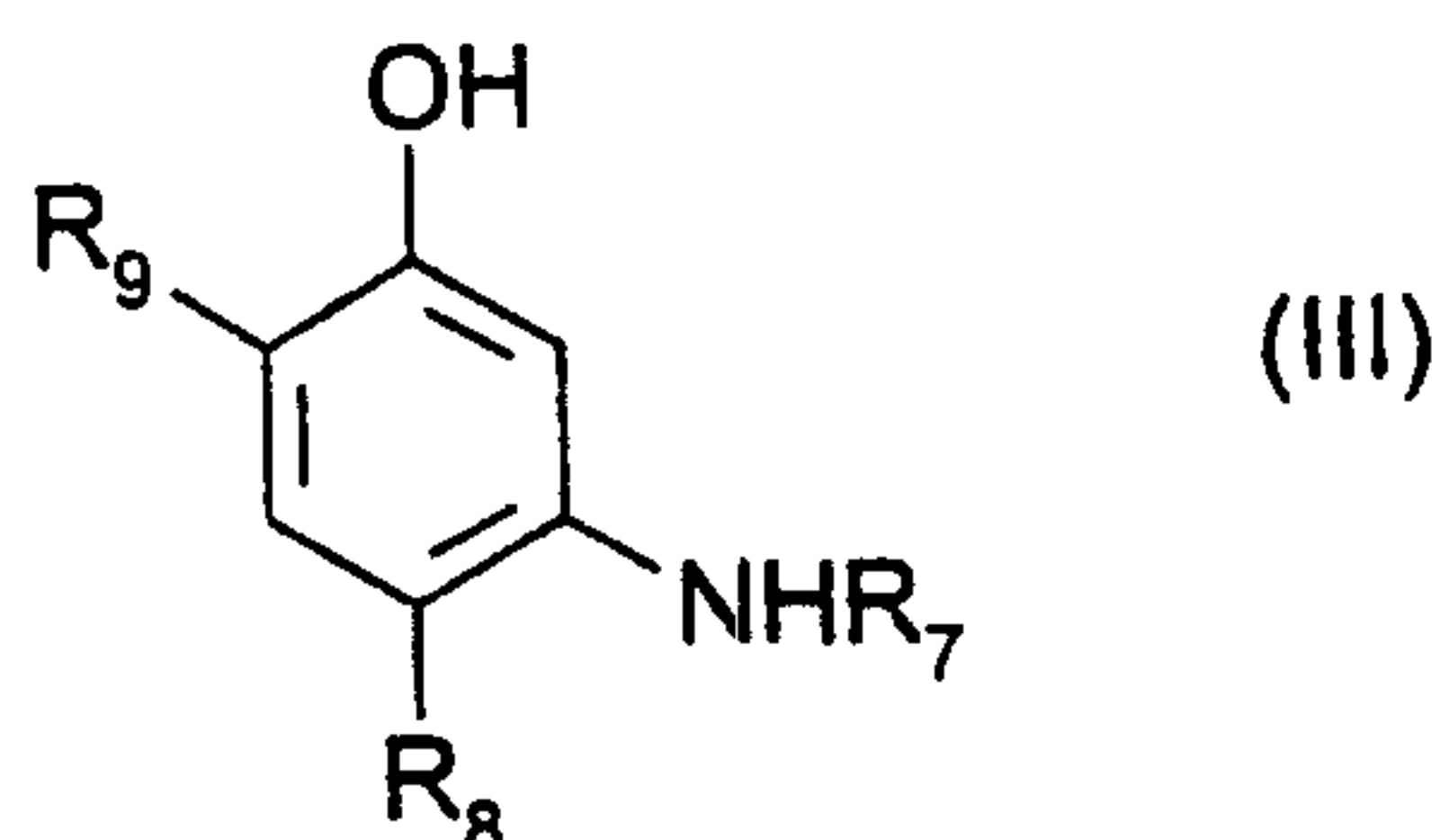
- R_6 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), étant entendu qu'au moins un des radicaux R_5 ou R_6 représente un atome d'hydrogène.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (II) sont choisis parmi 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.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les para-aminophénols représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les para-aminophénols représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-aminophénols sont choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

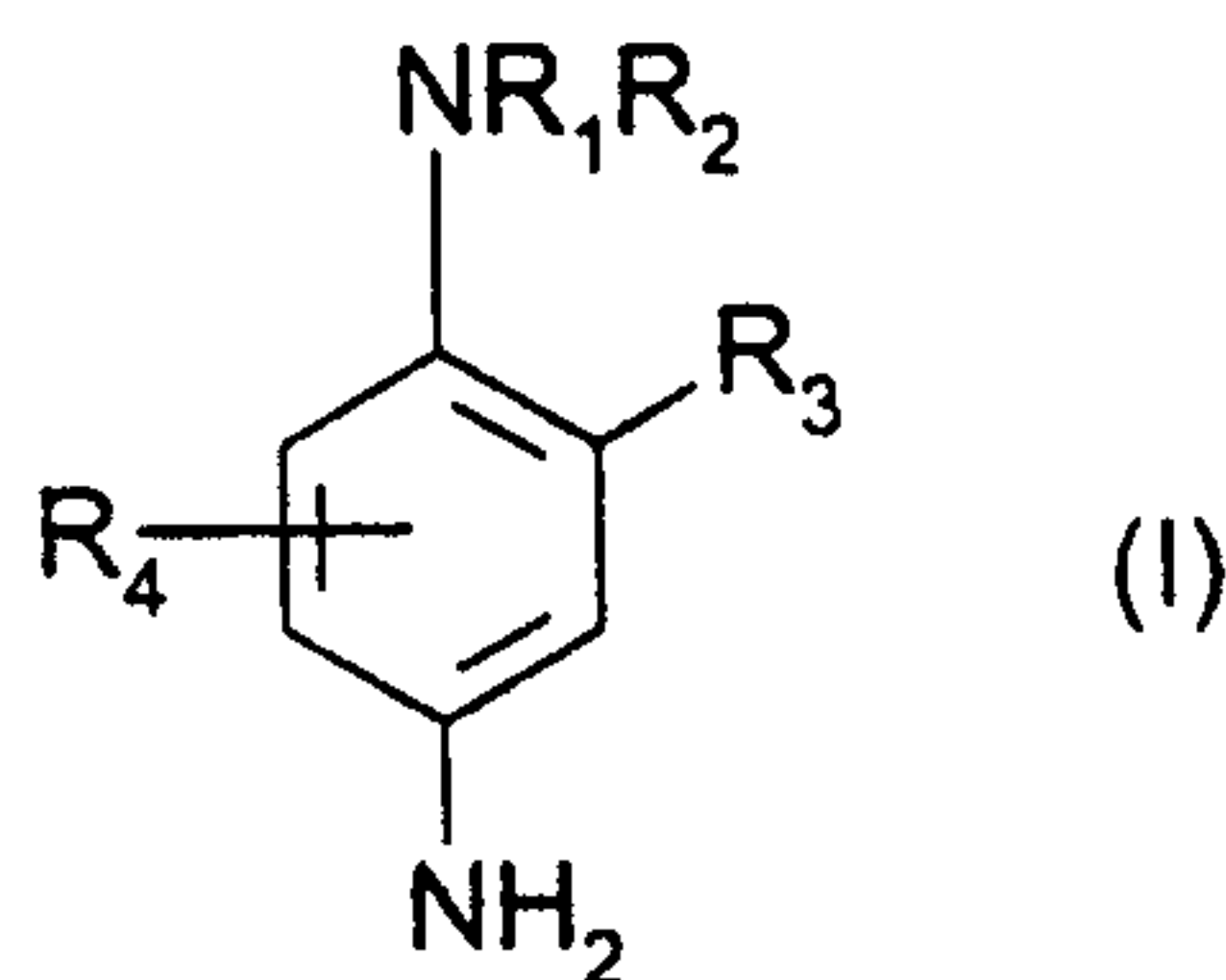
- R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,
- R₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
- R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ou polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄.

10 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les méta-aminophénol de formule (III) sont choisis parmi le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 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 15 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.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols représentent de 0,0001 à 8 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la 25 composition tinctoriale prête à l'emploi.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les dérivés de paraphénylènediamine sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un 30 acide :



dans laquelle :

- R₁ 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 ;
- R₂ 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 ;
- 10 - R₃ 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 ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

15

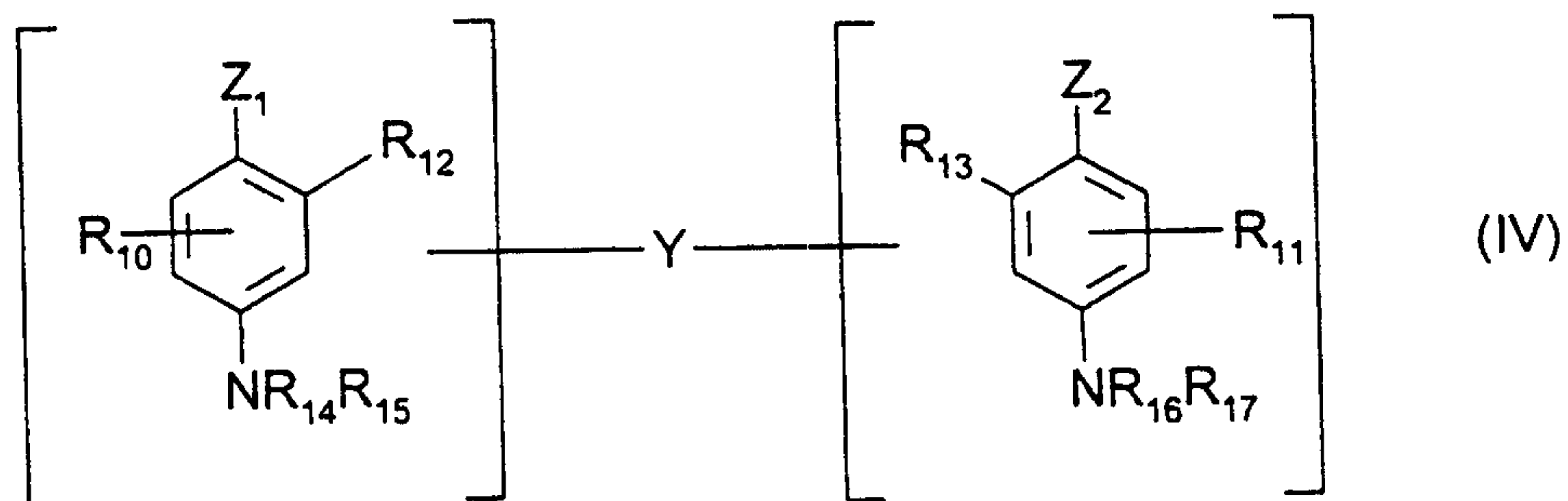
étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁ à R₄ est différent d'un atome d'hydrogène.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les
- 20 dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) sont choisis parmi la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl
- 25 paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, 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 paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15

dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison

20 Y ;

- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et

25 éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;

- R_{10} et R_{11} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
- R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome
5 d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

- 10 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (IV) sont choisies parmi 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)
15 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 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 30 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamine et/ou la

ou les bases doubles et/ou les ou les orthoaminophénols et/ou la ou les bases hétérocycliques représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

5 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamine et/ou la ou les bases doubles et/ou les ou les orthoaminophénols et/ou la ou les bases hétérocycliques représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

10 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 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.

15 26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

20 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 5 et 11.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une peroxydase.

25 29. 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 prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de
5 paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de colorant et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au
10 moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

31. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle
15 que définie dans la revendication 30 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 30.