

Brevet N° **8542**  
 du 20 juin 1984  
 Titre délivré : **24 JAN. 1986**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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, 14, rue Royale, 75008 Paris, (1)  
France, représentée par Maître Alain RUKAVINA, avocat,  
demeurant à Luxembourg, 11a, boulevard Joseph II, agissant en (2)  
qualité de mandataire,  
dépose(nt) ce vingt juin 1900 quatre-vingt-quatre (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 :  
"Composition tinctoriale pour fibres kératiniques renfermant (4)  
au moins une nitro-2 paraphénylène N-substituée cosolubilisée  
et procédés de teinture de fibres kératiniques correspondants"  
 2. la délégation de pouvoir, datée de Paris le 11 mai 1984.  
 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 20 juin 1984  
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
Monsieur Jean-François GROLLIER, 16 bis, boulevard Morland, (5)  
75004 Paris; Monsieur Jean COTTERET, 12, rue de la Source,  
95130 Franconville; Monsieur Georges ROSENBAUM, 2, rue J.H.  
Mansart, 92600 Asnières; tous les trois en France,  
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  
11a, boulevard Joseph II (10)  
solicite(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 (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 :

20 juin 1984.

à 15.00 heures



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

M E M O I R E   D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T   D ' I N V E N T I O N

au Grand-Duché de Luxembourg

au nom de: L'OREAL S.A.

pour: "Composition tinctoriale pour fibres  
kératiniques renfermant au moins une nitro-2  
paraphénylène n-substituée cosolubilisée  
et procédés de teinture de fibres kératiniques  
correspondants"

---

*Alfred...*

COMPOSITION TINCTORIALE POUR FIBRES KERATINIQUES RENFERMANT AU MOINS UNE NITRO-2 PARAPHENYLENEDIAMINE N-SUBSTITUEE COSOLUBILISEE ET PROCEDES DE TEINTURE DE FIBRES KERATINIQUES CORRESPONDANTS.

5           La présente invention a trait à une composition de teinture pour fibres kératiniques et, en particulier, pour cheveux humains vivants, renfermant au moins un colorant direct nitré de la série des nitro-2 paraphénylènediamines N-substituées. L'invention a également trait à  
10 un procédé de teinture utilisant lesdites compositions.

Il est connu d'utiliser les nitro-paraphénylènediamines et leurs produits de substitution dans la composition des solutions tinctoriales pour la teinture des fibres kératiniques.

15           Ces colorants confèrent aux cheveux une coloration directe dite aussi semi-permanente, et ils peuvent également être utilisés dans des compositions tinctoriales d'oxydation pour obtenir, avec les colorants d'oxydation, des reflets complémentaires et des nuances riches en reflets.

20           En coloration capillaire, les teintes bleues, rouges, mauves et violettes sont nécessaires comme composantes permettant d'arriver aux teintes souhaitées, et l'on a déjà proposé d'employer, comme colorants directs capillaires de ce type, les dérivés de la nitro-2 paraphénylènediamine, dont le groupe amino en position 4 est mono ou  
25 disubstitué, le groupe amino en position 1 pouvant, quant à lui, être monosubstitué et le cycle aromatique pouvant être substitué ou non sur les positions restantes.

30           Ces dérivés classiques de la nitro-2 paraphénylènediamine sont, le plus souvent, insuffisamment solubles ou dispersibles dans l'eau, ce qui représente un inconvénient majeur en coloration capillaire pour atteindre les nuances foncées ; si le colorant n'est pas solubilisé dans le milieu de teinture, cela engendre des irrégularités de teinture avec un grand risque d'obtenir des  
35

colorations plus faibles que celles prévues. En effet, dans le cas particulier des formulations tinctoriales riches en colorants pour l'obtention de nuances variées, ou dans le cas de supports peu solubilisants, il arrive que les colorants recristallisent, restent dans le bain de teinture et ne passent pas sur le cheveu.

Les préparations tinctoriales réalisées à partir des dérivés de la nitro-2 paraphénylènediamine, dont le groupe amino en position 4 est mono ou disubstitué et dont le groupe amino en position 1 peut éventuellement être monosubstitué, le cycle aromatique pouvant être substitué ou non sur les positions restantes, n'ont donc, jusqu'ici, pas entièrement satisfait les exigences d'une bonne coloration.

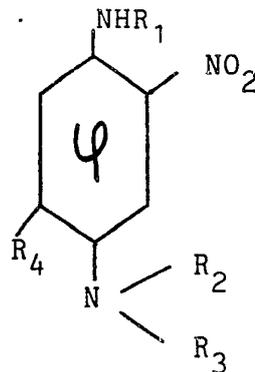
D'une façon tout-à-fait surprenante, la société déposante a découvert qu'en introduisant une imidazolidinedione, ou l'un de ses dérivés de substitution, dans une composition tinctoriale renfermant au moins un colorant direct nitré rouge, mauve, bleu ou violet consistant en une nitro-2 paraphénylènediamine, dont le groupe amino en position 4 est mono ou disubstitué par des radicaux alkyle ou hydroxyalkyle inférieurs, et dont le groupe amino en position 1 est éventuellement monosubstitué par un radical alkyle ou hydroxyalkyle inférieur, le cycle aromatique pouvant être substitué ou non sur les positions restantes, on améliorerait la solubilité du (ou des) colorant(s) direct(s) nitré(s) rouge(s), mauve(s), bleu(s) ou violet(s) par un phénomène de cosolubilisation.

Les compositions tinctoriales selon l'invention présentent l'avantage de mieux utiliser la puissance tinctoriale potentielle du colorant direct nitré de la série des nitro-2 paraphénylènediamines substituées comme indiqué ci-dessus.

En effet, l'agent de cosolubilisation introduit permet d'éviter les risques de recristallisation des colo-

rants directs nitrés de la série des nitro-2 paraphénylène-  
diamines dans les formulations tinctoriales riches en ces  
colorants ou dans les formulations tinctoriales à support  
peu solubilisant. L'agent de cosolubilisation utilisé  
5 dans la composition selon l'invention présente également  
l'avantage d'être incolore et de n'altérer aucunement, par  
voie de conséquence, les nuances initialement désirées  
résultant de la combinaison de plusieurs colorants de  
couleurs différentes.

10 La présente invention concerne donc une composition  
tinctoriale pour fibres kératiniques et, plus particuliè-  
rement, pour cheveux humains, renfermant, dans un véhicule  
approprié, au moins un colorant direct nitré de la série  
des nitro-2 paraphénylènediamines, de formule (I) :



(I)

20

25 formule dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène, un radical alkyle inférieur  
ayant 1 ou 2 atomes de carbone ou un radical hydroxyéthyle ;

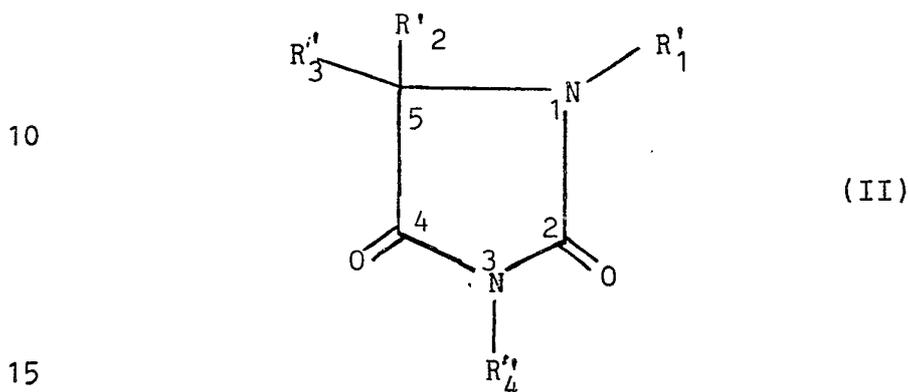
-----  
- R<sub>2</sub> représente un radical hydroxyéthyle ;

30 -----  
- R<sub>3</sub> représente l'hydrogène, un radical alkyle inférieur  
ayant 1 ou 2 atomes de carbone ou un radical hydroxy-  
éthyle ;

sous forme libre ou salifiée ;

-  $R_4$  représente l'hydrogène, un radical alkyle inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupement halogène, sous réserve que, lorsque  $R_4$  est différent de l'hydrogène,  $R_3$  représente l'hydrogène ;

5 caractérisée par le fait qu'elle renferme également au moins une imidazolidinedione, ou l'un de ses dérivés de substitution, répondant à la formule (II) suivante :



formule dans laquelle :

-  $R'_1$  et  $R'_4$  représentent l'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur ayant un ou deux atomes de carbone ;

20 -  $R'_2$  représente l'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ayant 1 ou 2 atomes de carbone ou un groupement aromatique tel que phényle ou phénanthryle ;

-  $R'_3$  représente les mêmes groupements que  $R'_2$  mais aussi les groupements uréido et carboxyméthyle ;

25 ce composé de formule (II) étant soit sous forme libre, soit sous forme salifiée par des acides minéraux ou organiques.

30 Des composés de ce type plus particulièrement préférés dans la composition tinctoriale selon l'invention sont :

a) le composé de formule (II) pour lequel

$R'_1 = R'_2 = R'_4 = H$  et  $R'_3 = \text{uréido}$ , à savoir l'allantoïne ;

b) le composé de formule (II) pour lequel

35  $R'_1 = R'_4 = H$ ,  $R'_2 = \text{méthyle}$  et  $R'_3 = \text{phényle}$ , à savoir la méthyl-5 phényl-5 hydantoïne.

Les composés de formule (I), dont la solubilité peut être accrue grâce à la présence d'au moins un composé de formule (II), sont, notamment, ceux pour lesquels ;

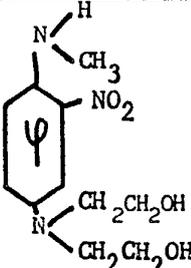
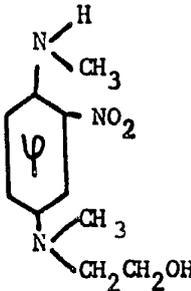
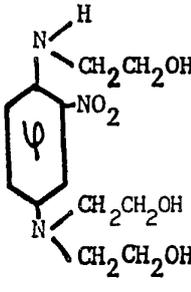
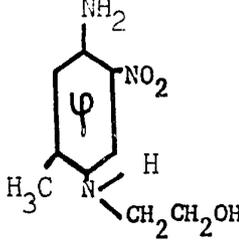
- 5 a)  $R_1 = \text{méthyle}$ ,  $R_2 = R_3 = \beta\text{-hydroxyéthyle}$ ,  $R_4 = \text{H}$  ;  
 b)  $R_1 = R_3 = \text{méthyle}$ ,  $R_2 = \beta\text{-hydroxyéthyle}$  et  $R_4 = \text{H}$  ;  
 c)  $R_1 = R_2 = R_3 = \beta\text{-hydroxyéthyle}$  et  $R_4 = \text{H}$  ;  
 d)  $R_1 = R_3 = \text{H}$ ,  $R_2 = \beta\text{-hydroxyéthyle}$  et  $R_4 = \text{méthyle}$  ;  
 ainsi que les sels d'acide correspondants.

10 A titre explicatif, on a regroupé dans le tableau suivant les limites de solubilité à 18°C des colorants de formule (I) énumérés ci-dessus en présence d'une quantité fixe de produit de formule (II), ces limites de solubilité étant mesurées dans la composition suivante :

	- Produit de formule (II).....	y	g
15	- Colorant de formule (I).....	x	g
	- Ether monoéthylique de l'éthylène glycol.....	10	g
	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1..q.s.p.....pH	9,6	
	- Eau.....q.s.p.....	100	g

20 x est la quantité maximale du colorant considéré de formule (I) que l'on peut dissoudre dans le support particulier ainsi défini. Pour déterminer les solubilités, on opère de la façon suivante :

25 On disperse un large excès de colorant de formule (I) avec y g de produit de formule (II) ----- dans la base cosmétique décrite ci-dessus .  
 La composition est laissée pendant 15 minutes à 60°C (bain-marie) puis refroidie par l'air ambiant sous agitation pendant 30 minutes (en vérifiant que la température ambiante est supérieure à 18°C). A l'issue de ces 30 minutes, la composition est introduite dans une enceinte maintenue à 18°C. La composition doit y séjourner au moins pendant 48 heures. Après sortie de l'enceinte, la composition est immédiatement filtrée. Les filtrats recueillis sont ensuite analysés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) pour détermination de la  
 35 teneur en colorants.

Colorant de formule (I)	Limites de solubilité du colorant de formule (I)		
	Seul	Associé à l'allantoïne	Associé à la méthyl-5-phenyl-5-hydantoïne
	y = 0	y = 1,5 g	y = 0,5 g
	0,32 %	0,40 % (1,25)*	
	0,07 %	0,10 % (1,43)*	
	0,74 %	1,06 % (1,43)*	1,08 % (1,46)*
	0,07 %	0,08 % (1,14)*	0,09 % (1,29)*
<p>* Le chiffre indiqué entre parenthèses indique l'amélioration de la solubilité du colorant de formule (I) en présence du composé de formule (II). Ainsi, le colorant de formule (I) mentionné en premier est de 1,25 fois plus soluble dans le support précité lorsque la quantité d'allantoïne ----- dans ledit support passe de 0 à 1,5 g.</p>			



Les composés de formule (I) sont, en particulier, décrits dans les brevets français n° 1 101 904, 1 411 124, 1 454 313, 1 454 314, ainsi que dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3 168 442 et dans la demande de brevet français n° 2 492 370.

Les composés de formule (II) sont bien connus de l'homme de l'art.

Conformément à des modes préférés de réalisation, le(s) composé(s) de formule (I) (et/ou les sels correspondants) est (ou sont) présent(s) dans la composition tinctoriale selon la présente invention à une concentration comprise entre 0,05 % et 5 % en poids et, en particulier, entre 0,1 et 3 % en poids, exprimé en base libre, par rapport au poids total de la composition ; le(s) composé(s) de formule (II) (et/ou les sels correspondants) est (ou sont) présent(s) dans la composition à une concentration comprise entre 0,1 % et 5 % en poids et, de préférence, entre 0,3 % et 3 % en poids, exprimé en base libre, par rapport au poids total de la composition.

Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent comprendre, outre les composés de formules (I) et (II), sous forme libre ou salifiée :

1°) des bases d'oxydation telles que les paraphénylènediamines, les paraaminophénols et les bases hétérocycliques ;

2°) un ou plusieurs coupleurs appartenant à la classe des métaphénylènediamines, des métaaminophénols, des métadiphénols ou encore aux coupleurs hétérocycliques, lorsque la composition contient au moins une base d'oxydation ;

3°) des orthophénylènediamines et des orthoaminophénols comportant, éventuellement, des substituants sur le noyau ou sur les fonctions amine ou encore l'orthodiphénol ;

4°) des précurseurs de colorant de la série benzénique comportant sur le noyau au moins trois substituants

choisis dans le groupe formé par les groupements hydroxy, méthoxy ou amino ;

5°) des précurseurs de colorant de la série naphthalénique ;

5 6°) des leucodérivés d'indoanilines, d'indophénols ou d'indoamines ;

7°) des colorants directs nitrés différents de ceux de formules (I) et (II) ;

10 8°) des colorants directs non nitrés tels que, par exemple, des colorants azoïques, anthraquinoniques, ou analogues.

Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent comprendre, comme véhicule approprié, l'eau et/ou des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique et, plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool 15 éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycols tels que, par exemple, l'éthylèneglycol et ses éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique, le propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylène- 20 glycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme, par exemple, le monoéthyléther, monobutyléther du diéthylèneglycol, à des concentrations comprises entre 0,5 et 20 % et, de préférence, entre 2 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 On peut également ajouter à la composition selon l'invention des amides gras, tels 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.

30 On peut également ajouter à la composition selon l'invention des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges. De préférence, les tensio-actifs sont présents dans la composition selon l'invention en une proportion comprise entre 35 0,1 et 50 % en poids et, avantageusement, 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  
 5 alcalins, les sels de magnésium, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'alcanolamine des composés suivants :

. alkylsulfates, alkyléthersulfates, alkylamidesulfates éthoxylés ou non, alkylsulfonates, alkylamidesulfonates,  
 10 alphaoléfinesulfonates ;

. alkylsulfoacétates ;

les radicaux alkyle de ces composés ayant une chaîne linéaire de 12 à 18 atomes de carbone.

Il est également possible d'utiliser, sous forme de sels mentionnés ci-dessus, des acides gras tels que l'acide  
 15 laurique, myristique, oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, des acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée, des acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques.

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

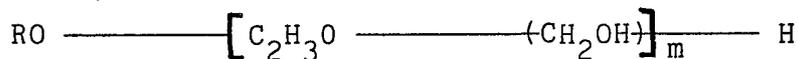
30 On peut également citer les oxydes d'amines parmi ces composés à caractère cationique.

Parmi les agents tensio-actifs amphotères, qui peuvent être utilisés, on peut citer, en particulier, les alkylamino(mono- et di)-propionates, les bétaines telles  
 35 que les alkylbétaines, les N-alkyl-sulfobétaines,

les N-alkylaminobétaïnes, le radical alkyle ayant entre 1 et 22 atomes de carbone, les cycloimidiniums tels que les alkylimidazolines.

Parmi les tensio-actifs non ioniques, qui peuvent éventuellement être utilisés dans les compositions conformes à l'invention, on peut mentionner les produits de condensation d'un monoalcool, d'un alkylphénol, d'un amide, d'un  $\alpha$ -diol, avec le glycidol, tels que les composés décrits dans les brevets français 2 091 516, 2 169 787 et 2 328 763 ;

les composés de formule :



dans laquelle R désigne un radical alkyle, alkényle ou alkylaryle ayant 8 à 22 atomes de carbone, m étant un nombre entier compris entre 1 et 10 bornes incluses ; les alcools, alkylphénols ou acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse linéaire en  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{18}$  ; les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés, contenant au moins 5 moles d'oxyde d'éthylène ; les amines grasses polyéthoxylées.

Les produits épaississants, que l'on peut ajouter dans la composition selon l'invention, sont, avantageusement, pris dans le groupe formé par l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, le sel de sodium de la carboxyméthylcellulose et les polymères d'acide acrylique ;

On peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces épaississants sont uti-

lisés seuls ou en mélange et, de préférence, sont présents en une proportion comprise entre 0,5 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition et, avantageusement, entre 0,5 et 3 % en poids.

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

15 Les compositions tinctoriales peuvent contenir, en outre, divers adjuvants usuels tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des produits filmogènes et des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des  
20 agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que tout autre adjuvant utilisé habituellement en cosmétique.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous les diverses formes usuelles pour la teinture des cheveux, telles que des liquides épaissis  
25 ou gélifiés, des crèmes, des mousses en aérosols ou sous toutes autres formes appropriées pour réaliser une teinture de fibres kératiniques.

La composition tinctoriale selon l'invention, lorsqu'elle renferme au moins une base d'oxydation, est  
30 mélangée, au moment de l'emploi, avec des agents oxydants tels que les peroxydes et les persels alcalins comme le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de sodium, le peroxyde de potassium, le perborate de sodium, le percarbonate de sodium, le peroxyde d'urée.

35 La présente invention a également pour objet un

nouveau procédé de teinture des fibres kératiniques et, notamment, des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'on laisse agir la composition tinctoriale ci-dessus définie sur les fibres kératiniques sèches ou humides.

- 5 On peut utiliser les compositions selon l'invention en tant que lotions non rincées, quand les compositions ne contiennent pas de colorant d'oxydation, c'est-à-dire qu'on applique les compositions selon l'invention sur les fibres kératiniques, puis qu'on sèche sans rinçage inter-
- 10 médiaire. Dans les autres modes d'application, on applique les compositions tinctoriales selon l'invention sur les fibres kératiniques pendant un temps de pose variant entre 3 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 45 minutes, puis on rince, éventuellement on lave, on rince à nouveau et
- 15 on sèche.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent être appliquées sur des cheveux naturels ou teints, permanentés ou non, ou sur des cheveux fortement ou légèrement décolorés et, éventuellement, permanentés.

- 20 Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire maintenant, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, plusieurs modes de mise en oeuvre.

EXEMPLE 1

On prépare une crème ayant la formulation suivante :

	- Diamino-1,4 benzène.....	0,15	g
5	- Dihydroxy-1,3 benzène.....	0,10	g
	- Hydroxy-2 N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4 méthyl-1 benzène.....	0,05	g
	- Amino-2 méthyl-4 N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-5 nitrobenzène.....	0,10	g
10	- Allantoïne.....	2	g
	- Alcools cétylique et stéarylique en mélange 50/50.....	18	g
	- Octyl-2 dodécanol.....	3	g
	- Alcool cétylstéarylique à 15 moles d'oxyde d'éthylène.....	3	g
15	- Laurylsulfate d'ammonium.....	12	g
	- Bisulfite de sodium (à 35°Bé).....	2	g
	- Ammoniaque (à 22°Bé).....	10	g
	- Eau déminéralisée...q.s.p.....	100	g

20 On dilue cette crème, au moment de l'emploi, avec 1,5 fois son poids d'eau oxygénée à 20 volumes. Après mélange, on obtient une crème qui est appliquée pendant 30 minutes sur une chevelure blond foncé.

25 Après rinçage, shampooing et séchage, on obtient une coloration blond acajou cuivré.

EXEMPLE 2

On prépare la composition suivante :

30	- N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-1 nitro-2 N',N'-(bis- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4 benzène.....	1,6	g
	- (N-méthylamino-3 nitro-4)phényl $\beta,\gamma$ dihydroxypropyl éther.....	0,35	g
	- N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2 nitrobenzène....	0,35	g
	- Amino-2 méthyl-3 nitrobenzène.....	0,15	g

	- N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-1 nitro-2 amino-4 benzène.....	0,3	g
	- [N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4 nitro-3] phényl $\beta, \gamma$ dihydroxypropyl éther.....	0,2	g
5	- Allantoïne.....	2,5	g
	- Méthyl-5 phényl-5 hydantoïne.....	0,4	g
	- Diéthanolamide laurique.....	2,5	g
	- Acide laurique.....	1,5	g
	- Ethoxy-2 éthanol.....	6	g
10	- Hydroxyéthyl cellulose vendu sous la dénomination "NATROSOL 250 HHR" par la société "HERCULES".....	0,25	g
	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1.....	9,5	
	- Eau déminéralisée...q.s.p.....	100	g

15 On applique cette composition pendant 20 minutes sur des cheveux châtain foncé.

Après rinçage et séchage, on obtient une coloration havane profond.

#### EXEMPLE 3

20	On prépare la composition suivante :		
	- N-méthylamino-1 nitro-2 N',N'(bis- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4 benzène.....	1,25	g
	- Diamino-2,5 nitrobenzène.....	0,4	g
	- Amino-1 nitro-2 méthyl-5 N-( $\beta, \gamma$ dihydroxypropyl)amino-4 benzène.....	0,45	g
25	- N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-1 N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2 nitro-4 benzène.....	0,1	g
	- Méthyl-5 phényl-5 hydantoïne.....	0,5	g
	- Lauryléther sulfate de sodium (à 30 %)..	20	g
30	- Diéthanolamide laurique.....	4	g
	- Butoxy-2 éthanol.....	10	g
	- Hydroxypropyl cellulose vendue sous la dénomination "KLUCEL G" par la société HERCULES.....	0,15	g
	- Monoéthanolamine...q.s.p.....pH =	9,5	
35	- Eau déminéralisée...q.s.p.....	100	g

Cette composition est appliquée pendant 25 minutes sur une chevelure châtain.

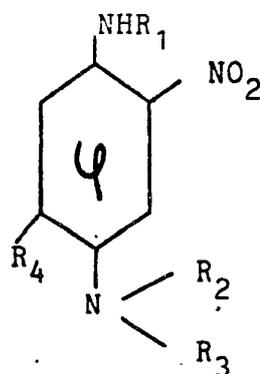
Après rinçage et séchage, on obtient une coloration acajou violine.

5

Il est bien entendu que les exemples ci-dessus décrits ne sont aucunement limitatifs et pourront donner lieu à toutes modifications désirables, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

Revendications

1 - Composition tinctoriale pour fibres kératini-  
ques et, plus particulièrement, pour cheveux humains,  
renfermant, dans un véhicule approprié, au moins un colo-  
rant direct nitré de la série des nitro-2 paraphénylène-  
diamines de formule (I)



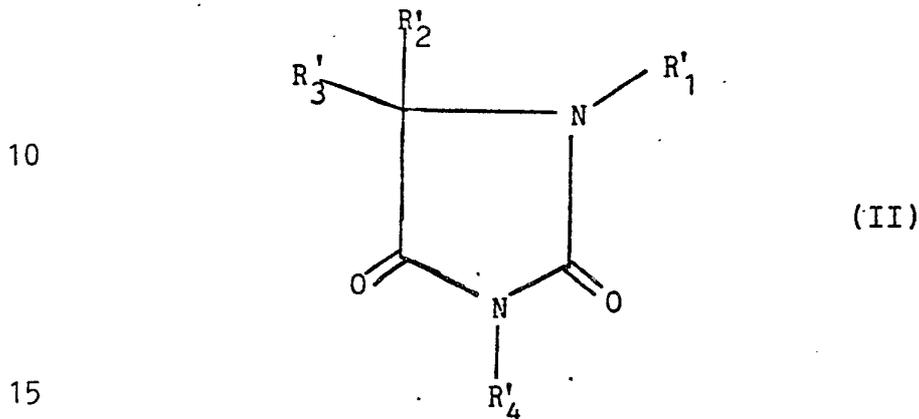
(I)

formule dans laquelle :

- $R_1$  représente l'hydrogène, un radical alkyle inférieur ayant 1 ou 2 atomes de carbone ou un radical hydroxyéthyle ;
- $R_2$  représente un radical hydroxyéthyle ;
- 
- $R_3$  représente l'hydrogène, un radical alkyle inférieur ayant 1 ou 2 atomes de carbone ou un radical hydroxyéthyle ;

sous forme libre ou salifiée ;

- $R_4$  représente l'hydrogène, un radical alkyle inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupement halogène, sous réserve que, lorsque  $R_4$  est différent de l'hydrogène,  $R_3$  représente l'hydrogène ;  
 5 caractérisée par le fait qu'elle renferme également au moins une imidazolidinedione, ou l'un de ses dérivés de substitution, répondant à la formule (II) suivante :



formule dans laquelle :

- $R_1$  et  $R_4$  représentent l'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur ayant un ou deux atomes de carbone ;
  - 20 -  $R_2$  représente l'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ayant 1 ou 2 atomes de carbone ou un groupement aromatique tel que phényle ou phénanthryle ;
  - $R_3$  représente les mêmes groupements que  $R_2$  mais aussi les groupements uréido et carboxyméthyle ;
- 25 ce composé de formule (II) étant soit sous forme libre soit sous forme salifiée par des acides minéraux ou organiques.

2 - Composition tinctoriale selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle renferme, comme composé  
 30 de formule (II), l'allantoïne.

-----

3 - Composition tinctoriale selon la revendication 1,----- caractérisée par le fait qu'elle renferme, comme composé de formule (II), la méthyl-5 phényl-5  
 35 hydantoïne.

4 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle renferme un composé de formule (I) pour lequel  $R_1 =$  méthyle,  $R_2 = R_3 = \beta$ -hydroxyéthyle,  $R_4 = H$ .

5 5 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle renferme un composé de formule (I) pour lequel  $R_1 = R_3 =$  méthyle,  $R_2 = \beta$ -hydroxyéthyle et  $R_4 = H$ .

10 6 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle renferme un composé de formule (I) pour lequel  $R_1 = R_2 = R_3 = \beta$ -hydroxyéthyle et  $R_4 = H$ .

15 7 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle renferme un composé de formule (I) pour lequel  $R_1 = R_3 = H$ ,  $R_2 = \beta$ -hydroxyéthyle et  $R_4 =$  méthyle.

20 8 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le composé de formule (I), sous forme libre ou salifié, est présent dans la composition à une concentration comprise entre 0,05 % et 5 % en poids, exprimé en base libre, par rapport au poids total de la composition.

25 9 - Composition tinctoriale selon la revendication 8,----- caractérisée par le fait que le composé de formule (I) sous forme libre ou salifié, est présent dans la composition à une concentration comprise entre 0,1 % et 3 % en poids, exprimé en base libre, par rapport au poids total de la composition.

30 10 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le composé de formule (II), sous forme libre ou salifiée, est présent dans la composition à une concentration comprise entre 0,1 % et 5 % en poids, exprimé en base libre, par rapport au poids total de la composition.

35 11 - Composition tinctoriale selon la revendi-

5 cation 10, caractérisée par le fait que le composé de formule (II), sous forme libre ou salifié, est présent dans la composition à une concentration comprise entre 0,3 % et 3 % en poids, exprimé en base libre, par rapport au poids total de la composition.

10 12 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation prise parmi les paraphénylènediamines, les paraaminophénols et les bases hétérocycliques.

15 13 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur pris dans le groupe formé par les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols ou les coupleurs hétérocycliques.

20 14 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient des orthophénylènediamines et des orthoaminophénols, éventuellement substitués sur le noyau ou sur les fonctions amines, ou encore l'ortho-diphénol.

25 15 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient des précurseurs de colorant de la série benzénique comportant, sur le noyau, au moins trois substituants choisis dans le groupe formé par les groupements hydroxy, méthoxy ou amino.

30 16 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient des précurseurs de colorant de la série naphthalénique.

35 17 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient des leucodérivés d'indoanilines, d'indophénols ou d'indamines.

18 - Composition tinctoriale selon l'une des

revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient des colorants directs nitrés différents de ceux de formule (I).

5 19 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient des colorants directs non nitrés tels que, par exemple, des colorants azoïques ou anthraquinoniques.

-----  
-----

10 20 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que le véhicule approprié comporte de l'eau et/ou un (ou des) solvant(s) organique(s), le (ou les) solvant(s) représentant entre 0,5 et 20 % en poids par rapport au poids total de  
15 la composition.

21 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait qu'elle comporte----- des amides gras, tels que les mono- et  
20 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.

22 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle comporte de 0,1 à 50 % en poids, par rapport au poids  
25 total de la composition, d'au moins un agent tensio-actif.

23 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un agent épaississant, à une concentration comprise entre 0,5 et 5 % en poids par  
30 rapport au poids total de la composition.

24 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins un adjuvant pris dans le groupe formé par les agents anti-oxydants, les parfums, les agents  
35 séquestrants, les produits filmogènes, les agents de

traitement, les agents dispersants, les agents de conditionnement du cheveu, les agents conservateurs, les agents opacifiants .

5                    25 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 4 et 10,5 et, de préférence, entre 6 et 10.

10                   26 - Composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquide épaissi ou gélifié, de crème, ou de mousse en aérosol.

15                   27 - Procédé de teinture de fibres kératiniques et notamment de cheveux humains, caractérisé par le fait qu'on laisse agir sur les fibres kératiniques une composition selon l'une des revendications 1 à 26 pendant un temps de pose variant entre 3 et 60 minutes, qu'on rince, qu'éventuellement on lave et on rince à nouveau, et qu'on sèche les fibres kératiniques.

20                   28 - Procédé selon la revendication 27, dans lequel la composition tinctoriale utilisée renferme au moins une base d'oxydation, caractérisé par le fait qu'au moment de l'emploi, on ajoute dans la composition tinctoriale utilisée une quantité suffisante d'agent oxydant.

25                   29 - Procédé de teinture de fibres kératiniques et, notamment, de cheveux humains, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques une composition selon l'une des revendications 1 à 11 et 30                   18 à 26, puis que l'on sèche sans rinçage intermédiaire.

Dessins :   1   planches  
  22   pages dont   1   page de garde  
  15   pages de description  
  6   pages de revendication  
  1   abrégé descriptif

Luxembourg, le 20 JUIN 1984  
 Le mandataire:

Me Alain Rukavina



Abrégé

COMPOSITION TINCTORIALE POUR FIBRES KERATINIQUES RENFERMANT AU MOINS UNE NITRO-2 PARAPHENYLENEDIAMINE N-SUBSTITUEE COSOLUBILISEE ET PROCEDES DE TEINTURE DE FIBRES KERATINIQUES CORRESPONDANTS.

L'invention concerne une composition tinctoriale pour fibres kératiniques renfermant, dans un véhicule approprié, au moins un colorant direct nitré de la série des nitro-2 paraphénylènediamines, dont le groupe amino en position 4 est mono ou disubstitué par des radicaux alkyle ou hydroxyalkyle inférieurs et dont le groupe amino en position 1 est éventuellement monosubstitué par un radical alkyle ou hydroxyalkyle inférieur, le cycle aromatique pouvant être substitué ou non sur les positions restantes ; l'invention consiste à introduire dans une telle composition une imidazolidinedione ou l'un de ses dérivés de substitution pour améliorer la solubilité du colorant direct nitré susmentionné par un phénomène de cosolubilisation. L'invention concerne aussi un procédé de teinture de fibres kératiniques utilisant de telles compositions.