

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 098 114**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **19 07546**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/97 (2019.01), A 61 Q 5/10**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 05.07.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.01.21 Bulletin 21/01.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

⑦2 Inventeur(s) : ABDAT-VINDEL Lyna, LAHAYE
AGATHE, NIETO Maria et SALVEMINI Lisa.

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦4 ~~Composition(s)~~ : **comprenant un colorant naturel, un
colorant direct synthétique cationique hydrazono
et/ou azoïque et un composé aromatique.**

⑤7 Composition comprenant un colorant naturel, un colorant direct cationique hydrazono et/ou azoïque et un composé aromatique

La présente invention a pour objet une composition anhydre de coloration des fibres kératiniques humaines comprenant

au moins un colorant naturel, au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque et au moins un composé de formule (I), dans laquelle Y représente un groupe hydroxyalkyle en C1-C4 ou un radical hydroxyalkyloxy en C1-C4, n désigne un nombre entier variant de 0 à 5, X identique ou différents représente un radical alkyle en C1-C4 ou un halogène.

Elle concerne de plus un procédé de coloration des fibres kératiniques humaines mettant en œuvre cette composition.

FR 3 098 114 - A1



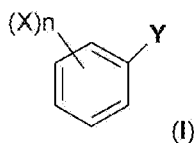
Description

Titre de l'invention : Composition comprenant un colorant naturel, un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque et un composé aromatique

- [0001] La présente invention a pour objet une composition anhydre de coloration des fibres kératiniques humaines, notamment les cheveux, comprenant au moins un colorant naturel, au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque et au moins un composé aromatique particulier. L'invention concerne également un procédé de coloration mettant en œuvre cette composition.
- [0002] On connaît deux grands modes de coloration des fibres kératiniques humaines, et en particulier des cheveux.
- [0003] Un de ces deux modes est la coloration d'oxydation ou permanente. Ce mode de coloration met en œuvre un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation, habituellement une ou plusieurs bases d'oxydation éventuellement associées à un ou plusieurs coupleurs.
- [0004] En général, des bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para-phénylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols ainsi que des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, permettent d'accéder à des espèces colorées.
- [0005] Bien souvent, on fait varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à un ou plusieurs coupleurs, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques, tels que des composés indoliques.
- [0006] 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. Ce type de coloration permet également l'obtention de colorations permanentes, mais l'utilisation d'agents oxydants peut entraîner une dégradation des fibres kératiniques.
- [0007] Le deuxième mode de coloration, appelé coloration directe ou semi-permanente, comprend l'application de colorants directs qui sont des molécules ayant une affinité pour les fibres et colorantes même en l'absence d'agent oxydant ajouté dans les compositions les contenant. Etant donnée la nature des molécules employées, celles-ci restent plutôt en surface de la fibre et pénètrent relativement peu à l'intérieur de la fibre, comparées aux petites molécules de précurseurs de colorants d'oxydation.
- [0008] Les colorants directs généralement employés sont choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, méthiniques, azométhiniques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques. Les espèces

chimiques mises en œuvre peuvent être non ioniques, anioniques (colorants acides) ou cationiques (colorants basiques). Les colorants directs peuvent également être des colorants naturels.

- [0009] La coloration des cheveux à partir de colorants directs naturels est connue depuis l'antiquité.
- [0010] Les compositions contenant un ou plusieurs colorants directs naturels sont appliquées sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincées.
- [0011] Cependant, les colorations qui en résultent sont des colorations qui peuvent être particulièrement chromatiques mais temporaires ou semi-permanentes car leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur manque de puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages. En outre, ces compositions nécessitent des temps de pose relativement longs. Ils peuvent varier de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures (une nuit) selon l'intensité recherchée, sans pouvoir en maîtriser le résultat. Le résultat varie en fonction des fibres à colorer et de la nature du ou des colorants naturel(s) utilisé(s).
- [0012] L'un des buts de la présente invention est d'offrir des teintures à base de colorants naturels aux nuances variées, résistantes, respectant la nature des cheveux et présentant un temps de pose réduit, notamment pour palier au problème de stabilité de la composition et pour optimiser les qualités d'usage, tout en conservant des colorations puissantes, chromatiques et homogènes entre la pointe et la racine d'une même fibre et d'une fibre à l'autre.
- [0013] Ce but est atteint par la présente invention qui a pour objet une composition anhydre de coloration des fibres kératiniques humaines, notamment des cheveux, comprenant au moins un colorant naturel, au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque et au moins un composé aromatique de formule (I), dans laquelle **Y** représente un groupe hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyloxy en C₁-C₄, **n** désigne un nombre entier variant de 0 à 5, **X** identiques ou différents représente un radical alkyle en C₁-C₄ ou un halogène.



- [0014] L'invention concerne également un procédé de coloration des fibres kératiniques humaines consistant à appliquer sur les fibres la composition de l'invention, de préférence après mélange extemporané au moment de l'emploi avec au moins une composition aqueuse.
- [0015] Ainsi, l'invention permet d'induire « une montée » et/ou puissance de la coloration

très satisfaisante, avec des nuances variées dans des temps de pose réduits.

[0016] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

[0017] Dans la description, le terme « *au moins un* » est équivalent à un ou plusieurs.

[0018] Par « *montée* » de la couleur des fibres kératiniques, on entend au sens de la présente invention, la variation de coloration entre des mèches de cheveux non colorées et des mèches de cheveux colorées.

Colorant(s) naturel(s)

[0019] La composition selon l'invention comprend au moins un colorant naturel.

[0020] Dans le cadre de l'invention, on entend par « *colorant naturel* » tout colorant ou précurseur de colorant provenant d'une source naturelle, en particulier d'origine végétale. Les colorants naturels peuvent notamment être obtenus par extraction (et éventuellement purification) depuis une matrice végétale, par broyage de plantes ou de parties de plantes, de racines, du bois, de l'écorce, de baies, de lichens, de feuilles, de fleurs, de noix ou de graines. Les colorants naturels peuvent également être obtenus par fermentation.

[0021] Le ou les colorants naturels sont par exemple choisis parmi la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, l'acide laccaïque, la purpurogalline, l'antragallol, la protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinusoline, les chlorophylles, les chlorophyllines, les orcéïnes, l'hématéine, l'hématoxyline, la braziline, la braziléine, la santaline, la santarubine, la carthamine, les flavonoïdes (avec par exemple la morine, l'apigénidine, la quercétine), les anthocyanes (du type de l'apigéninidine), les caroténoïdes, les anthraquinones ou leurs mélanges.

[0022] On peut également utiliser les extraits, décoctions ou broyats, notamment les poudres, contenant ces colorants naturels et notamment les extraits, décoctions ou broyats obtenus par exemple à partir de bois de pernambouc, de bois de campêche, de bois de santal, de l'orseille, du curcuma, de la garance, de plantes indigofères telles que l'indigotier, du sorgho, de carottes, du rocou, de bois du Brésil, du carthame, de henné, des végétaux de la famille des Cassia en particulier de Cassia Angustifolia (séné), ou Cassia Auriculata ou Cassia Italica, ou leurs mélanges.

[0023] En particulier, la composition selon l'invention peut comprendre de la poudre et/ou un extrait de plante(s) indigofère(s). (Par « *extrait de plante indigofère* » on entend au sens de la présente invention un « *extrait colorant de plante indigofère* »).

[0024] Comme plante indigofère on peut citer de nombreuses espèces issues des genres :

- *Indigofera* tel que *Indigofera tinctoria*, *Indigo suffruticosa*, *Indigofera articulata*, *Indigofera arrecta*, *Indigofera gerardiana*, *Indigofera argenta*, *Indigofera indica*, *In-*

digofera longiracemosa ;

- *Isatis* tel que *Isatis tinctoria* ;

- *Polygonum* ou *Persicaria* tel que *Polygonum tinctorium* (*Persicaria tinctoria*) ;

- *Wrightia* tel que *Wrightia tinctoria* ;

- *Calanthe* tel que *Calanthe veratrifolia* ; et

- *Baphicacanthus* tel que *Baphicacanthus cusia*.

[0025] De préférence la plante indigofère est du genre *Indigofera* et plus particulièrement est *Indigofera tinctoria*, *Suffruticosa* ou *argentea*, de préférence *Indigofera tinctoria*.

[0026] On peut utiliser tout ou partie (en particulier les feuilles notamment pour *Indigofera tinctoria*) de la plante indigofère.

[0027] La composition selon l'invention peut contenir du henné.

[0028] Selon la présente invention, par « henné » on entend une poudre de plante à henné et/ou un extrait colorant de plante à henné, de préférence de plante à henné telle que *Lawsonia alba* ou *Lawsonia inermis*. La poudre et/ou l'extrait colorant de plante à henné comprend notamment la lawsone et/ou l'un de ses précurseurs glucosylés.

[0029] De préférence, le henné utilisé selon la présente invention est sous forme de poudre.

[0030] De préférence le henné utilisé dans l'invention est du henné rouge (*Lawsonia inermis*, *alba*). La lawsone [83-72-7] (CI Natural Orange 6 ; CI 75420) aussi connue sous le nom de isojuglone, peut se trouver dans les arbustes de Henné (*Lawsonia alba*, *Lawsonia inermis*). De préférence le henné se trouve sous forme de poudre

[0031] La composition selon l'invention peut comprendre une poudre ou un extrait végétal de la famille du Cassia en particulier de *Cassia Angustifolia* et/ou *Cassia Auriculata* et/ou *Cassia Italica* de préférence de *Cassia Angustifolia*.

[0032] Lorsque le ou les colorants naturels se présentent sous forme de poudre, la poudre peut être tamisée pour obtenir des particules de tailles limites supérieure correspondant aux orifices ou tailles des mailles du tamis compris particulièrement entre 35 et 80 mesh (US). Selon un mode particulier de l'invention la taille des particules de la poudre est fine. Selon l'invention, on entend plus particulièrement une taille de particules inférieure ou égale à 500 µm. Préférentiellement la poudre est constituée de fines particules de taille comprises inclusivement entre 10 et 300 µm et plus particulièrement entre 50 et 250 µm. Il est entendu que lesdites particules ont préférentiellement une teneur en humidité comprise entre 0 à 10 % en poids, par rapport au poids total des poudres.

[0033] De préférence, le ou les colorants naturels sont choisis parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, les extraits et/ou poudres végétales de la famille des Cassia en particulier le *Cassia Angustifolia*, et/ou le *Cassia Auriculata* et/ou le *Cassia Italica*, et/ou leurs mélanges.

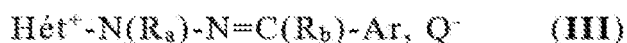
[0034] Plus préférentiellement le ou les colorants naturels sont choisis parmi la lawsone, les

- extraits et/ou poudres de henné, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia et/ou leurs mélanges.
- [0035] Encore plus préférentiellement le ou les colorants naturels sont choisis parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, et/ou leurs mélanges.
- [0036] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale de colorant(s) naturel(s) varie de 40 à 98% en poids, de préférence de 50 à 95 % en poids, mieux de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0037] **Colorant(s) direct(s) synthétique(s) cationique(s) hydrazono et/ou azoïque**
- [0038] La composition selon l'invention comprend au moins un colorant direct synthétique **cationique hydrazono et/ou azoïque**.
- [0039] Par « *colorant direct synthétique cationique* », on entend tout colorant différent des colorants d'oxydation, n'ayant aucune occurrence naturelle, communément appelés colorants directs « *basiques* » ou « *basic dyes* » et obtenu uniquement par synthèse chimique. En particulier, il s'agit d'un colorant qui n'est pas obtenu depuis une matrice végétale ou par fermentation et qui diffuse superficiellement sur la fibre. Ils sont dits basiques en raison de leur affinité avec les substances acides, comportant notamment dans leur structure au moins un groupe cationique ou cationisable endo ou exocyclique. En particulier la charge peut être portée par un groupe aryle ou hétéroaryle.
- [0040] Le ou les colorants directs cationiques de type azoïque sont décrits dans les documents EP 850636, FR 2788433, EP 920856, WO 9948465, FR 2757385, EP 850637, EP 918053, WO 9744004, FR 2570946, FR 2285851, DE 2538363, FR 2189006, FR 1560664, FR 1540423, FR 1567219, FR 1516943, FR 1221122, DE 4220388, DE 4137005, WO 0166646, US 5708151, WO 9501772, WO 515144, GB 1195386, US 3524842, US 5879413, EP 1062940, EP 1133976, GB 738585, DE 2527638, FR 2275462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52 ; Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5 ; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202 ; Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14 ; J. Chinese Chem. Soc. (Taipei) (1998), 45(1), 209-211 ; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83 ; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7 ; Chim. Ind. (Milan) (1974), 56(9), 600-3 ; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53 ; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8 ; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7 ; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4 ; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79 ; Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.
- [0041] Le ou les colorants directs cationiques utilisables dans la composition selon l'invention comprennent un groupe ammonium quaternaire.
- [0042] Ces radicaux cationiques sont par exemple un radical cationique :
- à charge exocyclique (di/tri)(C₁-C₈)alkylammonium, ou
 - à charge endocyclique tels que comprenant un groupe hétéroaryle cationique choisi

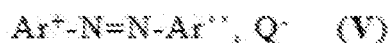
parmi : acridinium, benzimidazolium, benzobistriazolium, benzopyrazolium, benzopyridazinium, benzoquinolium, benzothiazolium, benzotriazolium, benzoxazolium, bipyridinium, bis-tétrazolium, dihydrothiazolium, imidazopyridinium, imidazolium, indolium, isoquinolium, naphthoimidazolium, naphthooxazolium, naphthopyrazolium, oxadiazolium, oxazolium, oxazolopyridinium, oxonium, phénazinium, phénooxazolium, pyrazinium, pyrazolium, pyrazoyltriazolium, pyridinium, pyridinoimidazolium, pyrrolium, pyrylium, quinolium, tétrazolium, thiadiazolium, thiazolium, thiazolopyridinium, thiazoylimidazolium, thiopyrylium, triazolium ou xanthylium.

[0043] De préférence, la charge cationique est endocyclique.

[0044] Parmi les colorants directs de type hydrazono, on préfère ceux de formule (II) et (III), ayant une charge cationique endocyclique :



[0045] Parmi les colorants directs de type azoïque, on préfère ceux de formule (IV), ayant une charge cationique endocyclique et ceux de formule (V), ayant une charge cationique exocyclique :



[0046] Dans les formules (II) à (V) :

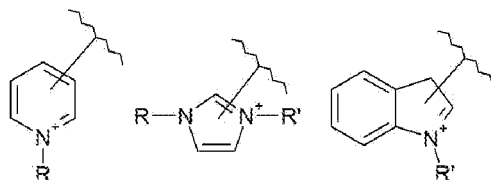
- **Hét**⁺ représente un radical hétéroaryle cationique;
- **Ar**⁺ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique;
- **Ar** représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué;
- **Ar''** représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués;
- **R_a** et **R_b**, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué; ou alors le substituant **R_a** avec un substituant de **Hét**⁺ et/ou **R_b** avec un substituant de **Ar** forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; et
- **Q**⁻ représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

[0047] De préférence, dans les formules (II) à (V), **Hét**⁺ représente un radical hétéroaryle cationique, à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué, préférentiellement par au moins un groupe (C₁-C₈

-)alkyle tel que méthyle.
- [0048] Dans les formules (II) à (V), la charge cationique exocyclique de Ar^+ est préférentiellement un ammonium. Mieux, Ar^+ est un tri($\text{C}_1\text{-C}_8$)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium.
- [0049] Dans les formules (II) à (V), Ar est préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) ($\text{C}_1\text{-C}_8$)alkyle éventuellement substitué, ii) ($\text{C}_1\text{-C}_8$)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)($\text{C}_1\text{-C}_8$)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl($\text{C}_1\text{-C}_8$)alkylamino, v) N-($\text{C}_1\text{-C}_8$)alkyl-N-aryl($\text{C}_1\text{-C}_8$)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine.
- [0050] De préférence, Ar'' , tel que défini précédemment, représente un groupement (hétéro)aryle tel que phényle ou pyrazolyle substitués par un ou plusieurs groupements ($\text{C}_1\text{-C}_8$)alkyle, hydroxyle, (di)($\text{C}_1\text{-C}_8$)(alkyl)amino, ($\text{C}_1\text{-C}_8$)alcoxy ou phényle.
- [0051] De préférence, R_a et R_b , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement ($\text{C}_1\text{-C}_8$)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, et plus préférentiellement un groupement ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle.
- [0052] Lorsque le colorant cationique comprend un ou plusieurs substituants anioniques tels que COOR ou SO_3R avec R désignant un hydrogène ou un cation, il est entendu qu'il y a alors plus de substituants cationiques que de substituants anioniques, de sorte que la charge résultant globale de la structure triarylméthane soit cationique.
- [0053] Par « *contre-ion anionique* », on entend un anion ou un groupement anionique issu de sel d'acide organique ou minéral contrebalançant la charge cationique du colorant ; plus particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylsulfonates : $\text{Alk-S(O)}_2\text{O}^-$ tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : $\text{Ar-S(O)}_2\text{O}^-$ tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : $\text{Alk-O-S(O)}_2\text{O}^-$ tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates : $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$ tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alkoxyulfates : $\text{Alk-O-S(O)}_2\text{O}^-$ tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ; xii) les aryloxyulfates : $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$, xiii) les phosphates $\text{O=P(OH)}_2\text{O}^-$, $\text{O=P(O)}_2\text{OH}$, O=P(O)_3^- , $\text{HO-[P(O)(O-)]}_w\text{-P(O)(O-)}_2$ avec w étant un entier ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate, xvii) le le disulfate disulfate $(\text{O=})_2\text{S(O)}_2$ ou SO_4^{2-} et le monosulfate HSO_4^- .
- [0054] Par « *contre ion cationique* », on entend les cations alcalins, alcalinoterreux ou les cations organiques tel que les ammoniums, de préférence les contre ions anioniques de l'invention sont choisis parmi les alcalins tels que Na^+ , ou K^+ .

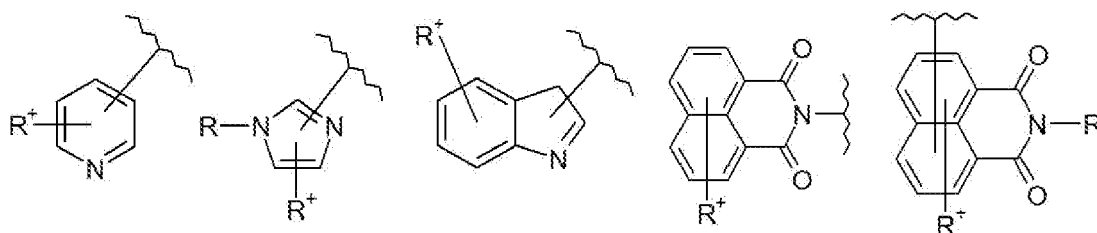
[0055] Un « *radical hétéroaryle cationique* » est un groupement hétéroaryle tel que défini précédemment qui comporte un groupement cationique quaternisé endocyclique ou exocyclique.

[0056] Lorsque la charge cationique est endocyclique, elle est prise dans la délocalisation électronique par effet mésomère, par exemple il s'agit de groupement pyridinium, imidazolium ou indolinium :



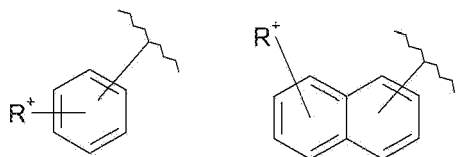
avec **R** et **R'** étant un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et particulièrement un groupement (hydroxy)(C₁-C₈)alkyle tel que méthyle.

[0057] Lorsque la charge est exocyclique, par exemple il s'agit de substituant **R⁺** ammonium, phosphonium tel que triméthylammonium, se trouvant à l'extérieur de l'hétéroaryle tel que pyridinyle, indolye, imidazolyle, ou naphthalimidyle en question :



avec **R** un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et **R⁺** un groupement ammonium RaRbRcN⁺, phosphonium RaRbRcP⁺ ou ammonium RaRbRcN⁺-(C₁-C₆)alkylamino avec **Ra**, **Rb** et **Rc** identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle.

[0058] Par « *aryle cationique à charge exocyclique* », on entend un cycle aryle dont le groupement cationique quaternisé se trouve à l'extérieur dudit cycle, il s'agit notamment de substituant **R⁺** ammonium, ou phosphonium tel que triméthylammonium, se trouvant à l'extérieur de l'aryle tel que phényle, ou naphtyle :

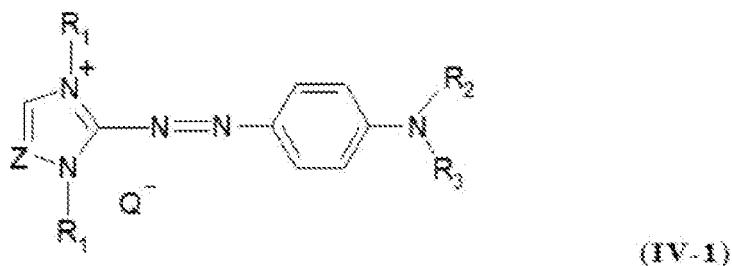
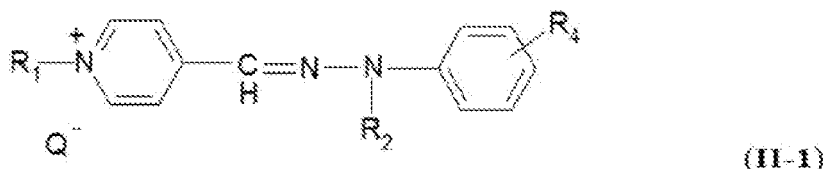


[0059] De préférence, le ou les colorants directs cationiques sont choisis parmi les colorants directs de type hydrazono de formule (II) et (III), ayant une charge cationique endocyclique, les colorants directs de type azoïque de formule (IV), ayant une charge cationique endocyclique, les colorants directs de type azoïque de formule (V), ayant une

charge cationique exocyclique et leurs mélanges.

[0060] Plus préférentiellement, le ou les colorants directs cationiques sont choisis parmi ceux de formule (II) à (IV) ayant une charge cationique endocyclique et ceux de formule (V) ayant une charge cationique exocyclique décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

[0061] Mieux, le ou les colorants directs cationiques sont choisis parmi les colorants directs suivants :

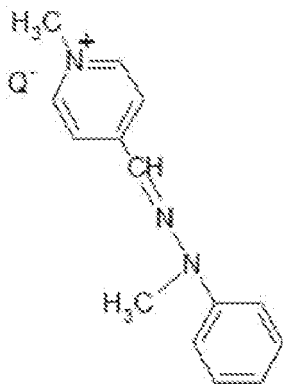


[0062] Dans les formules (II-1) et (IV-1):

- \mathbf{R}_1 représente un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;
- \mathbf{R}_2 et \mathbf{R}_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ; et
- \mathbf{R}_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement \mathbf{R}_4 est un atome d'hydrogène,
- \mathbf{Z} représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
- \mathbf{Q}^- est un contre ion anionique tel que défini précédemment particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métytyle.

[0063] Parmi les colorants directs de type hydrazono de formule (II-1), ayant une charge cationique endocyclique, on préfère le Basic Yellow 87 ou ses dérivés.

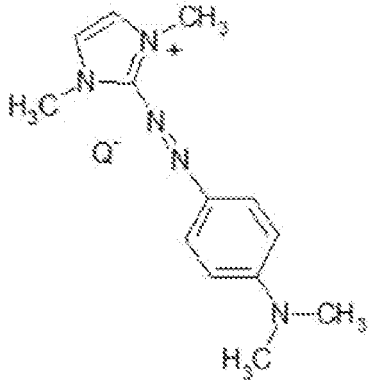
[0064]



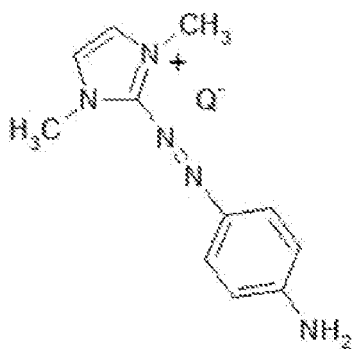
Basic Yellow 87

[0065] Parmi les colorants directs de type azoïque de formule (IV-1), ayant une charge cationique endocyclique, on préfère le Basic Red 51 et le Basic Orange 31 ou leurs dérivés.

[0066]



Basic Red 51



Basic Orange 31

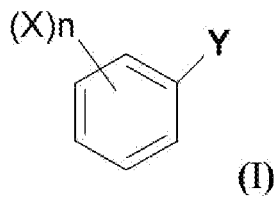
[0067] Q représente un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytle.

[0068] De préférence, le ou les colorants directs cationiques de type hydrazono et/ou de type azoïque, présents dans la composition selon l'invention, sont choisis parmi le Basic Yellow 87, le Basic Red 51, le Basic Orange 31 et leurs mélanges.

[0069] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale de colorant(s) direct(s) synthétique(s) cationique(s) hydrazono et/ou azoïque varie de 0,01 et 20 % en poids, de préférence entre 0,05 et 15% en poids, mieux 0,1 et 13% en poids par rapport au poids total de la composition.

Composé aromatique de formule (I)

[0070] La composition selon l'invention comprend au moins un composé de formule (I) dans laquelle **Y** représente un groupe hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyloxy en C₁-C₄, **n** désigne un nombre entier variant de 0 à 5, **X** identique ou différents représente un radical alkyle en C₁-C₄ ou un halogène.



[0071] De préférence, **n** est égal à 0. Selon un mode de réalisation particulier, **Y** représente un radical hydroxyméthyl, hydroxyéthyl ou hydroxyéthylloxy.

[0072] A titre d'exemple de composés de formule (I), on peut citer l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol.

[0073] Selon un mode de réalisation particulier, le composé de formule (I) est l'alcool benzylique.

[0074] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale de composé(s) aromatique(s) de formule (I) varie entre 0,1 et 20 % en poids du poids de la composition, de préférence de 0,5 à 15 % en poids, préférentiellement de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0075] Selon un mode de réalisation, la composition de coloration selon l'invention comprend :

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque;
- au moins un composé aromatique de formule (I) choisis parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, de préférence l'alcool benzylique.

[0076] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère ou leurs mélanges;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi parmi les colorants de formule (II-I), (IV-I), ou leurs mélanges ;

-au moins un composé de formule **(I)**, choisi parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges, de préférence l'alcool benzylique.

[0077] Selon ce mode de réalisation particulier, de préférence la quantité totale de colorant(s) naturel(s) choisi(s) parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère ou leurs mélanges varie de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition ; la quantité de colorant(s) direct(s) synthétique(s) cationique(s) hydrazono et/ou azoïque choisi(s) parmi les colorants de formule **(II-I)**, **(IV-I)**, ou leurs mélanges varie de 0,1 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité de composé(s) de formule **(I)** choisi(s) parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges varie de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0078] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi parmi, le Basic Yellow 87, Basic Red 51, Basic Orange 31 ou leurs mélanges ;
- au moins l'alcool benzylique.

[0079] Selon ce mode de réalisation préféré, de préférence la quantité totale de lawsone, d'extraits et/ou de poudres de henné, d'extraits et/ou de poudres de Cassia Angustifolia, d'indigo, d'extraits et/ou de poudres de plantes indigofère, ou leurs mélanges varie de de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition ; la quantité totale de Basic Yellow 87, de Basic Red 51, de Basic Orange 31 ou de leurs mélanges varie de 0,1 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité d'alcool benzylique varie entre 1 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Colorants directs synthétiques additionnels

[0080] Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs colorant(s) direct(s) synthétique(s) différents des cationiques hydrazono et/ou azoïque tels que décrits précédemment.

[0081] Ces colorants directs sont par exemple choisis parmi ceux classiquement utilisés en coloration directe, et parmi lesquels on peut citer tous les colorants aromatiques et/ou non aromatiques d'utilisation courante tels que les colorants directs tri(hétéro)arylméthane, nitrés (hétéro)arylique, (poly)méthinique tels que les cyanines ou les hémicyanine, styryles, carbonyl, azinique, porphyrinique, métalloporphyrinique, quinonique et en particulier anthraquinonique, indoaminique, phtalocyanique, et les colorants fluorescents.

- [0082] - Parmi les colorants triarylméthane, on peut citer : Basic Violet 1, Basic Violet 2, Basic Violet 3, Basic Violet 4, Basic Violet 14, Basic Blue 1, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic green 1, Basic Blue 77 (également appelé HC Blue 15), Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50. De préférence, le(s) colorant(s) triarylméthane utile(s) selon l'invention est(sont) choisi(s) parmi le HC Blue 15, le Basic Violet 2, et leurs mélanges.
- [0083] - Parmi les colorants nitrés arylique, on peut citer : HC Blue 2, HC Yellow 2, HC Red 3, 4-hydroxypropylamino-3-nitrophenol, *N,N'*-bis-(2-hydroxyethyl)-2-nitro-phenylenediamine. De préférence le colorant arylique nitré utile selon l'invention est le HC Blue 2.
- [0084] - Parmi les colorants directs quinoniques, on peut citer: Disperse Red 15, Solvent Violet 13, Acid Violet 43, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Blue 1, Disperse Violet 8, Disperse Blue 3, Disperse Red 11, Acid Blue 62, Disperse Blue 7, Basic Blue 22, Disperse Violet 15, Basic Blue 99, ainsi que les composés suivants : la 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone, la 1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone, la 1-aminopropylamino-anthraquinone, la 5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone, la 2-aminoéthylamino-anthraquinone, la 1,4-bis-(β,γ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone, Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Mordant Red 3, Acid Black 48, HC Blue 16.
- [0085] - Parmi les colorants aziniques, on peut citer: Basic Blue 17, Basic Red 2.
- [0086] - Parmi les colorants indoaminiques, on peut citer:
 2- β -hydroxyéthylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone,
 2- β -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone,
 3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine,
 3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine,
 3-[4'-N-(éthyl,carbamyilméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.
- [0087] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les colorant(s) direct(s) synthétique(s) additionnels sont choisis parmi les colorants, tri(hétéro)arylméthane, nitrés (hétéro)aryle, anthraquinonique, ou leurs mélanges.
- [0088] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le ou les colorant(s) direct(s) synthétique(s), additionnels, sont choisis parmi le HC blue 15, le Basic Violet 2, le HC blue 2, le HC Blue 16 ou leurs mélanges.
- [0089] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale de colorant(s) direct(s) synthétique(s) additionnels, varie de 0,01% à 15% en poids, de préférence de 0,05 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0090] Selon un mode de réalisation, la composition de coloration selon l'invention comprend :

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque ;
- au moins un composé aromatique de formule **(I)** choisis parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, de préférence l'alcool benzylique ;
- au moins un colorant direct synthétique additionnel différents des colorants directs synthétiques cationiques hydrazono et/ou azoïque.

[0091] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi parmi les colorants de formules **(II-I)**, **(IV-I)** , ou leurs mélanges ;
- au moins un composé de formule **(I)**, choisi parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges, de préférence l'alcool benzylique ;
- au moins un colorant direct synthétique additionnel choisi parmi les colorants tri(hétéro)arylméthane, nitrés (hétéro)aryle, anthraquinonique ou leurs mélanges.

[0092] Selon ce mode de réalisation particulier, de préférence la quantité totale de colorant(s) naturel(s) choisi(s) parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges varie de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition ; la quantité de colorant(s) direct(s) synthétique(s) cationique(s) hydrazono et/ou azoïques choisi(s) parmi les colorants de formules **(II-I)**, **(IV-I)** , ou leurs mélanges varie de 0,1 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité de composé(s) de formule **(I)** choisi parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges varie de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité de colorant(s) direct(s) synthétique(s) additionnel(s) choisi(s) parmi les colorants tri(hétéro)arylméthane, nitrés (hétéro)aryle, anthraquinonique ou leurs mélanges varie de 0,05 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0093] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi

parmi, le Basic Yellow 87, Basic Red 51, Basic Orange 31 ou leurs mélanges ;

- au moins l'alcool benzylique ;

- au moins un colorant direct synthétique additionnel choisi parmi le HC Blue 15, le Basic Violet 2, le HC Blue 2, le HC Blue 16, ou leurs mélanges.

[0094] Selon ce mode de réalisation préféré, de préférence la quantité de totale de lawsone, extraits et/ou poudres de henné, extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges varie de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition ; la quantité totale de basic yellow 87, de basic red 51, basic orange 31 ou de leurs mélanges varie de 0,1 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité d'alcool benzylique varie entre 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, la quantité totale de HC blue 15, Basic Violet 2, HC Blue 2, HC Blue 16, ou leurs mélanges varie de 0,05 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition.

Huile(s)

[0095] La composition selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs huile(s).

[0096] Par « *huile* » on entend au sens de l'invention un « *corps gras* » qui est liquide à une température de 30°C et à pression atmosphérique (760 mm Hg). La viscosité à 25°C est de préférence inférieure à 1200 cps mieux inférieure à 500 cps (définie par exemple à partir du plateau newtonien déterminée à l'aide d'un rhéomètre ARG2 de TA Instruments équipé d'un mobile de géométrie cone plan d'un diamètre de 60 mm et d'un angle de 2 degrés sur une plage de contrainte de cisaillement allant de 0.1 Pa à 100 Pa).

[0097] Par « *corps gras* », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5% en poids et de préférence à 1% en poids encore plus préférentiellement à 0,1% en poids). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

[0098] On entend par « *huile ou corps gras non siliconé* » une huile ou un corps gras ne contenant pas de liaisons Si-O et une « *huile ou corps gras siliconé* », une huile ou un corps gras contenant au moins une liaison Si-O.

[0099] Plus particulièrement, les huiles utiles selon l'invention sont choisies parmi les huiles non siliconées et en particulier les hydrocarbures en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone et en particulier les alcanes ; les huiles triglycérides d'origine végétale ; les huiles essentielles ; les glycérides d'origine synthétique, les alcools gras ; les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides.

- [0100] De préférence, les huiles utiles selon l'invention ne sont pas des éthers (poly)oxyalkylénés ou (poly)glycérolés.
- [0101] De préférence les huiles utiles selon l'invention ne sont pas des acides gras sous forme salifiée donnant des savons hydrosolubles.
- [0102] Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.
- [0103] En ce qui concerne, les hydrocarbures liquides en C₆-C₁₆, ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques et de préférence sont des alcanes. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le cyclohexane, l'undécane, le dodécane, l'isododécane, le tridécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane, ou leurs mélanges. Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, comprenant plus de 16 atomes de carbone, sont choisis de préférence parmi les huiles de paraffine ou de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®, ou leurs mélanges.
- [0104] Parmi les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, on peut citer les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noixette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, de noix de coco, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité.
- [0105] Les alcools gras liquides convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, l'alcool linoléique, l'alcool ricinoléique, l'alcool undécylénique ou l'alcool linoléique, ou leurs mélanges.
- [0106] En ce qui concerne les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés auparavant ; on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C₃-C₂₉ ou ramifiés en C₄-C₃₀ et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C₃-C₂₉ ou ramifiés en C₄-C₃₀, le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10. On peut utiliser des esters d'acide gras et/

ou d'alcool gras, tels que par exemple, l'huile de Purcellin (octanoate de stéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le laurate de 2-hexyldécyle, le palmitate de 2-octyldécyle, le myristate ou le lactate de 2-octyldodécyle.

- [0107] Parmi les huiles essentielles contenue dans la composition de l'invention, on peut citer celles mentionnées dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (« *Flavors and Fragrances* », Karl-Georg Fahlbusch et al., Published Online: 15 JAN 2003, DOI: 10.1002/14356007.a11_141).
- [0108] Selon une variante préférée de l'invention, la ou les huiles sont choisies parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, en particulier les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, les alcools gras liquides ou leurs mélanges. Mieux encore le corps gras est choisi parmi les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, ou leurs mélanges ; plus préférentiellement parmi les triglycérides d'origine végétale ou synthétique.
- [0109] Selon un autre mode tout particulièrement préféré de l'invention les huiles sont choisies parmi les huiles d'origine naturelle plus particulièrement les huiles d'origine végétale préférentiellement les huiles de jojoba, de babassu, de tournesol, d'olive, de noix de coco, de noix du Brésil, de marula, de maïs, d'argan, de soja, de courge, de pépins de raisin, de lin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de coriandre, de ricin, d'avocat, l'huile de beurre de karité ainsi que l'huile de colza, bourrache, onagre, grenade, mangue, palme, graine de coton, ou leurs mélanges.
- [0110] Plus particulièrement les huiles d'origine végétale sont choisies parmi l'huile d'avocat, l'huile d'olive, l'huile de noix de coco, l'huile d'argan, l'huile de tournesol, ou leurs mélanges, mieux parmi l'huile de noix de coco,
- [0111] On utilisera de préférence l'huile de noix de coco de dénomination INCI Cocos nucifera (coconut) oil.
- [0112] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale d'huile(s) varie de 0,1 à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,5 à 15 % en poids, préférentiellement de 1 à 10 % en poids, mieux de 1,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0113] De préférence la composition selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles, plus préférentiellement une ou plusieurs huiles végétales.
- [0114] Selon un mode de réalisation, la composition de coloration selon l'invention comprend :
- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges ;

- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque ;
- au moins un composé aromatique de formule **(I)** choisis parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges de préférence l'alcool benzylique ;
- au moins une huile.

- [0115] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend
- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges ;
 - au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi parmi les colorants de formules **(II-I)**, **(IV-I)** ou leurs mélanges;
 - au moins un composé de formule **(I)**, choisi parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges, de préférence l'alcool benzylique ;
 - au moins une huile choisie parmi les huiles végétales, mieux, parmi les huiles de jojoba, de babassu, de tournesol, d'olive, de noix de coco, de noix du Brésil, de marula, de maïs, d'argan, de soja, de courge, de pépins de raisin, de lin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de coriandre, de ricin, d'avocat, l'huile de beurre de karité ainsi que l'huile de colza, bourrache, onagre, grenade, mangue, palme, graine de coton, ou leurs mélanges.
- [0116] Selon ce mode de réalisation particulier, de préférence la quantité de totale colorant(s) naturel(s) choisi(s) parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges varie de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition ; la quantité totale de colorant(s) direct(s) synthétique(s) cationique(s) hydrazono et/ou azoïque choisi(s) parmi les colorants de formules **(II-I)**, **(IV-I)** ou leurs mélanges varie de 0,1 et 13% en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité totale de composé(s) de formule **(I)** choisi parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges varie de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité totale d'huile(s) choisie(s) parmi les huiles végétales varie de 1,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0117] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend
- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges ;
 - au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi parmi, le basic yellow 87, basic red 51, basic orange 31 ou leurs mélanges ;
 - au moins l'alcool benzylique ;

- au moins l'huile de noix de coco.

[0118] Selon ce mode de réalisation préféré, de préférence la quantité totale de lawsone, d'extraits et/ou de poudres de henné, d'extraits et/ou de poudres de Cassia *Angustifolia*, d'indigo, d'extraits et/ou de poudres de plante indigofère, ou de leur mélange varie de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition ; la quantité de le basic yellow 87, basic red 51, basic orange 31 ou de leurs mélanges varie de 0,1 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité d'alcool benzylique varie de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, la quantité d'huile de noix de coco varie de 1,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

(Poly)saccharide(s)

[0119] La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs (poly)saccharide(s).

[0120] Les saccharides peuvent être choisis parmi les mono, oligo ou polysaccharides.

[0121] Particulièrement les saccharides ou saccharides réduits de l'invention sont solides, i.e. ne sont pas des liquides ou des sirops.

[0122] Par « *monosaccharide* » on entend un sucre ne comprenant qu'une seule unité i.e. ne comportant pas de liaison covalente glycosidique avec un autre sucre.

[0123] Préférentiellement les « monosaccharides » de l'invention sont choisis parmi :

- les « *aldoses* » ou polyhydroxyaldéhydes, comprenant de préférence entre 4 et 6 atomes de carbone tels que l'érythrose ou le thréose (4 atomes carbonés), le ribose, l'arabinose, le xylose ou le lyxose (5 atomes de carbone), l'allose, l'altrose, le glucose, le mannose, le gulose, l'idose, le galactose et le talose (6 atomes de carbone) ;

- les « *cétoses* » ou polyhydroxycétones comprenant de préférence entre 4 et 6 atomes de carbone tels que l'erythrulose (4 atomes de carbone), le ribulose ou le xylulose (5 atomes de carbone), le psicose, le fructose, le sorbose et le tagatose (6 atomes de carbone) ; et

- les formes réduites des aldoses et cétones tels que définis précédemment sont également appelés « sucre alcools » ou « alditols ». Ils sont en particulier choisis parmi l'érythritol, le glucitol ou sorbitol, le mannitol et le xylitol, de préférence le sorbitol.

[0124] Par « *sucre alcool* » on entend des « *polyols* » obtenus généralement par réduction de monosaccharides aldoses ou cétones tels que définis précédemment ou de complexe oligo ou polyaccharides tels que définis ci-après dans lesquels le ou les groupes aldéhydes ou cétones des unités monosaccharides sont réduits i.e. remplacés par un groupe hydroxy.

[0125] De préférence les sucres de l'invention et en particulier les sucres alcools selon l'invention sont d'origine végétale.

[0126] Il est entendu que par aldoses, cétones et sucres alcools on entend également leurs

isomères optiques, leurs anomères et leurs formes L (lévogyre) et D (dextrogyre).

- [0127] Plus préférentiellement les monosaccharides de l'invention comportent 6 atomes de carbone.
- [0128] Par « *oligosaccharide* » on entend un sucre dans lequel les monosaccharides tels que définis précédemment sont réunis entre eux par une liaison glycosidique covalente pour conduire à de simple polymère comprenant de 2 à 10 unités de monosaccharides.
- [0129] Particulièrement les oligosaccharides sont choisis parmi les disaccharides tels que le sucrose, le trehalose et raffinose, le lactose, cellobiose et maltose ; les cyclodextrines, et leurs formes réduites tels que l'isomaltulose, le tréhalulose, l'isomalt, le maltitol, et le lactitol,
- [0130] Il est entendu que par oligosaccharides on entend également leurs isomères optiques, leurs anomères et leurs formes L (lévogyre) et D (dextrogyre).
- [0131] Par « *polysaccharides* » on entend des oligosaccharides qui comptent au moins 11 unités de monosaccharides. Préférentiellement les polysaccharides de l'invention comportent entre 20 et 100000 unités monosaccharides.
- [0132] Les polysaccharides de l'invention peuvent être choisis parmi ceux issus des sucres suivants : glucose ; galactose ; arabinose ; rhamnose ; mannose ; xylose ; fucose ; anhydrogalactose ; acide galacturonique ; acide glucuronique ; acide mannuronique ; galactose sulfate ; anhydrogalactose sulfate.
- [0133] Les polymères à motifs sucre de l'invention peuvent être naturels ou synthétiques
- [0134] Ils peuvent être non-ioniques, anioniques, amphotères ou cationiques.
- [0135] Selon un mode de réalisation particulier les saccharides de l'invention sont choisis parmi les gommages natives telles que :
- les exsudats d'arbres ou d'arbustes dont : la gomme arabique (polymère ramifié de galactose, d'arabinose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ; la gomme ghatti (polymère issu d'arabinose, de galactose, de mannose, de xylose et d'acide glucuronique) ; la gomme karaya (polymère issu d'acide galacturonique, de galactose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ; la gomme tragacante (ou adragante) (polymère d'acide galacturonique, de galactose, de fucose, de xylose et d'arabinose) ;
 - les gommages issues d'algues telles que : l'agar (polymère issu de galactose et d'anhydrogalactose) ; les alginates (polymères d'acide mannuronique et d'acide glucuronique) ; les carraghénanes et les furcelleranes (polymères de galactose sulfate et d'anhydrogalactose sulfate) ;
 - les gommages issues de semences ou tubercules telles que : la gomme de guar (polymère de mannose et de galactose) ; la gomme de caroube (polymère de mannose et de galactose) ; la gomme de fenugrec (polymère de mannose et de galactose) ; la gomme de tamarin (polymère de galactose, de xylose et de glucose) ; la gomme de konjac (polymère de glucose et mannose) ;

- les extraits de plantes telles que : la cellulose (polymère du glucose) ; et l'amidon (polymère du glucose) ;
- les gommes microbiennes telles que : les gommes de xanthane (polymère de glucose, de mannose acétate, de mannose/acide pyruvique et d'acide glucuronique) ; les gommes de gellane (polymère de glucose partiellement acylé, de rhamnose et d'acide glucuronique) ; les gommes de scléroglycane (polymère du glucose) ; les gommes de pullulane, les gommes de Curdlar, les gommes de grifolane, les gommes de lentinane, les gommes de Schizophyllane, les gommes de spirulinane et les gommes de krestine.

[0136] Au sens de la présente invention, on entend par « *gommes microbiennes* », des substances synthétisées par fermentation de sucres par des micro-organismes.

[0137] Selon un mode de réalisation préféré, les polysaccharides utiles selon l'invention sont choisis parmi les gommes, mieux, parmi les gommes microbiennes. Préférentiellement, on utilise les gommes de xanthane.

[0138] Selon un mode de réalisation, la quantité totale de (poly)saccharide varie de 0,05 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5%, mieux encore de 0,2 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0139] Selon un mode de réalisation, la composition de coloration selon l'invention comprend :

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de *Cassia Angustifolia*, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges ;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque;
- au moins un composé aromatique de formule **(I)** choisis parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges , de préférence l'alcool benzylique ;
- au moins (poly)saccharide.

[0140] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de *Cassia Angustifolia*, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges ;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi parmi les colorants de formules **(II-I)**, **(IV-I)**, ou leurs mélanges;
- au moins un composé de formule **(I)**, choisi parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges, de préférence l'alcool benzylique;
- au moins un (poly)saccharide choisi parmi les gommes, mieux, parmi les gommes microbiennes, ou leurs mélanges.

[0141] Selon ce mode de réalisation particulier, de préférence la quantité totale de colorant(s) naturel(s) choisi(s) parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné,

les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges varie de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition ; la quantité totale de colorant(s) direct(s) synthétique(s) cationique(s) hydrazono et/ou azoïque choisi(s) parmi les colorants de formules (III-I), (IV-I), ou leurs mélanges varie de 0,1 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité totale de composé(s) de formule (I) choisi parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges varie de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité totale de (poly)saccharide(s) choisi parmi les gommés varie de 0,2 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

- [0142] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend
- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges ;
 - au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi parmi, le Basic Yellow 87, Basic Red 51, Basic Orange 31 ou leurs mélanges ;
 - au moins l'alcool benzylique ;
 - au moins un (poly)saccharide choisi parmi les gommés de xanthane.
- [0143] Selon ce mode de réalisation préféré, de préférence la quantité totale de lawsone, d'extraits et/ou poudres de henné, d'extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, d'indigo, d'extraits et/ou de poudres de plante indigofère, ou de leur mélange varie de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition ; la quantité totale de Basic Yellow 87, de Basic Red 51, Basic orange 31 ou de leurs mélanges varie de 0,1 et 13% en poids par rapport au poids total de la composition ; la quantité d'alcool benzylique varie entre 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, la quantité totale de gommés de xanthane, ou leurs mélanges varie de 0,2 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0144] Selon un mode de réalisation, la composition de coloration selon l'invention comprend :
- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges ;
 - au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque ;
 - au moins un composé aromatique de formule (I) choisis parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges de préférence l'alcool benzylique ;
 - au moins un colorant direct synthétique additionnel, et/ou au moins une huile, et/ou au moins un (poly)saccharide.

[0145] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges ;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi parmi les colorants de formules **(III-I)**, **(IV-I)**;
- au moins un composé de formule **(I)**, choisi parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges, de préférence l'alcool benzylique ;
- au moins un colorant direct synthétique additionnel choisi parmi les colorants, tri(hétéro)arylméthane, nitrés (hétéro)aryle, anthraquinonique, ou leurs mélanges, et/ou au moins une huile choisie parmi les huiles végétales, mieux, parmi les huiles de jojoba, de babassu, de tournesol, d'olive, de noix de coco, de noix du Brésil, de marula, de maïs, d'argan, de soja, de courge, de pépins de raisin, de lin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de coriandre, de ricin, d'avocat, l'huile de beurre de karité ainsi que l'huile de colza, bourrache, onagre, grenade, mangue, palme, graine de coton, ou leurs mélanges, et/ou, au moins un (poly)saccharide choisi parmi les gommes, mieux, parmi les gommes de microbiennes, ou leurs mélanges.

[0146] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend

- au moins un colorant naturel choisi parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges ;
- au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque choisi parmi, le Basic Yellow 87, Basic Red 51, Basic Orange 31 ou leurs mélanges ;
- au moins l'alcool benzylique ;
- au moins un colorant direct synthétique additionnel choisi parmi le HC Blue 15, le Basic Violet 2, le HC Blue 2, HC Blue 16, ou leurs mélanges, et/ou au moins l'huile de noix de coco, et/ou au moins un (poly)saccharide choisi parmi les gommes de xanthane .

Solvant(s)

[0147] La composition selon l'invention peut comprendre au moins un solvant organique aliphatique.

[0148] Selon un mode de réalisation, le ou les solvant(s) organiques aliphatiques sont choisis parmi les solvant aliphatiques hydroxylés en C₂-C₆. Par aliphatique, on entend un composé ne contenant pas de noyaux aromatique. Les solvants de ce type peuvent être des monoalcools ou des polyalcools liquides à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique (105 Pa). De préférence, ces solvants sont non étherifiés. Selon un mode de réalisation particulier, ces solvants sont choisis parmi l'éthanol, le glycérol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, l'hexylène glycol. De préférence,

le solvant aliphatique hydroxylé en C₂-C₆ est l'éthanol et/ou l'hexylène glycol, de préférence l'éthanol.

[0149] Selon un mode de réalisation, la quantité en solvant aliphatique hydroxylé varie de 0,05 à 10 %, de préférence de 1 à 8 %, mieux encore de 2 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Adjuvant(s)

[0150] Les compositions du procédé de coloration conforme à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques différents des polysaccharides tels que décrits précédemment ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques différents des polysaccharides tels que décrits précédemment et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiant.

[0151] Les adjuvants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 40 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

[0152] 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 ou aux composition(s) utiles dans le procédé de coloration conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0153] La composition selon l'invention est anhydre. Par « composition anhydre », on entend au sens de la présente invention que la composition comprend moins de 5% en poids d'eau, de préférence moins de 2% en poids, mieux la composition est exempte d'eau. En particulier, la composition ne comprend pas d'eau ajoutée, l'eau éventuellement présente étant apportée par les matières premières utilisées.

[0154] Dans un autre mode de réalisation particulier, la composition anhydre selon l'invention est mélangée extemporanément au moment de l'emploi avec au moins une composition (**B**) de préférence aqueuse.

[0155] La ou les composition(s) cosmétique(s) mises en œuvres selon le procédé selon l'invention peuvent se présenter sous des formes galéniques diverses, telles qu'une poudre, une mousse, une crème, un gel ou sous tout autre forme appropriée pour

réaliser une teinture des fibres kératiniques. Elles peuvent également être conditionnées en flacon pompe sans propulseur ou sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

Procédé de coloration

- [0156] Le procédé de coloration des fibres kératiniques humaines, notamment des cheveux, consiste à appliquer sur les fibres la composition de l'invention, de préférence après mélange extemporané au moment de l'emploi avec au moins une composition aqueuse.
- [0157] Dans une première variante, le procédé de coloration des fibres kératiniques humaines, notamment des cheveux, selon l'invention consiste à appliquer sur les fibres une composition anhydre (**A**) comprenant au moins un colorant naturel ;
 au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque ; et
 au moins un composé aromatique de formule (**I**) sur les fibres kératiniques humaines, sèches ou humides telles que les cheveux.
- [0158] Dans une seconde variante, le procédé de coloration des fibres kératiniques humaines, notamment des cheveux, selon l'invention consiste à appliquer sur les fibres une composition (**C**) comprenant au moins un colorant naturel ;
 au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque ; et
 au moins un composé aromatique de formule (**I**) sur les fibres kératiniques humaines, sèches ou humides telles que les cheveux,
- [0159] ladite composition (**C**) étant obtenue par mélange extemporané au moment de l'emploi d'une composition anhydre (**A**) comprenant au moins un colorant naturel ;
 au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque ; et
 au moins un composé aromatique de formule (**I**), et d'au moins une composition (**B**) de préférence aqueuse.
- [0160] Dans un mode de réalisation particulier, la composition (**B**) est l'eau.
- [0161] De préférence la composition (**B**) est mise en œuvre à une température comprise entre 10°C et 100°C, mieux entre 40°C et 100°C.
- [0162] Le rapport de mélange entre la composition anhydre (**A**) et la composition (**B**) peut varier de 0,01 à 10, de préférence de 0,1 à 5, préférentiellement de 0,2 à 1, mieux de 0,25 à 0,5.
- [0163] Selon ce mode de réalisation, le mélange des compositions (**A**) et (**B**) est de préférence réalisé moins de 30 mn avant application, préférentiellement moins de 15 mn avant application, mieux moins de 10 mn avant application, voire moins de 5 mn avant application
- [0164] Selon un mode de réalisation particulier, la composition appliquée contient au moins un colorant direct additionnel, au moins une huile et/ou un ou plusieurs (poly)saccharide(s).
- [0165] La composition est ensuite laissée en place pendant une durée allant habituellement

de 1 minute à 2 heure, de préférence de 5 minutes à 1 heure 30, mieux de 10min à 1heure.

- [0166] On peut, avantageusement, après application de la composition de coloration, soumettre la chevelure à un traitement thermique. Dans la pratique, cette opération peut être conduite au moyen d'un casque de coiffure, d'un sèche-cheveux, d'un dispensateur de rayons infrarouges et d'autres appareils chauffants classiques.
- [0167] La température durant le procédé est classiquement comprise entre la température ambiante (entre 15 à 25°C) et 80°C, de préférence entre la température ambiante et 60°C.
- [0168] A l'issue du traitement, les fibres kératiniques humaines sont éventuellement rincées à l'eau, subissent éventuellement un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées (mécaniquement avec une serviette, ou du papier absorbant, ou par la chaleur) ou laissées sécher.
- [0169] Selon un second mode de réalisation, le procédé tel que décrit ci-dessus est précédé (i) d'une étape d'application d'une composition (A) ou (C) telle que décrite précédemment ou d'une composition colorante comprenant un colorant naturel et exempt de colorant synthétique direct ; (ii) d'une étape de rinçage.
- [0170] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

Exemples

Essais comparatifs 1

- [0171] On a préparé les compositions A et B. Les proportions des ingrédients sont indiquées en gramme de matière active pour 100 grammes de composition.

Compositions selon l'invention et comparatives :

- [0172] [Tableaux1]

Ingrédients	A(inv)	B(comp)
Poudre de Cassia An-gustifolia	83,5	83,5
Basic Yellow 87	3	-
3-methylamino-4-nitrophen oxyethanol	-	3
HC Blue 2	3	3
Huile de noix de coco	2,5	2,5
Alcool benzylique	8	8

- [0173] La composition B comprend un colorant jaune qui n'est pas un colorant direct syn-

thétique cationique hydrazono et/ou azoïque mais un colorant benzénique nitré.

[0174] Au moment de l'emploi, on mélange chacune des compositions colorantes A et B avec 3 fois leur poids d'eau à 100°C.

[0175] Chacun des mélanges est ensuite appliqué sur mèches de cheveux naturels à 90% de cheveux blancs, à raison de 10g de mélange par g de cheveux.

[0176] Après 30 minutes de pose sur plaques thermostatées à 33°C, les cheveux sont rincés, et séchés.

■ Evaluation de la coloration

[0177] La coloration des cheveux est évaluée dans le système L*a*b*, avec un spectrocolorimètre Minolta CM3600D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse).

[0178] Dans ce système, L* représente la clarté. Plus la valeur de L* est faible, plus la coloration obtenue est foncée et puissante. La chromaticité est mesurée par les valeurs a* et b*, a* représentant l'axe rouge/vert et b* l'axe jaune/bleu.

[0179] La montée de la couleur est représentée par l'écart de couleur ΔE entre la mèche non colorée et la mèche colorée : plus la valeur de ΔE est élevée, plus la montée de la couleur est importante. Cette valeur est calculée à partir de l'équation suivante (i) :

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (i)$$

[0180] Dans l'équation (i), L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux non colorés, et L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux colorés.

[0181] Résultats de coloration

[0182] Les valeurs colorimétriques et la montée de la couleur ΔE sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

[0183] On a obtenu avec les mèches de cheveux ayant été traités avec la composition selon l'invention, une très bonne montée de la couleur, ce qui est confirmé par les mesures colorimétriques ci-dessous.

[0184] [Tableaux2]

Composition	L*	a*	b*	ΔE
<i>avant coloration</i>	58,64	1,26	12,76	-
composition A (inv)	32,75	-0,04	16,48	26,19
composition B	35,63	0,18	13,89	23,07

[0185] Il apparait d'après les résultats ci-dessus que l'on a obtenu une meilleure montée de la couleur et une coloration plus puissante avec la composition A selon l'invention par rapport à la composition comparative B.

Essais comparatifs 2 :

[0186] [Tableaux3]

Ingrédients	C(inv)	D(comp)	E(comp)
Poudre de feuille de <i>Cassia Angustifolia</i> , commercialisée par la société kankor	88,2	88,2	88,2
HC blue 15	0,3	0,3	0,3
Basic red 51	1	1	1
Huile de noix de coco	2,5	2,5	2,5
Alcool benzylique	8		
Ethanol		8	
Propylène glycol			8

[0187] Les compositions **D** et **E** ne renferment pas de composé aromatique de formule (**I**).

[0188] Au moment de l'emploi, on mélange chacune des compositions colorantes **C**, **D** et **E** avec 3 fois leur poids d'eau à 100°C.

[0189] Chacun des mélanges est ensuite appliqué sur mèches de cheveux naturels à 90% de cheveux blancs, à raison de 10g de mélange par g de cheveux.

[0190] Après 30 minutes de pose sur plaques thermostatées à 33°C, les cheveux sont rincés, et séchés.

[0191] L'évaluation des performances tinctoriales est réalisée de la même façon que précédemment.

[0192] ci-après les résultats obtenus:

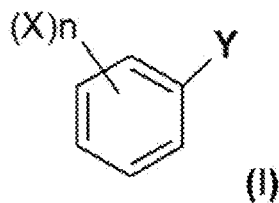
[0193] [Tableaux4]

Composition	L*	a*	b*	ΔE
<i>avant coloration</i>	60,12	2,18	16,48	-
composition C (inv)	31,90	20,04	-5,76	40,13
composition D	37,58	19,20	-4,47	35,17
composition E	38,35	21,10	-5,49	36,27

[0194] La composition **C** selon l'invention conduit à une meilleure montée de la couleur et à une coloration plus puissante par rapport aux compositions comparatives **D** et **E**.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de coloration anhydre des fibres kératiniques humaines, de préférence des cheveux, comprenant au moins un colorant naturel, au moins un colorant direct synthétique cationique hydrazono et/ou azoïque et au moins un composé aromatique de formule (I),

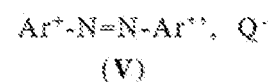
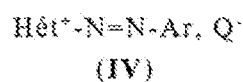
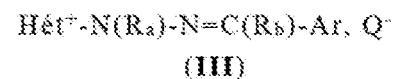
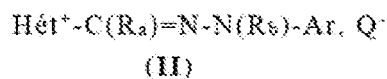


dans laquelle **Y** représente un groupe hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyloxy en C₁-C₄, **n** désigne un nombre entier variant de 0 à 5, **X** identiques ou différents représente un radical alkyle en C₁-C₄ ou un halogène.

- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1 dans laquelle le ou les colorants naturels sont choisis parmi la lawsone, les extraits et/ou poudres de henné, les extraits et/ou poudres de Cassia Angustifolia, l'indigo, les extraits et/ou poudres de plante indigofère, ou leurs mélanges.

- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2 précédente dans laquelle la quantité totale de colorant(s) naturel(s) varie de 40 à 98% en poids, de préférence de 50 à 95 % en poids, mieux de 60 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les colorant(s) direct(s) cationique(s) hydrazono et/ou azoïque sont choisis parmi: les colorants de type hydrazano de formule (II) et (III), ayant une charge cationique endocyclique, les colorants de type azoïque de formule (IV), ayant une charge cationique endocyclique, les colorants de type azoïque de formule (V), ayant une charge cationique exocyclique, et leurs mélanges :



dans lesquelles :

- **Hét**⁺ représente un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un

groupe (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;

- **Ar**⁺ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C₁-C₈)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;

- **Ar** représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;

- **Ar**' représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués;

- **R_a** et **R_b**, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ; ou alors le substituant **R_a** avec un substituant de Het⁺ et/ou **R_b** avec un substituant de **Ar** forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; particulièrement **R_a** et **R_b**, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ; et

- **Q**⁻ représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les colorant(s) direct(s) cationique(s) hydrazono et/ou azoïque sont choisis parmi le Basic Yellow 87, Basic Red 51, le Basic Orange 31 ou leurs mélanges.

[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité totale de colorant(s) direct(s) synthétique(s) cationique hydrazono et/ou azoïque varie de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 0,05 à 15% en poids, mieux de 0,1 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'alcool benzylique, le phényl éthanol, le phénoxyéthanol, ou leurs mélanges, de préférence l'alcool benzylique.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes

dans laquelle la quantité totale de composés de formule (I) varie entre 0,1 et 20 % en poids du poids de la composition, de préférence de 0,5 à 15 % en poids, préférentiellement de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un ou plusieurs colorant(s) direct(s) synthétique(s) additionnels, de préférence choisi(s) parmi les triarylméthane, les nitrés (hétéro)arylique, anthraquinonique, mieux parmi le HC blue 15, le Basic Violet 2, le HC Blue 2, le HC Blue 16, ou leurs mélanges.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité totale de colorant(s) direct(s) synthétique(s) additionnels, varie de 0,01 % à 15% en poids, de préférence de 0,05 à 13% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une ou plusieurs huile(s), de préférence choisie(s) parmi l'huile d'avocat, l'huile d'olive, l'huile de noix de coco, l'huile d'argan, l'huile de tournesol, ou leurs mélanges, mieux l'huile de noix de coco.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité totale d'huile(s) varie de 0,1 à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,5 à 15 % en poids, préférentiellement de 1 et 10 % en poids, mieux de 1,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un ou plusieurs (poly)saccharide(s), de préférence choisi(s) parmi les gommés, de préférence parmi les gommés microbiennes, mieux parmi les gommés de xanthane.
- [Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité totale de (poly)saccharide(s) varie de 0,05 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5%, mieux encore de 0,2 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 15] Procédé de coloration des fibres kératiniques humaines, de préférence des cheveux, caractérisé en ce que l'on applique la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 sur les cheveux, éventuellement après mélange extemporané au moment de l'emploi avec au moins une composition additionnelle de préférence aqueuse.
- [Revendication 16] Procédé de coloration des fibres kératiniques humaines, de préférence des cheveux, caractérisé en ce que l'on applique une composition résultant du mélange extemporané au moment de l'emploi d'une com-

position anhydre (**A**) selon l'une quelconques des revendications 1 à 14, avec au moins une composition (**B**) de préférence aqueuse, le rapport de mélange entre la composition (**A**) et la composition (**B**) allant de préférence de 0,01 à 10, de préférence de 0,1 à 5, préférentiellement de 0,2 à 1, mieux de 0,25 à 0,5.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

 N° d'enregistrement
 national

 FA 866717
 FR 1907546

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2013/083699 A1 (OREAL [FR]) 13 juin 2013 (2013-06-13) * page 2, lignes 11-14 * * page 3, lignes 13-16 * * pages 22-23 * * page 23, lignes 18-21 * -----	1-14,16	A61K8/97 A61Q5/10
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 15 août 2016 (2016-08-15), anonymous: "Hair Color Treatment", XP055660882, extrait de www.gnpd.com Database accession no. 4399863 * le document en entier * -----	15	
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 18 septembre 2018 (2018-09-18), anonymous: "Temporary Color Gel", XP055661262, extrait de www.gnpd.com Database accession no. 5996259 * le document en entier * -----	15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 1 mai 2015 (2015-05-01), anonymous: "Colour Safe Hair Mask", XP055661276, extrait de www.gnpd.com Database accession no. 3171553 * le document en entier * -----	15	
Y		1-14,16	
A	DE 197 35 851 A1 (GOLDWELL GMBH [DE]) 25 février 1999 (1999-02-25) * alinéa [0001] * * page 7; exemple 6 * -----	1-16	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mars 2020		Durand-Oral, Ilknur	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1907546 FA 866717**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-03-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013083699 A1	13-06-2013	EP 2787964 A1 WO 2013083699 A1	15-10-2014 13-06-2013

DE 19735851 A1	25-02-1999	AUCUN	
