

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 029 409

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

14 62064

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/29** (2016.01), A 61 K 8/73, 8/49, A 61 Q 5/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.12.14.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 10.06.16 Bulletin 16/23.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LALLEMAN BORIS, LAGRANGE
ALAIN, ALBOUY FRANCOISE et SIMONET FREDE-
RIC.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑤④ **PROCEDE DE COLORATION CAPILLAIRE METTANT EN OEUVRE AU MOINS UN COLORANT, UN SEL
ORGANIQUE DE TITANE, ET UN POLYSACCHARIDE NON CELLULOSIQUE.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées à partir d'une ou plusieurs compositions cosmétiques comprenant a) un ou plusieurs colorant(s), b) un ou plusieurs sel(s) de titane et éventuellement b1) au moins un acide carboxylique et c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique, et d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène.

FR 3 029 409 - A1



Procédé de coloration capillaire mettant en œuvre au moins un colorant, un sel organique de titane, et un polysaccharide non cellulosique

La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées à partir d'une ou plusieurs compositions cosmétiques comprenant a) un ou plusieurs colorant(s), b) un ou plusieurs sel(s) de titane et b1) éventuellement un ou plusieurs acides carboxyliques particuliers ; c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s), d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène.

Il est connu d'obtenir des colorations dites « *permanentes* » avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés. On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues en associant ces bases d'oxydation à des coupleurs ou modificateurs de coloration, 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. Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 ou eau oxygénée) à titre d'agent oxydant, à laisser diffuser, puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements.

On cherche néanmoins à augmenter l'efficacité de la réaction des colorants d'oxydation mis en œuvre au cours de ce procédé notamment en termes de montée de la couleur sur les fibres kératiniques. En effet, une telle amélioration permettrait notamment de diminuer les teneurs des colorants d'oxydation présents dans les compositions tinctoriales, réduire le temps de pose sur les fibres kératiniques et/ou utiliser d'autres familles de colorants ayant un pouvoir tinctorial faible mais qui sont capables de présenter un bon profil toxicologique. De plus cela permettrait d'apporter de nouvelles nuances ou de conduire à des colorations plus tenaces vis-a-vis des agents extérieurs tels que la lumière ou les shampooings, on enfin à conduire à des meilleures qualité d'usage comme un moindre tachage du cuir chevelu, des vêtements, ou encore une moindre coloration du mélange colorant (plus propre) durant l'application ou le temps de pause

Par ailleurs, il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des colorants directs. Les colorants classiques qui sont utilisés sont en particulier des colorants de type nitrés benzéniques, anthraquinones, nitropyridiniques, azoïques, xanthéniques, acridiniques, aziniques, triarylméthane ou des colorants naturels.

Ces colorants peuvent être non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères. Ces colorants sont des molécules colorées ou colorantes ayant une affinité pour les fibres kératiniques. Ces compositions contenant un ou plusieurs colorants directs sont appliquées sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincées. Les colorations qui en résultent sont des colorations particulièrement chromatiques qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue à la lumière, aux lavages, ou à la transpiration.

Il reste donc des progrès à faire dans ce domaine pour offrir des teintures puissantes, résistantes et respectant la nature des cheveux à partir de compositions contenant des colorants notamment naturels.

Dans le domaine de la coloration à partir d'extrait naturel tels que les orthodiphénols (ODPs), il est également connu de colorer des matières kératiniques telles que les cheveux ou la peau à partir d'ODPs en présence d'un sel métallique, notamment de manganèse (Mn) et/ou de zinc (Zn). En particulier, les demandes de brevets FR 2814943, FR 2814945, FR 2814946, FR 2814947 proposent des compositions pour la coloration de la peau ou des fibres kératiniques, comprenant un précurseur de colorant qui contient au moins un orthodiphénol, des sels et oxydes de Mn et/ou Zn, des alcalins de type hydrogénocarbonate dans un ratio particulier Mn, Zn / hydrogénocarbonate et éventuellement une enzyme. Selon ces documents, il est possible d'obtenir des colorations des matières kératiniques avec l'oxygène de l'air ou tout système générant de l'oxygène.

Cependant, les colorations obtenues à partir d'ODPs sont insuffisamment puissantes, intenses et/ou sont peu tenaces notamment dans le cas des fibres capillaires.

Il est connu d'utiliser des métaux à pH acide pour la coloration des fibres kératiniques dans des quantités similaires à celles employées pour les colorants en utilisant un procédé de mordantage, ce qui consiste à préparer les fibres avant de réaliser la teinture afin d'obtenir des teintes tenaces (*Ullmann's Encyclopedia* « Metal and Dyes », 2005 § 5.1, p 8). Toutefois, ce procédé présente généralement l'inconvénient de ne pas toujours respecter la cosmétique de la fibre kératinique.

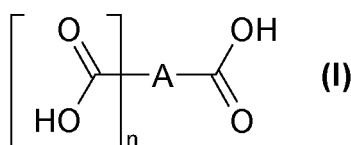
D'autres documents décrivent l'utilisation d'ODPs associés à des sels de Mn, Zn et d'autres sels métalliques dont les sels de titane et un agent oxydant chimique (FR297673, WO2011/086284, WO2011/086282, et FR2951374).

Néanmoins des améliorations doivent être encore apportées notamment en termes de ténacité de la couleur vis-à-vis des shampoings et de la sueur.

Il existe donc un réel besoin de développer des procédés de colorations qui permettent d'obtenir des colorations plus puissantes, et/ou tenaces à partir de colorants d'oxydation, de colorants directs et/ou naturels notamment d'ODPs, en particulier à partir d'extraits naturels riches en ODPs, moins agressives pour les fibres kératiniques, ou nécessitant de moindres quantités de colorants. Plus particulièrement, il existe un besoin d'obtenir des colorations qui résistent de manière satisfaisante aux agents extérieurs (lumière, intempéries, shampoings, sueur) qui soient tenaces et homogènes, i.e. ayant une faible sélectivité de la coloration entre la racine et la pointe, tout en restant puissantes et/ou chromatiques. En outre, il est nécessaire pour obtenir la performance de coloration satisfaisant, que le produit soit stable et présente des qualités d'usage adaptées c'est-à-dire une rhéologie suffisante pour ne pas couler durant le temps de pause. Il est pour cela préférable que le support de coloration n'interagisse sur le processus de coloration.

Ce(s) but(s) est(sont) atteint(s) par la présente invention qui a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées, en une ou plusieurs étapes, par une ou plusieurs compositions cosmétiques contenant, pris ensemble ou séparément dans la ou lesdites compositions, les ingrédients suivants :

- a) un ou plusieurs colorant(s) choisi(s) parmi les colorants d'oxydation et les colorants directs synthétiques et les colorants d'origine naturelle, de préférence choisi(s) parmi les ODPs ;
- b) un ou plusieurs sel(s) de Titane ; en particulier l'atome de Ti du sel est de degré d'oxydation 2, 3 ou 4 notés Ti(II), Ti(III) ou Ti(IV), de préférence Ti(IV) ;
- b1) éventuellement un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) suivante ;



Formule (I) ou un de ses sels dans laquelle :

- A représente un groupe monovalent lorsque n vaut 0 ou polyvalent lorsque n est supérieur ou égale à 1, hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, saturé ou insaturé, cyclique ou non cyclique, aromatique ou non aromatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy; de préférence A représente un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ;
- n représente un entier compris inclusivement entre 0 et 10, de préférence n est

compris entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2 ;

c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s) ;

d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) notamment choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène ;

de préférence au moins une des compositions mise en œuvre dans le procédé de coloration est à pH acide, i.e. inférieur à 7,0, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et 4, plus particulièrement entre 0,5 et 3,5 et plus préférentiellement entre 1 et 3

De préférence, la ou les compositions mise(s) en œuvre dans le procédé de l'invention est(sont) aqueuse(s).

Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique comprenant les ingrédients a), b), c) et éventuellement d) tels que définis précédemment.

Un autre objet de la présente invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments comprenant les ingrédients a), b), c) et éventuellement d) répartis dans plusieurs compartiments.

Le dispositif à plusieurs compartiments ou « kit » est approprié pour la mise en œuvre du procédé de coloration selon l'invention.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de colorer les fibres kératiniques humaines, avec des résultats de colorations tenaces. En particulier, le procédé de coloration selon l'invention permet de conduire à des colorations résistantes aux lavages, la transpiration, le sébum et à la lumière sans altération des fibres. La résistance à la transpiration est particulièrement bonne. De plus, le procédé de coloration mis en œuvre permet d'induire « une montée » et/ou puissance de la coloration satisfaisante.

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.

a) le ou les colorant(s)

Conformément à la présente invention, le procédé de coloration met en œuvre a) un ou plusieurs colorant(s). Le ou les colorants utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent être des précurseurs de colorants d'oxydation et/ou des colorants directs d'origine synthétique ou naturelle..

Le ou les colorant(s) de l'invention peu(ven)t être présent(s) dans une ou plusieurs composition(s) cosmétique(s) utilisée(s) au cours du procédé de coloration.

Les précurseurs de colorant d'oxydation utilisables dans la présente invention sont en général choisis parmi les bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs coupleurs.

Les bases d'oxydation peuvent être choisies parmi les
 5 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Préférentiellement, la ou les bases d'oxydation de l'invention sont choisies parmi les paraphénylènediamines et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la
 10 paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis-(β -
 15 hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2 hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl paraphénylènediamine, la
 20 N,N-diméthyl-3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,- β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4' aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-
 25 aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl
 30 paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylène-diamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la 2-

méthoxyméthyl paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3' méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

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

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

Parmi les bases hétérocycliques, on peut en particulier les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5 diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3 amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5 a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308.

A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine

; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; le 2-β-hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; le 2-(4-diméthylpypérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; ainsi que leurs sels d'addition.

Plus particulièrement les bases d'oxydation selon l'invention sont choisies parmi les 3-aminopyrazolo-[1,5 a]-pyridines de préférence substituées en position 2 par :

- a) un groupe (di)(C1-C6)(alkyl)amino les groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino, ou imidazolium ;
- b) un groupe hétérocycloalkyle comprenant de 5 à 7 chainons, et de 1 à 3 hétéroatomes, cationique ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C1-C6)alkyle tel que di(C1-C4)alkylpipérazinium ;
- c) un groupe (C1-C6)alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que β-hydroxyalkoxy ainsi que leurs sels d'addition.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88 169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4 hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2 hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4 dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6 triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5 diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino-1- (4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phényl pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino pyrazole, le 3,5-

diamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. De préférence les bases d'oxydation hétérocycliques de l'invention sont choisies parmi les 4,5-diaminopyrazoles telle que le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino-1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

5 De préférence, on utilisera un 4,5-diaminopyrazole et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-pyrazole et/ou l'un des ses sels.

A titre de dérivés pyrazoliques, on peut également citer les diamino N,N-dihydropyrazolopyrazolones et notamment celles décrites dans la demande FR-A-2 886 136 telles que les composés suivants et leurs sels d'addition :

10 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4-amino-5-(3-diméthylamino-pyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

15 20

On préférera utiliser la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un de ses sels.

A titre de bases hétérocycliques, on utilisera préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un de leurs sels.

25

La ou les bases d'oxydation utilisées dans le cadre de l'invention sont en général présentes en quantité allant de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition colorante, de préférence allant de 0,005 à 5 %.

Les coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques sont choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

30

A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy benzène, le 1-hydroxy-3-aminobenzène, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino-2-chloro-6-méthyl phénol, le 2-méthyl-5-

35

hydroxyéthylaminophénol, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le thymol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le

5 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H-3-méthyl pyrazole-5-one, la 1-phényl-3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl

10 pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, leurs sels d'addition avec un acide, et leurs mélanges.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les

15 citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

Dans le cadre de la présente invention, le ou les coupleurs sont généralement présents en quantité totale allant de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition colorante, de préférence allant de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids

20 total de la composition colorante.

Le ou les colorant(s) direct(s) utilisables dans le cadre de l'invention peuvent être des colorants directs anioniques, cationiques ou neutres, d'origine naturelle ou non,

25 fluorescent ou non.

Ces colorants directs sont en particulier choisis parmi ceux classiquement utilisés en coloration directe tous les colorants aromatiques et/ou non aromatiques d'utilisation courante tels que les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs

30 naturels, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, polyarylméthanique tels que triarylméthaniques, indoaminiques, les polyméthines tels que les styryles, les porphyrines, métalloporphyrines, les phtalocyanines, les cyanines méthiniques.

35

Parmi les colorants directs naturels, on peut citer la lawsone, la juglone, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines, les polyphénols ou

orthodiphénols (ODPs) et tous les extraits riches en ODPs. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné et/ou d'indigo.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention le ou les colorant(s) sont choisis parmi les orthodiphénol(s) ou ODP(s).

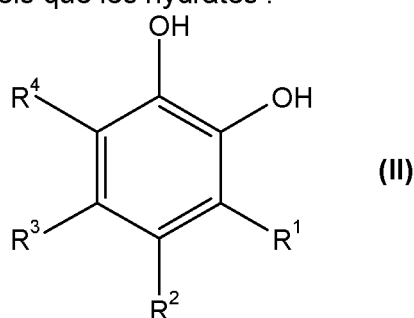
L'invention concerne un ou plusieurs ODP(s) ou mélanges de composés comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques dont au moins un est un cycle benzénique substitué par au moins deux groupes hydroxy (OH) portés par deux atomes de carbone adjacents dudit groupe benzénique étant présent dans la structure du ou des orthodiphénols.

Le cycle aromatique est plus particulièrement un cycle aryle condensé ou hétéroaromatique condensé i.e. contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tel que le benzène, le naphthalène, le tétrahydronaphtalène, l'indane, l'indène, l'anthracène, le phénanthrène, l'indole, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydrobenzofuranne, le chromane, l'isochromane, le chromène, l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine, ledit cycle aromatique comportant au moins deux groupes hydroxy portés par deux atomes de carbone adjacents du cycle aromatique. Préférentiellement, le cycle aromatique des dérivés orthodiphénols selon l'invention est un cycle benzénique.

Par « cycle condensé », on entend qu'au moins deux cycles saturés ou insaturés, hétérocycliques ou non, présentent une liaison commune c'est-à-dire qu'au moins un cycle soit accolé à un autre cycle.

Le ou les ODP(s) selon l'invention peuvent être salifiés ou non. Ils peuvent également se trouver sous forme d'aglycone (sans sucre liés) ou sous forme de composés glycosylés.

Plus particulièrement, le ou les ODP(s) a) représente un composé de formule (II), ou l'un de ses oligomères, tautomères, isomères optiques, isomères géométriques, ainsi que ses sels ou ses solvates tels que les hydrates :



formule (II) dans laquelle :

- R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent : i) un atome d'hydrogène, ii) d'halogène, ou un groupe choisi parmi iii) hydroxy, iv) carboxy, v) carboxylate de (C_1 - C_{20})alkyle ou (C_1 - C_{20})alcoxycarbonyle, vi) amino éventuellement substitué, vii) (C_1 - C_{20})alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, viii) (C_2 - C_{20})alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, ix) cycloalkyle éventuellement substitué, x) (C_1 -

C₂₀)alcoxy, xi) (C₁-C₂₀)alcoxy(C₁-C₂₀)alkyle, xii) (C₁-C₂₀)alcoxyaryle, xiii) aryle pouvant être éventuellement substitué, xiv) aryle, xv) aryle substitué, xvi) hétérocyclique, saturé ou non, porteur ou non d'une charge cationique ou anionique, éventuellement substitué et/ou éventuellement condensé avec un cycle aromatique de préférence benzénique, ledit cycle aromatique étant éventuellement substitué particulièrement par un ou plusieurs groupes hydroxy ou glycosyloxy, xvii) un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium ;
 ou deux des substituants portés par deux atomes de carbone adjacents R¹ - R², R² - R³ ou R³ - R⁴ forment conjointement avec les atomes de carbone les portant un cycle saturé ou insaturé, aromatique ou non, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes. Particulièrement, le composé de formule (II) comprend de un à quatre cycles.

Un mode de réalisation particulier de l'invention concerne un ou plusieurs ODP(s) de formule (II) dont deux substituants adjacents R¹ - R², R² - R³ ou R³ - R⁴ ne peuvent former avec les atomes de carbone qui les portent un radical pyrroyle. Selon une variante, R² et R³ forment un radical pyrroyle ou pyrrolidinyle condensé au cycle benzénique portant les deux hydroxy.

Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

- les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi éventuellement substitués ;
- les radicaux « *alkyle* » sont des radicaux hydrocarbonés, saturés, linéaires ou ramifiés, généralement en C₁-C₂₀, particulièrement en C₁-C₁₀, de préférence les radicaux alkyles en C₁-C₆, tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle ;
- les radicaux « *alcényle* » sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, insaturés en C₂-C₂₀ ; de préférence comprenant au moins une double liaison tels que éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et décylène ;
- les radicaux « *aryle* » sont des radicaux carbonés mono ou polycycliques, condensés ou non, comprenant préférentiellement de 6 à 30 atomes de carbone et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement choisis parmi le radical aryle est un phényle, biphényle, naphtyle, indényle, anthracényle, et tétrahydronaphtyle ;
- les radicaux « *alcoxy* » sont des radicaux alkyle-oxy avec alkyle tel que défini précédemment, de préférence en C₁-C₁₀, tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy ;
- les radicaux « *alcoxy alkyle* » sont des radicaux (C₁-C₂₀)alcoxy(C₁-C₂₀)alkyle, tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc ;
- les radicaux « *cycloalkyle* » sont des radicaux cycloalkyles en C₄-C₈, de préférence les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle ; les radicaux cycloalkyles peuvent être des radicaux cycloalkyles substitués, en particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide

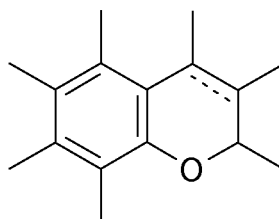
- carboxylique, hydroxy, amine et cétone ;
- les radicaux « *alkyle* » ou « *alcényle* » lorsqu'ils sont « *éventuellement substitué* », peuvent être substitués par au moins un atome ou groupe porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi : i) halogène; ii) hydroxy ; iii) (C₁-C₂)alkoxy; iv) (C₁-C₁₀)alkoxycarbonyle ; v) (poly)hydroxy(C₂-C₄)alkoxy; vi) amino ; vii) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ; viii) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄)alkyle, préférentiellement méthyle ; ix) amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins : a) un groupe hydroxy, b) un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux (C₁-C₃)alkyle éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote, c) un groupe ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle en C₁-C₄; et M⁻ représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant, d) ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄)alkyle, préférentiellement méthyle ; x) acylamino (-N(R)-C(O)-R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical (C₁-C₄)alkyle éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ; un radical carbamoyle ((R)₂N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical (C₁-C₄)alkyle éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy ; xi) alkylsulfonylamino (R'-S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical (C₁-C₄)alkyle éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy et le radical R' représente un radical (C₁-C₄)alkyle, un radical phényle ; xii) aminosulfonyle ((R)₂N-S(O)₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical (C₁-C₄)alkyle éventuellement porteur d'au moins un groupe choisi parmi a) hydroxy, b) carboxy -C(O)-OH sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ; xiii) cyano ; xiv) nitro ; xv) carboxy ou glycosylcarbonyle ; xvi) phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ; xvii) glycosyloxy ; et groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ;
 - les radicaux « *aryle* » ou « *hétérocyclique* » ou la partie aryle ou hétérocycliques des radicaux lorsqu'ils sont « *éventuellement substitué* » peuvent être substitués par au moins un atome ou groupe porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi : i) (C₁-C₁₀)alkyle, de préférence en C₁-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, (C₁-C₂)alkoxy, (poly)-hydroxyalkoxy en

- C₂-C₄, acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxy ou, les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé
- 5 éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ; ii) halogène ; iii) hydroxy ; iv) alcoxy en C₁-C₂ ; v) alcoxycarbonyle en C₁-C₁₀ ; vi) (poly)hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ; vii) amino ; viii) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ; ix) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical
- 10 (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ; x) amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins : a) un groupe hydroxy, b) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons,
- 15 saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote, c) un groupe ammonium quaternaire - N⁺R'R''R''' , M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle en C₁-C₄; et M⁻ représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant, d) un radical hétéroaryle à 5 ou
- 20 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ; xi) acylamino (-N(R)-C(O)-R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ; xii) carbamoyle ((R)₂N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy ; xiii)
- 25 alkylsulfonylamino (R'S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ; xiv)
- 30 aminosulfonyle ((R)₂N-S(O)₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy, xv) carboxy sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ; xvi) cyano ; xvii) nitro ; xviii) polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ; xix) un
- 35 glycosylcarbonyle ; xx) un groupe phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ; xxi) un groupe glycosyloxy ; et xxii) un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ;
- par radical « *glycosyle* », on entend au sens de la présente invention un radical issu d'un mono ou polysaccharide ;
- 40 - les radicaux « *contenant un ou plusieurs atomes de silicium* » sont de préférence des

- radicaux poly-diméthylsiloxane, poly-diphénylsiloxane, poly-diméthylphénylsiloxane, stéaroxy-diméthicone ;
- 5 - les radicaux « *hétérocycliques* » sont des radicaux comprenant dans au moins un cycle un ou plusieurs hétéroatomes particulièrement choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par notamment un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, carboxy, hydroxy, amine ou cétone. Ces cycles peuvent contenir un ou plusieurs groupes oxo sur les atomes de carbone de l'hétérocycle ; parmi les radicaux hétérocycliques utilisables, on peut notamment citer les groupes furyle, pyranneyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle ; encore plus préférentiellement,
- 10 les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle, isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes OH.
- 15 Le ou les ODP(s) utile(s) dans le procédé de l'invention peu(ven)t être naturel(s) ou synthétique(s). Parmi les ODPs naturels, on inclut les composés qui peuvent être présents dans la nature et qui sont reproduits par (hémi)synthèse chimique.
- Les sels des ODPs de l'invention peuvent être des sels d'acides ou de bases. Les acides peuvent être minéraux ou organiques. De préférence, l'acide est l'acide
- 20 chlorhydrique qui conduit aux chlorures.
- Par « *agents alcalinisants* » on entend les bases telles que définies pour e) peuvent être minérales ou organiques. Particulièrement les bases sont des hydroxydes alcalins tels que la soude qui conduit à des sels de sodium.
- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend
- 25 comme ingrédient a) un ou plusieurs ODP(s) synthétique(s) qui n'existent pas dans la nature.
- Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la composition utile dans le procédé de coloration des fibres kératiniques comprend comme ingrédient a) un ou plusieurs d'ODP(s) naturel(s).
- 30 Plus particulièrement, le ou les ODP(s) utilisable(s) dans le procédé de l'invention selon a) (est)sont en particulier :
- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épichatéchine,
 - les flavonols comme la quercétine,
 - les anthocyanidines comme la cyanidine, la delphinidine, la pétunidine,
 - 35 - les anthocyanines ou les anthocyanes comme la myrtilline,
 - les orthohydroxybenzoates, par exemple les sels d'acide gallique,
 - les flavones comme la lutéoline,
 - les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement oxylés (par exemple glucosylés),
 - 40 - la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,

- la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique,
- les orthopolyhydroxycoumarines,
- 5 - les orthopolyhydroxyisocoumarines,
- les orthopolyhydroxycoumarones,
- les orthopolyhydroxyisocoumarones,
- les orthopolyhydroxychalcones,
- les orthopolyhydroxychromones,
- 10 - les quinones,
- les hydroxyxanthones,
- le 1,2 dihydroxybenzène et ses dérivés,
- le 1,2,4 trihydroxybenzène et ses dérivés,
- le 1,2,3 trihydroxybenzène et ses dérivés,
- 15 - le 2,4,5 trihydroxytoluène et ses dérivés,
- les proanthocyanidines et notamment les proanthocyanidines A1, A2, B1, B2, B3 et C1,
- les composés chromaniques et chroméniques
- les proathocyanines,
- 20 - l'acide tannique,
- l'acide ellagique,
- et les mélanges des composés précédents.

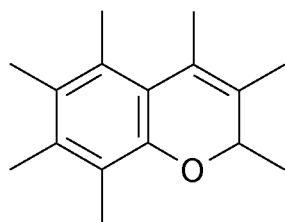
Par composés ODPs « *chroménique ou chromanique* », on entend selon l'invention, des ODPs qui comprennent dans leur structure au moins un bicyclic de formule (A) suivante :



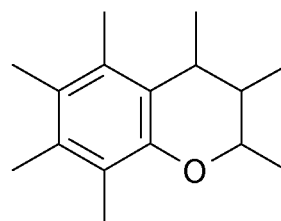
(A)

la liaison intracyclique ---- représentant une simple liaison carbone-carbone ou bien une double liaison carbone-carbone, telle qu'illustré par la formule (A1) désignant la famille des chromènes et la formule (A2) désignant la famille des chromanes ci-dessous :

16



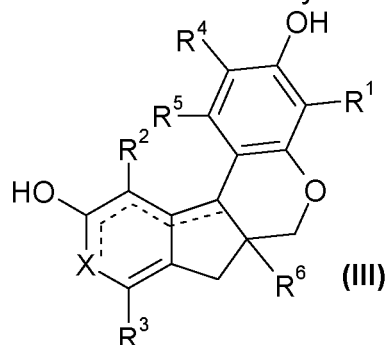
(A1)



(A2)

Plus particulièrement, les ODPs de l'invention sont de formule (A) et préférentiellement choisi parmi les colorants de formules suivantes :

- 5 ➤ formule (III), comprenant dans sa structure le bicyclic de formule (A2),



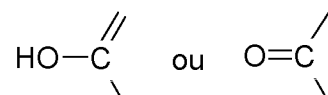
(III)

ainsi que ses formes tautomères et/ou mésomères, ses stéréoisomères, ses sels d'addition avec un acide ou une base cosmétiquement acceptable, et ses hydrates ;

Formule (III) dans laquelle :

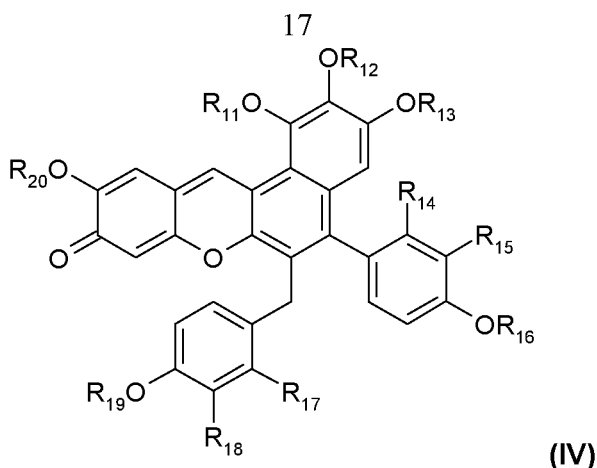
- 10 • --- représente une simple liaison carbone-carbone ou une double liaison carbone-carbone, l'enchaînement de ces liaisons --- désigne deux simples liaisons carbone-carbone et deux doubles liaisons carbone-carbone, lesdites liaisons étant conjuguées,

- X représente un groupement :



15

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle éventuellement substitué, alcoxy éventuellement substitué, ou un groupe acyloxy éventuellement substitué ; et
- formule (IV), comprenant dans sa structure le bicyclic de formule (A1) :

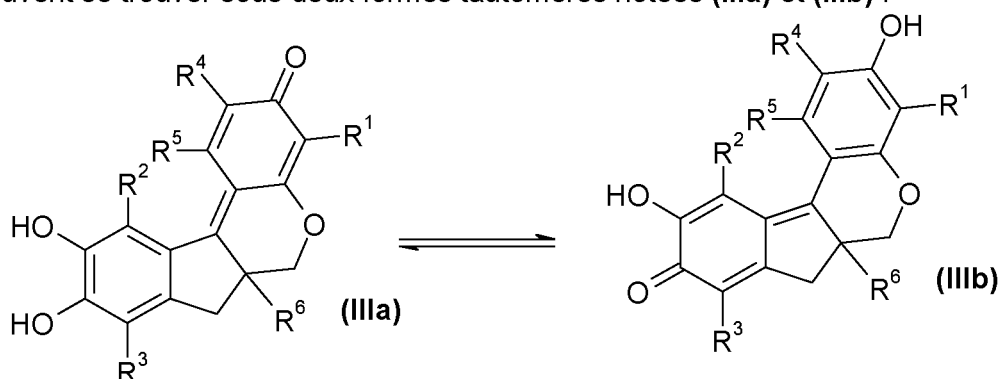


ainsi que ses formes tautomères et/ou mésomères, ses stéréoisomères, ses sels d'addition avec un acide ou une base cosmétiquement acceptable, et ses hydrates ;

Formule (IV) dans laquelle :

- 5
- R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{16} , R_{19} et R_{20} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 , et
 - R_{14} , R_{15} , R_{17} et R_{18} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical alcoxy en C_1 - C_4 .

Concernant les orthodiphénols de formule (III) tels que définis précédemment, ceux-ci
10 peuvent se trouver sous deux formes tautomères notées (IIIa) et (IIIb) :



Les radicaux alkyles cités dans les précédentes définitions des substituants sont des radicaux hydrocarbonés, saturés, linéaires ou ramifiés, généralement en C_1 - C_{20} , particulièrement en C_1 - C_{10} , de préférence en C_1 - C_6 , tels que méthyle, éthyle, propyle,
15 butyle, pentyle et hexyle.

Les radicaux alcoxy sont des radicaux alkyle-oxy avec les radicaux alkyle tels que définis précédemment, et de préférence les radicaux alcoxy sont en C_1 - C_{10} , tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Les radicaux alkyles ou alcoxy, lorsqu'ils sont substitués, peuvent l'être par au moins
20 un substituant porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi i) un atome d'halogène; ou un groupement ii) hydroxy, iii) alkoxy en C_1 - C_2 , iv) alcoxycarbonyle en C_1 - C_{10} , v) (poly)-hydroxyalcoxy en C_2 - C_4 , vi) amino, vii) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons, viii) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement

- imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ; ix) un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins : a) un groupement hydroxy, b) un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote, c) un groupement ammonium quaternaire - N⁺R'R''R''' M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C₁-C₄; et M⁻ représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant, d) ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄)alkyle, préférentiellement méthyle ; x) un radical acylamino (-NR-COR') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ; xi) un radical carbamoyle ((R)₂N-CO-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; xii) un radical alkylsulfonylamino (R'SO₂-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ; xiii) un radical aminosulfonyle ((R)₂N-SO₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; xiv) un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ; xv) un groupement cyano ; xvi) un groupement nitro ; xvi) un groupement carboxy ou glycosylcarbonyle ; xvii) un groupement phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ; xviii) un groupement glycosyloxy ; et xix) un groupement phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

Par radical glycosyle, on entend un radical issu d'un mono ou polysaccharide.

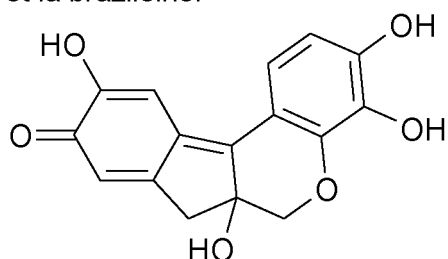
De préférence, les radicaux alkyles ou alcoxy de formule (III) ne sont pas substitués.

- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants de formule (III) comprennent un radical R₆ représentant un groupe hydroxy.

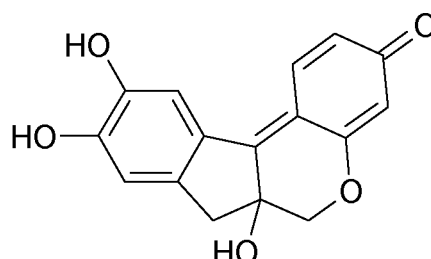
Un autre mode particulier de réalisation de l'invention concerne les ODPs de formule (III), pour lesquels le radical R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy.

Plus particulièrement, la composition selon l'invention peut comprendre un ou

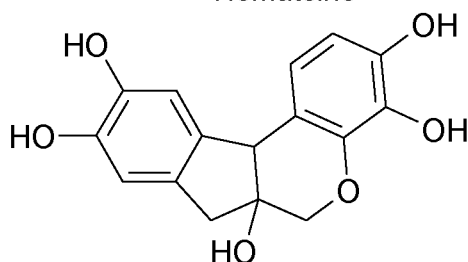
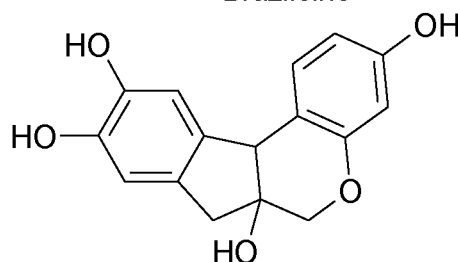
plusieurs ODP(s) de formule (III) choisi(s) parmi l'hématoxyline, l'hématéine, la braziline et la braziléine.



Hématéine

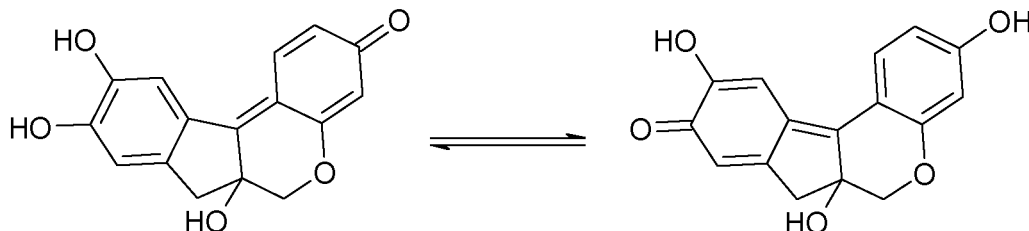


Braziléine

Hématoxyline (Natural Black 1 -
CAS 517-28-2)Braziline (Natural Red 24 -
CAS 474-07-7)

La braziléine est une forme conjuguée d'un composé chromanique de formule (A2). On retrouve dans le schéma ci-dessous les structures tautomères (IIIa) et (IIIb) illustrées ci-dessus.

5



Braziléine

Parmi les ODPs de type hématoxyline/hématéine et braziline / braziléine, on peut citer à titre d'exemple l'hématoxyline (Natural Black 1 selon la dénomination INCI) et la braziline (Natural Red 24 selon la dénomination INCI), colorants de la famille des indochromanes, qui sont accessibles dans le commerce. Ces derniers peuvent exister sous une forme oxydée et être obtenus par voie de synthèse ou par voie d'extraction de plantes ou végétaux connus pour être riches en ces colorants.

Les ODPs de formule (III) peuvent être utilisés sous forme d'extraits. On peut utiliser les extraits végétaux suivants (genre et espèces) : Haematoxylon campechianum, Haematoxylon brasiletto, Caesalpinia echinata, Caesalpinia sappan, Caesalpinia spinosa, et Caesalpinia Brasiliensis.

Les extraits sont obtenus par extraction de diverses parties de plantes, telles que par exemple la racine, le bois, l'écorce ou la feuille.

20

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le ou les ODPs sont de formule (I) naturels et sont issus des bois de campêche, bois de pernambouc, bois de sappan et bois de brésil.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les ODPs sont de formule (IV),
5 de préférence, ceux pour lesquels R_{11} et R_{13} représentent un radical alkyle, de préférence méthyle.

De préférence, R_{12} , R_{16} , R_{19} et R_{20} désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, de préférence méthyle.

De préférence, R_{14} et R_{17} désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome
10 d'hydrogène ou un radical alcoxy, de préférence méthoxy.

De préférence, R_{18} et R_{15} désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydroxy ou un radical alcoxy, de préférence méthoxy.

Une première famille particulièrement préférée d'ODPs convenant à la présente invention est celle des colorants répondant à la formule (II) ci-dessus pour lesquels R_{12} ,
15 R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{19} et R_{20} représentent chacun un atome d'hydrogène. R_{11} et R_{13} représentent chacun un radical méthyle et R_{14} représente un radical méthoxy.

Parmi les ODPs préférés de cette première famille, figurent ceux, pour lesquels R_{18} représente un radical méthoxy (santaline B) ou hydroxy (santaline A).

Une deuxième famille particulièrement préférée d'ODPs convenant à la présente
20 invention est celle des colorants répondant à la formule (IV) ci-dessus pour lesquels :

- R_{11} et R_{13} représentent chacun un radical méthyle,
- R_{17} représente le radical méthoxy.

Un colorant préféré de cette deuxième famille est celui pour lequel, en outre, R_{19} représente un radical méthyle, R_{20} , R_{12} , R_{14} , R_{18} et R_{16} représentent chacun un atome
25 d'hydrogène, et R_{15} représente le radical hydroxy (santarubine A).

Un second colorant préféré de cette deuxième famille est celui pour lequel R_{18} , R_{20} , R_{12} , R_{14} et R_{16} représentent un atome d'hydrogène, R_{15} représente un radical méthoxy et R_{19} représente un radical méthyle (Santarubine B).

Un troisième famille d'ODPs préféré de cette deuxième famille est celui pour lequel,
30 R_{20} , R_{12} , R_{14} , R_{15} , R_{16} et R_{19} représentent l'hydrogène et R_{18} représente le radical hydroxy (santarubine C).

Le ou les ODPs préférées de cette deuxième famille est celui pour lequel R_{15} représente un radical méthoxy, et R_{18} et R_{14} représentent un atome d'hydrogène et R_{20} , R_{12} , R_{16} et R_{19} représentent un radical méthyle (tétra-O-méthylcantarubine).

Le ou les ODPs de formule (IV) peuvent être utilisés sous forme d'extraits. On peut
35 utiliser les extraits végétaux de bois rouges, regroupant généralement les espèces de bois rouges asiatiques et d'Afrique de l'Ouest du genre *Pterocarpus* et du genre *Baphia*. Ces bois sont par exemple le *Pterocarpus santalinus*, le *Pterocarpus osun*, le *Pterocarpus soyauxii*, le *Pterocarpus erinaceus*, le *Pterocarpus indicus* ou encore le
40 *Baphia nitida*. Ces bois peuvent encore être appelés le padauk, le sandalwood (Bois de

Santal), le narrawood, le camwood ou encore le barwood.

Ainsi, des extraits utilisables, contenant des ODPs de formule (II) dans la présente invention peuvent par exemple être obtenus à partir de Bois de Santal rouge (Pterocarpus santalinus), par extraction basique aqueuse, comme le produit vendu sous la dénomination commerciale Santal Concentré SL 709C par la société COPIAA ou encore au moyen d'une extraction par solvant de la poudre de Santal comme le produit vendu sous la dénomination commerciale Santal Poudre SL PP par la même société COPIAA. On peut également citer l'extrait hydroalcoolique de Bois de Santal rouge en poudre de la société ALBAN MULLER.

Des extraits convenant également à la présente invention peuvent être obtenus à partir de bois comme le Camwood (Baphia nitida) ou encore le Barwood (Pterocarpus soyauxii, Pterocarpus erinaceus) : ce dernier est ainsi fractionné puis broyé : une extraction alcoolique classique ou par percolation est ensuite effectuée sur ce broyat afin de recueillir un extrait pulvérulent particulièrement adapté à la mise en œuvre de la présente invention.

Les sels d'ODPs de formule (III) et (IV) de l'invention peuvent être des sels d'acides ou de bases cosmétiquement acceptables.

Les acides peuvent être minéraux ou organiques. De préférence, l'acide est l'acide chlorhydrique conduisant aux chlorures.

Les bases peuvent être minérales ou organiques. Particulièrement les bases sont des hydroxydes alcalins, tels que la soude conduisant à des sels de sodium.

De préférence, le ou les ODPs de formule (III) et (IV) compris dans la composition selon l'invention sont issus d'extraits de plantes. On peut également utiliser des mélanges d'extraits végétaux.

Les extraits naturels d'ODPs selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres ou de liquides. De préférence, les extraits se présentent sous forme de poudre.

Particulièrement les ODPs de l'invention sont compris parmi la catéchine, la quercétine, la braziline, l'hématéine, l'hématoxyline, les acides chlorogénique, caféiques, galliques, Catechol, Acide gallique, L DOPA, Pelargonidine, cyanidine, (-)-Epicatéchine, (-)-Epigallocatechine, (-)-Epigallocatechine 3-gallate (EGCG), (+)-Catéchine, Isoquercétine, Pomiférine, esculetine, 6,7-Dihydroxy-3-(3-hydroxy-2,4-dimethoxyphenyl)coumarin. Santalin AC, mangiférine, butéine, Maritimétine, Sulfurétine, Robteine, betanidine, Pericampylinone A., Théaflavine, Proanthocyanidine A2, Proanthocyanidine B2, Proanthocyanidine C1, Procyanidines DP 4-8, Acide tannique, Purpurogalline, 5,6-Dihydroxy-2-méthyl-1,4-naphthoquinone, Alizarine, Wedelolactone, Variegatic acid, Gomphidic acid, Xerocomic acid, Carnosol, et les extraits naturels les contenant.

De préférence, les ODPs de l'invention sont chroméniques ou chromaniques et sont choisis parmi l'hématéine, l'hématoxyline, la brasiléine, la brasiline, la santaline A.

Par « *carboxylate* » on entend sel d'acide carboxylique.

Lorsque les précurseurs de coloration présentent des formes D et L, les deux formes peuvent être utilisées dans les compositions selon l'invention, ainsi que les racémiques.

Selon un mode de réalisation les ODPs naturels sont issus d'extraits d'animaux, de bactéries, de champignons, d'algues, de plantes et de fruits utilisés dans leur totalité ou partiellement. En particulier de concernant les plantes les extraits sont issus de fruits dont les agrumes, de légumes, d'arbres, d'arbustes. On peut aussi utiliser des mélanges de ces extraits, riches en ODPs tels que définis précédemment.

De préférence, le ou les ODPs naturels de l'invention sont issus d'extraits de plantes ou de parties de plantes.

10 Au sens de l'invention, on assimilera ces extraits en tant que composés a).

Les extraits sont obtenus par extraction de diverses parties de plantes telles que par exemple la racine, le bois, l'écorce, la feuille, la fleur, le fruit, le pépin, la gousse, la pelure.

Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de feuilles de thé, de rose.

15 Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin (en particulier de pépins de raisin), ou les extraits de fèves et/ou cabosses de cacaoyer.

Parmi les extraits de légumes, on peut citer les extraits de pomme de terre, de pelures d'oignon.

20 Parmi les extraits de bois d'arbres, on peut citer les extraits d'écorce de pin, les extraits de bois de campêche.

On peut également utiliser des mélanges d'extraits végétaux.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivés d'orthodiphénols sont des extraits naturels, riches en ODPs.

25 Selon un mode de réalisation préféré, le ou les colorant(s) de l'invention sont uniquement des extraits naturels.

30 Préférentiellement, le ou les colorant(s) selon l'invention est(sont) choisi(s) parmi la catéchine, la quercétine, l'hématéine, l'hématoxyline, la brasiline, la brasiléine, l'acide gallique, acide tannique et les extraits naturels les contenant choisis parmi le marc de raisin, l'écorce de pin, le thé vert, l'oignon, la fève de cacao, le bois de campêche, le bois rouge et la noix de galle.

Plus préférentiellement, le ou les ODP(s) de l'invention est(sont) sont choisi(s) parmi :

- l'hématéine, la brasiléine, l'acide gallique, l'acide tannique, lorsque le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent oxydant chimique ;

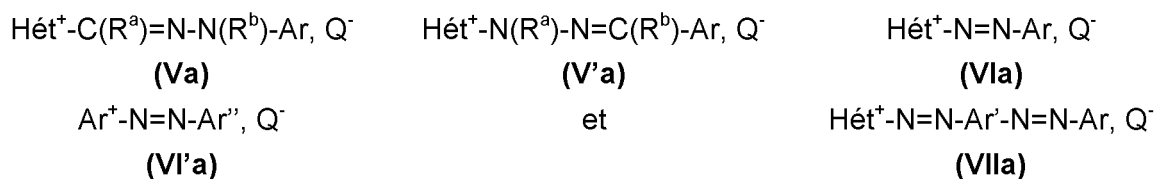
ou alors

35 - l'hématoxyline la brasiline, l'acide gallique, l'acide tannique, lorsque le procédé de coloration met en œuvre un agent oxydant chimique

Les extraits naturels selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres ou de liquides. De préférence, les extraits de l'invention se présentent sous forme des poudres.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les colorants sont choisis parmi les colorants directs anioniques ou colorants communément appelés colorants directs « acides » ou « *acid dyes* » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO_2R ou SO_3R avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium. Les colorants anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les colorants sont choisis parmi les colorants directs cationiques ou colorants communément appelés colorants directs « basique » ou « *basic dyes* » pour leur affinité avec les substances acides. Les colorants cationiques sont préférentiellement choisis parmi les colorants hydrazono, (poly)azoïque, polyméthine tel que styryle et les (poly)arylméthane. Plus préférentiellement le ou les colorants cationiques de l'invention sont choisis parmi les colorants hydrazono de formule (Va) et (V'a), les azoïques (VIa) et (VI'a) et les diazoïques (VIIa) suivantes :



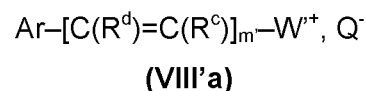
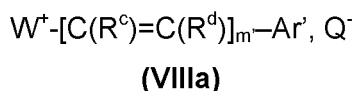
formules (Va), (V'a), (VIa), (VI'a) et (VIIa) avec :

- **Hét⁺** représentant un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par un ou plusieurs groupements $(\text{C}_1-\text{C}_8)\text{alkyle}$ tels que méthyle ;
- **Ar⁺** représentant un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri $(\text{C}_1-\text{C}_8)\text{alkyl}$ -ammonium tel que triméthylammonium ;
- **Ar** représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) $(\text{C}_1-\text{C}_8)\text{alkyle}$ éventuellement substitué, ii) $(\text{C}_1-\text{C}_8)\text{alcoxy}$ éventuellement substitué, iii) (di) $(\text{C}_1-\text{C}_8)(\text{alkyl})\text{amino}$ éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl $(\text{C}_1-\text{C}_8)\text{alkylamino}$, v) *N*-(C_1-C_8)alkyl-*N*-aryl $(\text{C}_1-\text{C}_8)\text{alkylamino}$ éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;
- **Ar'** est un groupement divalent (hétéro)arylène éventuellement substitué tel que phénylène particulièrement para-phénylène, ou naphthalène, éventuellement

substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, ou (C₁-C₈)alcoxy ;

- **Ar''** est un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- **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** et/ou **R^a** avec **R^b** 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 ;
- **Q⁻** représente un contre ion anionique tel que défini précédemment.

Selon une variante préférée de l'invention, les colorants cationiques sont choisis parmi les colorants polyméthines de formule **(VIIIa)** et **(VIII'a)** suivantes :

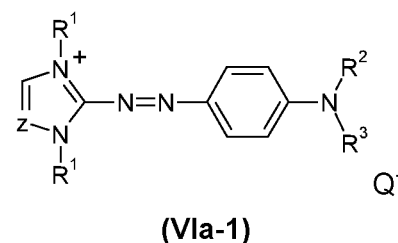
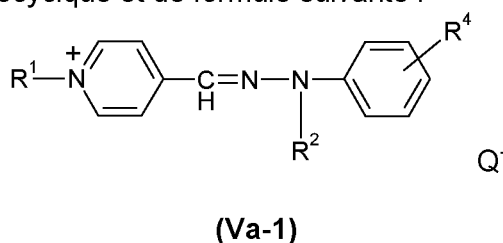


formules **(VIIIa)** ou **(VIII'a)** avec :

- **W⁺** représentant un groupement hétérocyclique ou hétéroaryle cationique, particulièrement comprenant un ammonium quaternaire éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupement hydroxyles ;
- **W'⁺** représentant un hétérocyclique ou hétéroaryle tel que défini pour **W⁺** ;
- **Ar** représentant un groupement (hétéro)aryle tel que phényle ou naphthyle, éventuellement substitués préférentiellement par i) un ou plusieurs atomes d'halogène, tel que le chlore, fluor ; ii) un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, de préférence en C₁-C₄ tel que méthyle; iii) un ou plusieurs groupements hydroxyle ; iv) un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alcoxy tel que méthoxy ; v) un ou plusieurs groupements hydroxy(C₁-C₈)alkyle tel que hydroxyéthyle, vi) un ou plusieurs groupements amino ou (di)(C₁-C₈)alkylamino, de préférence avec la partie alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle tels que (di)hydroxyéthylamino, vii) par un ou plusieurs groupements acylamino ; viii) un ou plusieurs groupements hétérocycloalkyle tels que pypérazinyle, pypéridinyle ou hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons tels que pyrrolidinyle, pyridinyle et imidazolinyle ;
- **Ar'** est un radical (hétéro)aryle tel que défini pour **Ar** ;
- **m'** représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4, particulièrement m vaut 1 ou 2 ; plus préférentiellement 1 ;

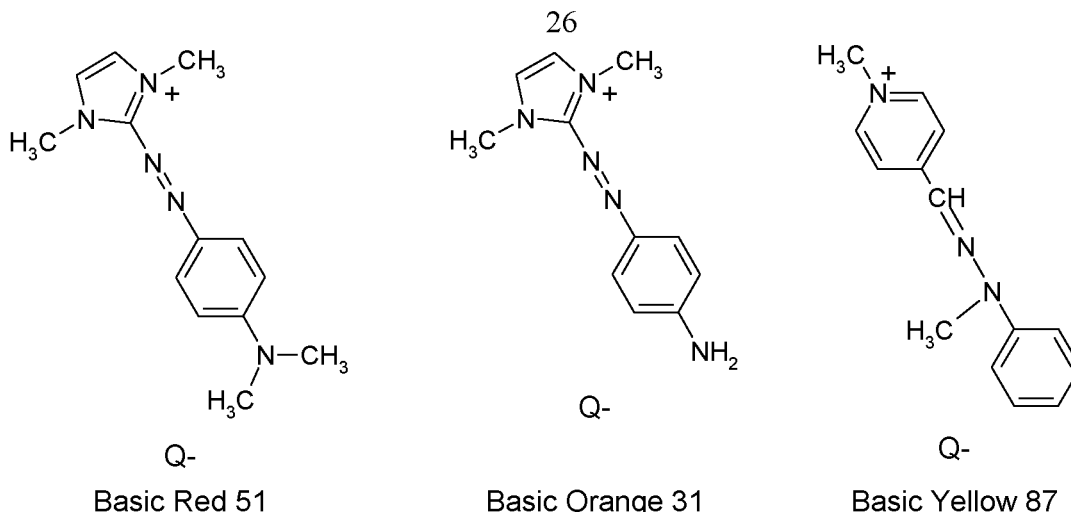
- R^c , R^d , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C_1-C_8) alkyle éventuellement substitué, préférentiellement en C_1-C_4 , ou alors R^c contigu à W^+ ou W'^+ et/ou R^d contigu à Ar ou Ar' et/ou R^c et R^d contigu forment avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle, particulièrement R^c est contigu à W^+ ou W'^+ et forme un (hétéro)cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
- Q^- tel que défini précédemment, de préférence représente un halogénure ou un mésylate.

On peut plus particulièrement citer les colorants à charge cationiques endocyclique azoïques et hydrazono de formule **(Va)**, **(V'a)**, **(Via)** et **(VI'a)** tels que définis précédemment. Plus particulièrement ceux de formule **(Va)**, **(V'a)** et **(Via)** issus des colorants décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954. Préférentiellement les colorants cationiques comprennent un charge cationique endocyclique et de formule suivante :



formules **(Va-1)** et **(Via-1)** avec :

- R^1 représentant un groupement (C_1-C_4) alkyle tel que méthyle ;
 - R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C_1-C_4) alkyle tel que méthyle ; et
 - R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C_1-C_8) alkyle éventuellement substitué, (C_1-C_8) alcoxy éventuellement substitué, (di) (C_1-C_8) (alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R^4 est un atome d'hydrogène,
 - Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
 - Q^- tel que défini précédemment, de préférence représente un halogénure ou un mésylate.
- Particulièrement les colorants de l'invention sont choisis parmi ceux de formule **(IIIa-1)** et **(IVa-1)** est choisie parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés :



Avec Q^- tel que défini précédemment, de préférence représente un halogénure ou un mésylate.

5 Selon l'invention, le ou les colorant(s) synthétique(s), naturel(s), et/ou le ou les extrait(s) naturel(s) utilisé(s) comme ingrédient a) dans une ou plusieurs composition(s) cosmétique(s) utile(s) dans le procédé selon l'invention représente(nt) de préférence, de 0,001% à 20% en poids du poids total de la ou des compositions les contenant ..

10 En ce qui concerne les colorants purs, notamment les ODPs purs, la teneur dans la ou les compositions les contenant est comprise de préférence entre 0,001 et 5 % en poids de chacune de des compositions les contenant.

En ce qui concerne les extraits, la teneur dans la ou les compositions contenant les extraits tels quels est comprise de préférence entre 0,1 et 20 % en poids de chacune de ces compositions, et mieux entre 0.5 et 10% en poids des compositions les contenant

15 b) le ou les sel(s) de titane :

Le ou les sels de titane de l'invention peuvent être un ou des sel(s) organique(s) ou inorganique(s) de titane.

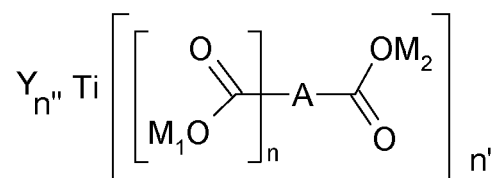
20 Par « *sel organique de titane* », on entend au sens de la présente invention les sels proprement dits issus de l'action d'au moins un acide organique sur le Ti.

25 Par « *acide organique* » on entend un acide i.e. un composé capable de libérer un cation ou proton H^+ , ou H_3O^+ en milieux aqueux, qui comporte au moins une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{20} , éventuellement insaturée, linéaire ou ramifiée, un groupe (hétéro)cycloalkyle, ou (hétéro)aryle et au moins une fonction chimique acide étant en particulier choisie parmi carboxy $COOH$, sulfurique SO_3H , SO_2H , et phosphorique PO_3H_2 , PO_4H_2 . Particulièrement le ou les acide(s) organique(s) est(sont) pour former le(s) sel(s) de titane organique de l'invention est(sont) choisi(s) parmi les acides carboxylique(s) de formule (I) telle que définie précédemment et de préférence est ou sont un alpha

hydroxy-acide tels que les acides lactiques, glycoliques, tartriques ou citriques.

Préférentiellement le sel organique de titane issu de l'action d'un ou plusieurs acide(s) organique(s) tel(s) que défini(s) précédemment, de préférence acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment, est un complexe éventuellement chargé (en particulier négativement) qui est complexé par un ou plusieurs groupe(s) carboxylate(s) d'acide(s) carboxylique(s).

Préférentiellement le ou les sel(s) organique(s) de titane de l'invention est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule (I-A) suivante :



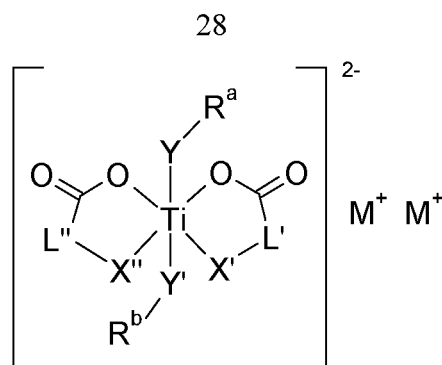
(I-A)

10 Formule (I-A) dans laquelle :

- A est identique à celui de la formule (I)
- n, n' et n'' identiques ou différents valent 1,2,3 ou 4 avec n'+n'' valant 6 ;
- M₁ et M₂, identiques ou différents, représentent un contre ion cationique en particulier choisi parmi les cations métalliques alcalin tels que Na, ou K, alcalino-terreux tel que Ca ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium ou un atome d'hydrogène ;
- TiY_{n''} désignant Ti(OH)_{n''}, ou Ti(O)_{n''/2}, ou Ti(OH)_{m1}(O)_{m2} avec m₁+m₂ = n''.

20 Préférentiellement le radical A du composé (I-A) tel que défini précédemment représente un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, et n représentant un entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2, particulièrement le ou les acides carboxyliques utilisés pour former le ou les sels organiques de titane de l'invention sont choisis parmi les α-hydroxyacides ; préférentiellement l'acide est choisi parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, et l'acide glycolique, mieux parmi l'acide lactique et glycolique.

25 Préférentiellement le ou les sel(s) organique(s) de titane de l'invention est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule (I-B) suivante :

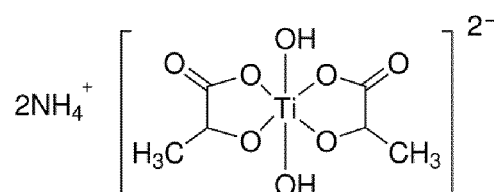


(I-B)

Formule (I-B) dans laquelle :

- L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupe divalent (hétéro)arylène, (C₁-C₆)alkylène, (C₂-C₆)alkénylène, lesdits groupes alkylène et arylène étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi halogéno, (C₁-C₄)alkyle, hydroxy, thiol, et (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, carboxy, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que oxygène ; de préférence L' et L'' sont identiques et représentent un groupe méthylène ou éthylène éventuellement substitué par un groupe (C₁-C₄)alkyle ;
- X' et X'', identiques ou différents, représentent un hétéroatome tel que oxygène, soufre ou amino R^c-N avec R^c représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence X' et X'' sont identiques et représentent un atome d'oxygène ;
- Y et Y', identiques ou différents, sont tels que définis pour X' et X'', de préférence Y et Y' sont identiques et représentent un atome d'oxygène ;
- R^a et R^b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, (C₂-C₆)alkényle, ou (hétéro)aryle ; particulièrement R^a et R^b, identiques représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence hydrogène ;
- M⁺, identique ou différent, représente un contre ion cationique tel que cation métallique alcalin (Na, K), alcalino-terreux (Ca) ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium.

De préférence, le ou les sel(s) organique(s) de Titane du procédé de coloration est les sel de dihydroxybis(lactato)titaniumIV tel que ceux de formule suivante :



- Le procédé de coloration peut mettre en œuvre un ou plusieurs acides organiques b1) de formule (I) tels que définis précédemment.

Selon une variante avantageuse, le procédé de coloration met également en œuvre

b1) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment. Plus préférentiellement le ou les acides carboxyliques b1) sont différents des acides carboxyliques complexés aux sels de Ti.

Par exemple si l'acide carboxylique complexé au sel de titane b) est l'acide lactique ou son sel carboxylate (lactate), le deuxième acide b1) différent de l'acide lactique ou lactate, et peut être par exemple l'acide glycolique.

Par « *sel inorganique de titane* », on entend au sens de la présente invention les sels proprement dits issus de l'action d'un acide inorganique sur le Ti.

Par « *acide inorganique* » on entend un acide qui ne comporte pas d'atomes de carbone hormis l'acide carbonique.

Les sels inorganiques de Titane sont de préférence choisis parmi les halogénures de titane, les sulfates de titane et les phosphates de titane. De préférence les sels de titane sont des sels inorganiques de Ti(II), Ti(III) ou Ti(IV), plus particulièrement Ti(III) ou Ti(IV).

De préférence, le ou les sels de Titane est(sont) des sels organiques de titane, et mieux des sels organiques de Ti(IV). Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le sel organique de Ti est constitué d'un atome de Ti(IV) et de 2 à 3 équivalents molaires d'au moins un acide carboxylique de formule (I).

Le ou les sel(s) de Titane (b) est(sont) présent(s) dans la ou les composition(s) cosmétique(s) utilisé(s) dans le procédé selon l'invention dans une teneur allant de 0,001% à 20% en poids par rapport au poids total de la ou des compositions les contenant.

Particulièrement, le ou les sels organiques de titane ainsi que les sels inorganiques de titane selon l'invention sont solubles dans l'eau dans une proportion d'au moins 0,0001 g/L, mieux d'au moins 1 g/l.

c) le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s)

Conformément à la présente invention, le procédé de coloration met en œuvre c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique i.e. un polymère(s) polysaccharidique(s) non cellulosique(s), qui de préférence est(sont) un(des) épaississant(s). Le ou les polysaccharides non cellulosiques selon l'invention peuvent être d'origine naturelle ou synthétique, ils peuvent être modifiés chimiquement ou non, associatifs ou non.

Le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) de l'invention est(sont) notamment choisi(s) parmi les glucanes, les amidons modifiés ou non (tels que ceux issus, par exemple, de céréales comme le blé, le maïs ou le riz, de légumes comme le pois blond, de tubercules comme les pommes de terre ou le manioc), l'amylose, l'amylopectine, le glycogène les dextranes, les mannanes, les xylanes, les arabanes, les galactanes, les

galacturonanes, la chitine, les chitosanes, les glucuronoxylanes, les arabinoxylanes, les xyloglucanes, les glucomannanes, les acides pectiques et les pectines, les arabinogalactanes, les carraghénines, les agars, les gommes arabiques, les gommes Tragacanthé, les gommes Ghatti, les gommes Karaya, les gommes de caroube, les galactomannanes telles que les gommes de guar et leurs dérivés non ioniques (hydroxypropyl guar), et leurs mélanges.

D'une manière générale, les composés de ce type, utilisables dans la présente invention, sont choisis parmi ceux qui sont notamment décrits dans "Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, 1982, volume 3, pp. 896-900, et volume 15, pp 439-458", dans "Polymers in Nature, par E. A. MacGREGOR et C. T. GREENWOOD, Editions John Wiley & Sons, Chapter 6, pp 240-328, 1980" et dans l'Industrial Gums - Polysaccharides and their Derivatives, Edité par Roy L. WHISTLER, Second Edition, Edition Academic Press Inc."

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention e ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) est(sont) choisi(s) parmi les homopolysaccharides, , constitués d'un même monosaccharide, comme par exemple les fructanes, glucanes, galactanes ou mannanes.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) est(sont) choisi(s) parmi les hétéropolysaccharides, , constitués de monosaccharides différents. Plus particulièrement le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) peuvent être choisi(s) parmi les bio hétéropolysaccharides.

Au sens de la présente invention, on entend par « bio hétéropolysaccharides », des substances synthétisées par fermentation de sucres par des micro-organismes. Les biohétéropolysaccharides ont en particulier souvent des unités choisies parmi les unités mannoses, glucoses et acide glucuroniques ou galacturoniques dans leur chaîne, ces unités étant éventuellement acylées.

On peut notamment citer les gommes de xanthane produites par la bactérie xanthomonas campestris et les mutants et variants de celle-ci.

On peut aussi citer les gommes de scléroglycane produites par Sclerotium rolfsii, les gommes de gellane produites par Pseudomonas elodea ou Sphingomonias, les gommes de pullulane produites par Aureobacidium pullulens, les gommes de Curdlar produites par les alcaligènes de type Faecalis myxogènes, les gommes de dextrane produits par de nombreux organismes dont Leuconostoc mesenteroides et Leuconostoc dextrantum , les gommes de grifolane produites par Grifola frondosa, les gommes de lentinane produites par Lentinus edodes, les gommes de Schizophyllane produites par Schizophyllum commune, les gommes de spirulinane produites par Spirulina sybsyla et les gommes de krestine produites par Coriaria versicolor.

Le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) de l'invention peu(ven)t être modifié(s) chimiquement ou non.

5

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) est(sont) modifié(s). On peut citer notamment les gommes de guar non-ioniques modifiées par des groupements (poly)hydroxyalkyle en C₁-C₆.

10 Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Ces gommes de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent, par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

15 Le taux de (poly)hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2.

De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations
20 commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la société RHODIA CHIMIE ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

Parmi les polysaccharides non cellulosiques on peut aussi citer les polysaccharides non cellulosique associatifs bien connus de l'homme de l'art et notamment de nature non
25 ionique, anionique, cationique ou amphotère.

Il est rappelé que les « *polysaccharides associatifs* » sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules. Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe. Par « *groupement hydrophobe* », on
30 entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé
35 monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) de l'invention est(sont) choisi(s) parmi les polymères associatif(s)
40 anionique(s) ou neutre(s) tel(s) que ceux suivants :

- **(a)** qui comportent au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux-ci.

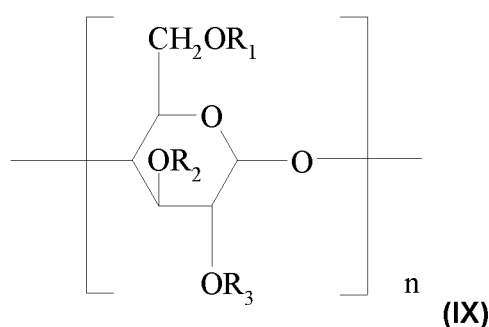
- **(b)** qui comportent i) au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et ii) au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C_{10} - C_{30}) d'acide carboxylique insaturé. Des esters d'alkyles (C_{10} - C_{30}) d'acides carboxyliques insaturés utiles à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle. Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

- **(c)** qui comportent au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe.

- **(d)** qui comportent au moins un groupe hydroxy(C_1 - C_6)alkyl guar tels que les dérivés de guar associatifs comme les hydroxypropylguars modifiés par une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (modifié par une chaîne alkyle en C_{22}) vendu par la société LAMBERTI ; le produit MIRACARE XC 95-3 (modifié par une chaîne alkyle en C_{14}) et le produit RE 205-146 (modifié par une chaîne alkyle en C_{20}) vendus par RHODIA CHIMIE ;

e) qui comportent des alkyles ou polyalkylesters de dextrine ou d'inuline.

Il peut s'agir notamment d'un mono-ou poly-ester de dextrine et d'au moins un acide gras et notamment répondant à la formule **(IX)** suivante :



Formule **(IX)** dans laquelle :

- **n** est un entier allant de 3 à 200, notamment allant de 20 à 150, et en particulier allant de 25 à 50,
- **R₁**, **R₂** et **R₃**, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupement acyle ($R-C(O)-$) dans lequel le radical **R** est un groupement

hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, possédant de 7 à 29, en particulier de 7 à 21, notamment de 11 à 19, plus particulièrement de 13 à 17, voire 15, atomes de carbone, sous réserve qu'au moins un desdits radicaux R₁, R₂ ou R₃ est différent de l'hydrogène.

5 En particulier, R₁, R₂ et R₃ peuvent représenter l'hydrogène ou un groupement acyle (R-C(O)-) dans lequel R est un radical hydrocarboné tel que défini précédemment, sous réserve qu'au moins deux desdits radicaux R₁, R₂ ou R₃ sont identiques et différents de l'hydrogène.

10 L'ensemble des radicaux R₁, R₂ et R₃ peut figurer un groupement acyle (R-C(O)) identique ou différent, et notamment identique.

En particulier, n précédemment exposé varie avantageusement de 25 à 50, notamment est égal à 38 dans la formule générale de l'ester de saccharide utilisable dans la présente invention.

15 Notamment lorsque les radicaux R₁, R₂ et/ou R₃, identiques ou différents figurent un groupement acyle (R-C(O)), ceux-ci peuvent être choisis parmi les radicaux caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachique, béhénique, isobutyrique, isovalérique, éthyl-2 butyrique, éthylméthylacétique, isoheptanoïque, éthyl-2 hexanoïque, isononanoïque, isodécanoïque, isotridécanoïque, isomyristique, isopalmitique, isostéarique, isoaracique, isohexanoïque, décénoïque, dodécénoïque, tétradécénoïque, 20 myristoléïque, hexadécénoïque, palmitoléïque, oléique, élaidique, asclépinique, gondoléïque, eicosénoïque, sorbique, linoléïque, linoléinique, punique, stéaridonique, arachidonique, stéarolique, et leurs mélanges.

De préférence, on utilise à titre d'ester de dextrine et d'acide(s) gras au moins un palmitate de dextrine. Celui-ci peut être utilisé seul ou en mélange avec d'autres esters.

25 Avantageusement, l'ester de dextrine et d'acide gras a un degré de substitution inférieur ou égal à 2,5 sur la base d'une unité glucose, notamment variant de 1,5 à 2,5, de préférence de 2 à 2,5. Le poids moléculaire moyen en poids de l'ester de dextrine peut être en particulier de 10 000 à 150 000, notamment de 12 000 à 100 000 et voire de 15 000 à 80 000.

30 Des esters de dextrine, en particulier des palmitates de dextrine, sont disponibles commercialement sous la dénomination RHEOPEARL TL ou RHEOPEARL KL de la société Chiba Flour.

35 De préférence, le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) de l'invention ne sont pas modifiés chimiquement. Plus préférentiellement on utilise les gommages de xanthane et de scléroglycane. Encore plus préférentiellement, on utilise les gommages de scléroglycane.

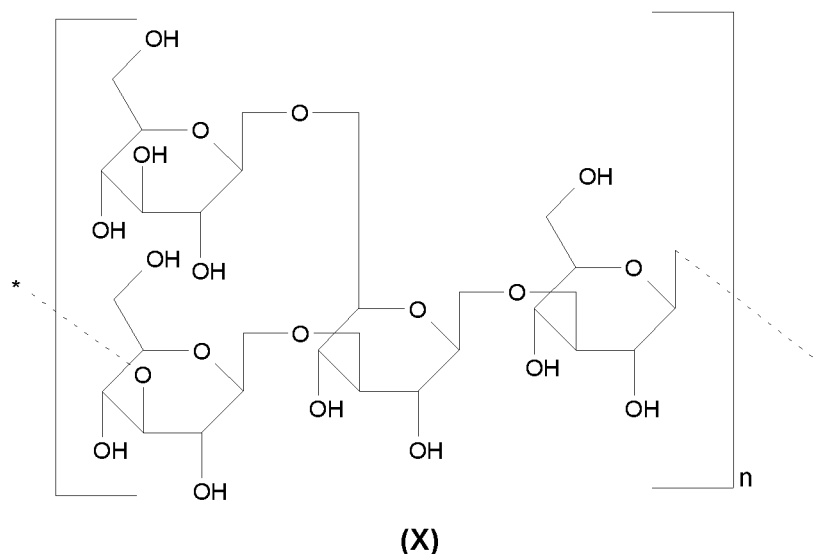
40 Les gommages de scléroglycane sont des polymères hydrosolubles naturels non ioniques qui sont produits par de nombreux champignons filamenteux, tels que par exemple *Sclerotium rolfsii*. Au sens de l'invention, on entend par « *scléroglycane* » un

colloïde hydrophile se présentant sous la forme d'un polymère de D-glucopyranose, en général d'origine microbienne, en particulier d'origine fongique, qui est connu pour stabiliser et épaissir des systèmes aqueux en accroissant leur viscosité.

5 A l'échelle industrielle, on obtient des scléroglycanes par culture aérobie immergée de souches de microorganismes choisies, en particulier de souches de champignons choisies. Notamment le scléroglycane peut être obtenu de manière connue, par un procédé de fermentation aérobie d'un champignon du genre *Sclerotium*.

10 Les scléroglycanes sont constitués d'un enchaînement d'unités de β -1,3-glucose avec un enchaînement de base de trois unités de β -1,3-glucose comprenant une chaîne latérale de β -1,6-glucose.

Les scléroglycanes sont des composés de formule (X) suivante :



15 Formule (X) dans laquelle n est un entier allant de 500 à 1600. L'entier " n " matérialise le degré de polymérisation dudit scléroglycane.

Dans certains modes de réalisation, le scléroglycane a un poids moléculaire moyen variant de 1×10^6 à 12×10^6 , ce qui inclut de 2×10^6 à 10×10^6 .

20 Préférentiellement, le poids moléculaire d'un scléroglycane est déterminé selon l'indice de Taudinger ("Staudinger Index") η en utilisant l'équation (A) de Mark-Houwink suivante : $MW = [\eta / 4 \times 45 \times 10^{-7}]^{1/1.49}$. Les scléroglycanes selon l'invention englobent les produits commercialisés sous la dénomination Actigum CS™ par la Société Sanofi Bio Industries, tel que le produit commercialisé sous la référence Actigum CS 11™. Les scléroglycanes selon l'invention englobent les produits commercialisés sous la dénomination Amigel™ par la Société Alban Muller International. Sont également
25 englobés d'autres scléroglycanes tels que celui traité au glyoxal décrit dans la demande de brevet français n° FR2633940.

De préférence le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) de l'invention est(sont) d'origine naturelle, non modifié(s) chimiquement, et non associatif(s).

De préférence, le poids moléculaire (PM) du ou des polysaccharides non cellulosiques de l'invention est compris entre 100 000 et 50 000 000. Encore plus préférentiellement, le poids moléculaire est compris entre 250 000 et 800 000.

5

Le ou les polysaccharides non cellulosiques de l'invention représentent généralement de 0,01 à 30 %, de préférence de 0,1 à 20 %, mieux de 0,1 à 10 % en poids du poids total de la composition les contenant utilisée selon l'invention.

10

d) le ou les agent(s) oxydant(s) chimique(s)

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le procédé de coloration met également en œuvre un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s). Par agent oxydant chimique on entend un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air. Plus particulièrement le procédé de coloration met en œuvre i) du peroxyde d'hydrogène ii) le peroxyde d'urée ; iii) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène tels que le polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ en particulier se présentant sous forme de poudres et les autres complexes polymériques décrits dans US 5,008,093 ; US 3,376,110 ; US 5,183,901 ; iv) les oxydases en présence d'un substrat adéquat (par exemple le glucose dans le cas de glucose oxydase ou l'acide urique avec l'uricase) ; v) les peroxydes de métaux générant dans l'eau du peroxyde d'hydrogène comme le peroxyde de calcium, peroxyde de magnésium; vi) les perborates ; et/ou vii) les percarborates.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition contient un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) choisi(s) parmi i) le peroxyde d'urée, ii) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ ; iii) les oxydases ; iv) les perborates et v) le percarborates.

Particulièrement, le procédé de coloration met en œuvre du peroxyde d'hydrogène.

Par ailleurs, la ou les compositions comprenant le peroxyde d'hydrogène ou système générateur de peroxyde d'hydrogène peut ou peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des fibres kératiniques tels que définis ci-après.

Selon un mode particulier de l'invention, le ou les agents oxydants chimiques utilisés représentent de préférence, de 0,001% à 12% en poids d'agents oxydant chimique (de peroxyde d'hydrogène) par rapport au poids total de la composition ou des compositions le ou les contenant et encore plus préférentiellement de 0,2% à 2,7% en poids.

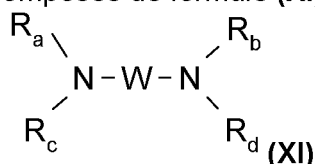
e) le ou les agent(s) alcalinisant(s)

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le procédé de coloration met en œuvre un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) e). Il s'agit de base(s) permettant

40

d'augmenter le pH de la ou des compositions dans lequel il se trouve. L'agent alcalinisant est une base de Bronsted, de Lowry ou de Lewis. Il peut être minéral ou organique.

- Particulièrement le dit agent est choisi parmi i) les (bi)carbonates, ii) l'ammoniaque, iii) les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés iv) les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, v) les hydroxydes minéraux ou organiques, vi) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, vii) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'histidine, et viii) les composés de formule (XI) suivante :



- Formule (XI) dans laquelle W est un radical divalent (C₁-C₈)alkylène éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxy ou au moins un radical (C₁-C₄)alkyle et/ou éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome tel que oxygène, soufre ou par un groupe -N(R_e)-; R_a, R_b, R_c, R_d et R_e, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical (C₁-C₄)alkyle ou hydroxy(C₁-C₄)alkyle préférentiellement W représente un radical propylène. Les hydroxydes minéraux ou organiques, sont de préférences choisis parmi a) les hydroxydes d'un métal alcalin, b) les hydroxydes d'un métal alcalino-terreux, comme les hydroxydes de sodium ou de potassium, c) les hydroxydes d'un métal de transition, tels que les hydroxydes des métaux des groupes III, IV, V et VI, d) les hydroxydes des lanthanides ou des actinides, les hydroxydes d'ammoniums quaternaires et l'hydroxyde de guanidinium.

L'hydroxyde peut être formé in situ comme par exemple l'hydroxyde de guanidine par réaction d'hydroxyde de calcium et de carbonate de guanidine.

Par (bi)carbonates i) est sous-entendu :

- a) les carbonates de métal alcalins (Mét²⁺, CO₃²⁻), de métal alcalino-terreux (Mét'²⁺, CO₃²⁻) d'ammonium ((R''₄N⁺)₂, CO₃²⁻) ou de phosphonium ((R''₄P⁺)₂, CO₃²⁻) avec Mét' représentant un métal alcalino-terreux et Mét' représentant un métal alcalin, et R'', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué tel que hydroxyéthyle), et
- b) les bicarbonates, également appelés hydrogénocarbonates, de formules suivantes :
 - R'⁺, HCO₃⁻ avec R' représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un groupement ammonium R''₄N⁺- ou phosphonium R''₄P⁺- où R'', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué tel qu'hydroxyéthyle et lorsque R' représente un atome d'hydrogène l'hydrogénocarbonate est alors appelé dihydrogénocarbonate (CO₂, H₂O) ; et
 - Mét'²⁺ (HCO₃⁻)₂ avec Mét' représentant un métal alcalino-terreux.

Plus particulièrement, l'agent alcalinisant est choisi parmi les (bi)carbonates de métal alcalin ou alcalino-terreux et les acides aminés tel que l'arginine ; préférentiellement les (bi)carbonates de métal alcalin et les acides aminés.

On peut citer les carbonates ou hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et leurs
5 mélanges, et en particulier l'hydrogénocarbonate de Na. Ces hydrogénocarbonates peuvent provenir d'une eau naturelle, par exemple eau de source du bassin de Vichy, de La Roche Posay, eau de Badoit (cf. brevet par exemple le document FR 2 814 943). Particulièrement on peut citer le carbonate de sodium [497-19-8] = Na_2CO_3 , l'hydrogénocarbonate de sodium ou bicarbonate de soude [144-55-8] = NaHCO_3 , et le
10 dihydrogénocarbonate de sodium = $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux le ou les agent(s) alcalinisant(s) e) est (sont) choisi(s) parmi les acides aminés tels que l'arginine et les (bi)carbonates particulièrement alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélanges. Ils se trouvent préférentiellement ensemble lors du procédé de coloration.

15 Le ou les agent(s) alcalinisant(s) tels que définis précédemment représentent de préférence de 0,001% à 10 % en poids du poids de la ou des compositions les contenant. Plus particulièrement de 0,005 % à 8 % en poids de la composition.

L'eau :

20

Selon un mode réalisation de l'invention, de l'eau est de préférence incluse dans le procédé de l'invention. Elle peut provenir de l'humidification des fibres kératiniques et/ou de la ou des compositions comprenant les composés a) à e) tels que définis précédemment ou d'une ou plusieurs autres compositions.

25 De préférence, l'eau provient au moins d'une composition comprenant au moins un composé choisi parmi a) à e) tels que définis précédemment.

Les compositions:

30 Les compositions selon l'invention comprennent généralement de l'eau ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques ou un mélange de solvants organiques.

Par solvant organique, on entend une substance organique capable de dissoudre ou disperser une autre substance sans la modifier chimiquement.

35 Les solvants organiques :

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le
40 monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol, ainsi que

les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol. De préférence la composition tinctoriale i.e. comprenant le ou les colorants en particulier les ODPs de l'invention comprend au moins un solvant organique tel que défini précédemment et particulièrement un solvant organique de choisi parmi les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique.

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

Les adjuvants :

La ou les compositions du procédé de coloration conforme à l'invention peut ou 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 ou leurs mélanges différents des polysaccharides non celluloses c) tels que définis précédemment, des agents épaississants minéraux ou organiques différents des polysaccharides non celluloses c) tels que définis 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.

Le procédé de coloration de l'invention peut également mettre en œuvre en plus des composés a), b), c) et éventuellement d) au moins un autre acide carboxylique particulier de formule (I) tel que défini précédemment. Plus particulièrement, le ou les acides carboxyliques de formule (I) sont tels que A représente un groupe monovalent (C_1-C_6)alkyle ou polyvalent (C_1-C_6)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, et n représente un entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2.

Plus particulièrement le ou les acides carboxyliques de l'invention sont choisis parmi les acides de formule (I) présentant une solubilité dans l'eau supérieure ou égale à 1% en poids à 25 °C et à pression atmosphérique.

De préférence les acides de formule (I) comprennent au moins un groupe hydroxy dans leur structure. Encore plus préférentiellement l'acide est choisi parmi les α -hydroxyacides. Les acides préférés de l'invention sont choisis parmi l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide citrique.

Les sels des acides de formule (I) peuvent être des sels de bases organiques ou minérales telles que la soude, l'ammoniaque, ou la potasse ou les sels d'amines organiques comme les alcanolamines. Les acides de formule (I) ou leurs sels sont présents dans la ou les compositions les contenant dans une teneur allant de 0,1 à 20% en poids.

Lesdits adjuvants sont choisis de préférence parmi des agents tensioactifs tels que des tensioactifs anioniques, non ioniques ou leurs mélanges et des agents épaississants minéraux ou organiques.

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.

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.

La ou les composition(s) cosmétique(s) de l'invention peuvent se présenter sous des formes galéniques diverses, telles qu'une poudre, une lotion, 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.

pH de la ou des composition(s) :

Conformément à la présente invention, le pH d'au moins une des compositions cosmétiques comprenant l'un au moins des ingrédients a), b), c), d) est acide, i.e. inférieur à 7,0, de préférence inférieur à 5,0, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et 4, plus particulièrement compris entre 0,5 et 3,5, de préférence entre 1 et 3.

Selon un mode de réalisation, le pH de la ou des compositions cosmétiques contenant un ou plusieurs agents alcalins de préférence choisis parmi les (bi)carbonates est alcalin, soit supérieur à 7, de préférence compris entre 8 et 12 et, plus particulièrement, compris inclusivement entre 8 et 10,5.

Lorsque le procédé selon l'invention met en œuvre un ou des ODPs, la composition contenant le ou les ODPs a) présente de préférence un pH acide inférieur à 7, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et 4, plus particulièrement compris entre 0,5 et 3,5, de préférence entre 1 et 3.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition contenant le ou les sels de titane b) et ne contenant pas de (bi)carbonates présentent un pH inférieur à 7,

et de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et 4.

Le pH de ces compositions peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents alcalinisants tels que définis précédemment dans e) ou à partir d'agents acidifiants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques. Parmi les agents acidifiants des compositions utilisées dans l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Par « *acide carboxylique* » on entend un composé comprenant au moins un groupe acide carboxylique $-C(O)-OH$, de préférence de formule (I) tel que défini précédemment, de préférence comprenant entre 1 et 4 groupes acides carboxyliques tels que 1 ou 2 ; ou choisi parmi : i) $(C_1-C_{10})alkyl-[C(O)-OH]_n$ et ii) $hét-[C(O)-OH]_n$, avec n un entier compris inclusivement entre 1 et 4, de préférence entre 1 et 2, hét représentant un groupe hétérocyclique tel que pyrrolidone, le groupe alkyle ou hét pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes, notamment choisis parmi OH, et (di)(C_1-C_6)(alkyl)amino.

20 Procédé de coloration en une ou plusieurs étapes

Le procédé de coloration des fibres kératiniques, consiste à traiter, en une ou plusieurs étapes, par une ou plusieurs compositions cosmétiques contenant, pris ensemble ou séparément dans la ou lesdites compositions, les ingrédients suivants :

- 25 a) un ou plusieurs colorant(s) tel(s) que défini(s) précédemment, de préférence ODP(s) tel(s) que défini(s) précédemment ;
- b) un ou plusieurs sel(s) de titane ; éventuellement b1) un ou plusieurs 'acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment ;
- c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s) tel(s) que défini(s) précédemment ;
- 30 d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) notamment choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène ;

de préférence la composition ou au moins une des compositions mise en œuvre dans le procédé de coloration est à pH acide, i.e. inférieur à 7, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et 4, plus particulièrement compris entre 0,5 et 3,5, de préférence entre 1 et 3.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de coloration est réalisé en au moins deux étapes qui comprend une première étape dans laquelle les

fibres kératiniques sont traitées avec une composition cosmétique comprenant a) un ou plusieurs colorant(s), de préférence un ou plusieurs ODP(s) tel(s) que défini(s) précédemment, b) un ou plusieurs sel(s) de titane et éventuellement b1) un ou plusieurs acide carboxylique(s) tel(s) que défini(s) précédemment et c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s) tel(s) que défini(s) précédemment ; suivi d'une deuxième étape dans laquelle est appliquée une composition cosmétique alcaline i.e. dont le pH est supérieur à 7, et de préférence compris entre 8 et 12, particulièrement compris entre 8 et 10,5, qui comprend e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) et éventuellement d) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s).

Préférentiellement la composition cosmétique appliquée sur les fibres kératiniques lors de la deuxième étape comprend en outre d) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) notamment choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence du peroxyde d'hydrogène.

Le temps de pause après application de la composition comprenant le ou les colorant(s) notamment ODP(s) tel(s) que défini(s) précédemment est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 10 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 15 et 45 minutes.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de coloration des fibres kératiniques est réalisé en deux étapes par l'application sur les fibres kératiniques d'une composition colorante comprenant les ingrédients a), b), b1) et c), tels que définis précédemment, puis, dans une deuxième étape, une composition comprenant l'ingrédient e) et éventuellement l'ingrédient d) tels que définis précédemment est appliquée sur lesdites fibres kératiniques, étant entendu qu'au moins une des deux compositions est aqueuse. De préférence, la composition comprenant le ou les colorant(s) notamment ODP(s) a) est aqueuse. Encore plus préférentiellement, les deux compositions mises en œuvre dans ce mode de réalisation sont aqueuses.

Pour ce procédé de coloration, le temps de pause après application pour la première étape est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 10 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 15 et 45 minutes. Le temps d'application de la composition comprenant l'ingrédient e) au cours de la deuxième étape est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 3 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 5 et 30 minutes.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de coloration des fibres kératiniques se fait en deux ou trois étapes.

Selon ce mode de réalisation, le procédé de coloration des fibres kératiniques est réalisé en plusieurs étapes par application sur les fibres kératiniques dans un premier temps d'une composition cosmétiques comprenant :

a) un ou plusieurs colorants, en particulier un ou plusieurs dérivé(s) ODP(s), notamment choisi(s) parmi :

- l'hématéine, la brasiléine, l'acide gallique, l'acide tannique, lorsque le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent oxydant chimique d) ;
 - ou alors
 - l'hématoxyline la brasiline, lorsque le procédé de coloration met en œuvre un agent oxydant chimique d) ;
- 5 b) un ou plusieurs sel(s) de titane tel(s) que défini(s) précédemment et
- b1) éventuellement un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment avec A représentant un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes
- 10 hydroxy, et n représentant un entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2, plus particulièrement le ou les acides carboxyliques de l'invention sont choisis parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide glycolique, et l'acide tartrique ;
- puis dans une deuxième étape l'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant :
- 15 c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s) tel(s) que défini(s) précédemment et particulièrement non modifiés tels que ceux choisi(s) parmi les glucanes, les amidons, l'amylose, l'amylopectine, le glycogène, les dextranes, les mannanes, les xylanes, les arabanes, les galactanes, les galacturonanes, la chitine, les chitosanes, les glucuronoxylanes, les arabinoxylanes, les xyloglucanes, les
- 20 glucomannanes, les acides pectiques et les pectines, les arabinogalactanes, les carraghénines, les agars, les gommes arabiques, les gommes Tragacanth, les gommes Ghatti, les gommes Karaya, les gommes de caroube, les galactomannanes telles que les gommes de guar et leurs dérivés non ioniques (hydroxypropyl guar), et leurs mélanges ; préférentiellement les gommes de xanthane et de
- 25 sclérogucanes plus préférentiellement de les gommes de sclérogucanes;
- d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène ;
- e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) choisi(s) parmi les acides aminés tels que
- 30 l'arginine et les (bi)carbonates particulièrement alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélanges;
- étant entendu que :
- la composition comprenant le ou les acides carboxyliques est à pH acide, i.e. inférieur à 7, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 1 et
 - 35 3 ; et
 - la composition comprenant le ou les agents alcalinisants est à pH alcalin de préférence compris entre 8 et 12 et, plus particulièrement, compris entre 8 et 10.
- Particulièrement le procédé de coloration de l'invention est réalisé en au moins deux étapes, dans la première étape les ingrédients a), b) et c) sont appliqués ensembles sur
- 40 les fibres kératiniques en particulier les cheveux, puis dans la deuxième étape les

ingrédients d) et e) sont appliqués ensembles sur lesdites fibres.

Selon un mode de réalisation le procédé de coloration selon l'invention est réalisé en plusieurs étapes par application sur les fibres kératiniques dans un premier temps d'une composition cosmétiques comprenant :

- 5 a) un ou plusieurs dérivé(s) d'ODP(s), tel(s) que défini(s) précédemment notamment choisi(s) parmi :
 - l'hématéine, la brasiléine, l'acide gallique, l'acide tannique, lorsque le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent oxydant chimique d) ;
 - ou alors
 - 10 - l'hématoxyline la brasiline, lorsque le procédé de coloration met en œuvre un agent oxydant chimique d) ;
 - b) un ou plusieurs sel(s) organique(s) de titane tel(s) que défini(s) précédemment ;
avantageusement, l'ingrédient b) est choisi parmi les sels ou complexes de Ti(IV) ;
 - b1) éventuellement un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que
15 défini(s) précédemment ; et
 - c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s) tel(s) que défini(s) précédemment ;
- puis dans une deuxième étape l'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant :
- 20 d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène tel que défini précédemment ;
 - e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) choisi(s) parmi les acides aminés et les (bi)carbonates particulièrement alcalins ou alcalino-terreux seuls ou en mélange ;
 - 25 étant entendu que :
 - la composition comprenant le ou les acides carboxyliques est à pH acide, i.e. inférieur à 7, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 1 et 3 ; et
 - la composition comprenant le ou les agents alcalinisants est à pH alcalin de préférence
 - 30 compris entre 8 et 12 et, plus particulièrement, compris entre 8 et 10.

Quelques soit le mode d'application, la température d'application est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 220 °C et plus particulièrement entre 15 et 45°C. Ainsi, on peut, avantageusement, après application de la composition
35 selon l'invention, soumettre la chevelure à un traitement thermique par chauffage à une température comprise entre 30 et 60°C. 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.

On peut utiliser, à la fois comme moyen de chauffage et de lissage de la chevelure,
40 un fer chauffant à une température comprise entre 60 et 220°C et de préférence entre

120 et 200°C.

Quelque soit le mode d'application, on peut réaliser un rinçage ou un essuyage mécanique et/ou un séchage des fibres kératiniques entre chaque étape, notamment avant de réaliser la dernière étape comprenant l'application d'une composition contenant l'ingrédient e).

Les étapes d'essuyage mécanique et de séchage intermédiaire sont également appelées « non rincé maîtrisé » pour se différencier du « rinçage classique à grande eau » et du « non rincé ». Par « essuyage mécanique » des fibres on entend le frottement d'un objet absorbant sur les fibres et le retrait physique par l'objet absorbant du surplus d'ingrédient(s) n'ayant pas pénétré dans les fibres. L'objet absorbant peut être une pièce de tissu comme une serviette particulièrement éponge, un torchon, du papier absorbant tel que de l'essuie-tout.

Selon un procédé particulièrement avantageux de l'invention, l'essuyage mécanique est effectué sans séchage total de la fibre, laissant la fibre humide.

Par séchage on entend l'action d'évaporer des solvants organiques et/ou de l'eau se trouvant dans une ou plusieurs compositions utilisées dans le procédé de l'invention, comprenant ou non un ou plusieurs ingrédients a) à e) tels que définis précédemment. Le séchage peut se faire par source thermique (convection, conduction ou rayonnement) en envoyant par exemple un courant gazeux chaud tel que l'air nécessaire à l'évaporation du ou des solvants. A titre de source thermique on peut citer un sèche-cheveux, de casques à cheveux, d'un fer à lisser les cheveux, d'un dispensateur de rayons infrarouges et d'autres appareils chauffants classiques.

Un mode particulier de l'invention concerne un procédé de coloration qui est réalisé à température ambiante (25 °C).

Dans tous les modes particuliers et variantes des procédés précédemment décrits les compositions évoquées sont des compositions prêtes à l'emploi qui peuvent résulter du mélange extemporané de deux ou plus de deux compositions et notamment de compositions présentes dans des kits de teintures.

dispositif ou « kit » de teinture

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou « kit » de teinture. De façon avantageuse, ce kit comporte de 2 à 5 compartiments contenant de 2 à 5 compositions dans lesquels sont répartis les ingrédients a) à e) tels que définis précédemment pouvant être aqueuses ou pulvérulentes, avec particulièrement au moins une desdites compositions étant aqueuse.

Selon une première variante, le kit comporte 5 compartiments, les 4 premiers compartiments comprenant respectivement les ingrédients en poudres a), b), c) et e) tels que définis précédemment et dans le 5^{ème} compartiment contenant une composition oxydante aqueuse telle que de l'eau comprenant d) tel que défini précédemment.

Dans cet autre mode de réalisation, au moins une des quatre compositions est aqueuse et le ou les dérivé(s) orthodiphénol(s) peuvent être sous forme de poudre.

5 Dans une autre variante de kit, ce dernier comprend deux compartiments, dans lequel la première composition contenue dans le premier compartiment comprend a), b) et c) le 2^{ème} compartiment comprend d) sous forme de poudre ou en milieu aqueux de préférence la deuxième composition est aqueuse.

10 Dans une autre variante de kit, ce dernier comprend trois compartiments, dans lequel la première composition contenue dans le premier compartiment comprend a) et b) et le 2^{ème} compartiment comprend d) sous forme de poudre ou en milieu aqueux de préférence la deuxième composition est aqueuse et le 3^{ème} compartiment comprend c).

Selon une variante, le dispositif selon l'invention, comprend, en outre, une composition supplémentaire comprenant un ou plusieurs agents traitants.

15 Les compositions du dispositif selon l'invention sont conditionnées dans des compartiments distincts, accompagnés, éventuellement, de moyens d'application appropriés, identiques ou différents, tels que les pinceaux, les brosses ou les éponges.

Le dispositif mentionné ci-dessus peut également être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, par exemple tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR 2586913.

20 L'invention a également pour objet l'utilisation de ladite composition cosmétique tinctoriale pour la coloration des fibres kératiniques.

L'invention a également pour objet une composition cosmétique pour la coloration des fibres kératiniques contenant les composés a), b), b1), c), d) et e) tels que définis précédemment.

25 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 blancs non colorées et des mèches de cheveux colorées.

30 L'exemple suivant sert à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

Exemples de coloration**Exemple 1 :**

- 5 On prépare les compositions suivantes à partir des ingrédients suivants dans les proportions suivantes indiquées en gramme pour 100 grammes de composition :

Composition colorante :

Composition 1	quantité
Extrait de campêche à 76% en hématoxyline : a)	4 g
Dihydroxybis(ammonium lactato) titanium(IV) à 50% en poids : b)	10,3 g
Gomme de sclérogucane (sclerotium gum) commercialisée par Alban Muller sous la dénomination commerciale AMIGEL GRANULE : c)	1 g
Ethanol	10 g
Alcool benzylique	5 g
Acide Glycolique	15 g
Eau	qsp 100 g
Agent de pH (acide sulfurique)	qsp pH=2 ± 0.3

Composition révélatrice :

Composition B	quantité
Eau oxygénée (à 50%) : d)	1,7 g
bicarbonate de sodium : e)	5 g
L-arginine : e)	7 g
Hydroxypropyl starch phosphate commercialisé sous la dénomination STRUCTURE ZEA par AKZO NOBEL	5g
Eau	qsp 100 g
Agent de pH (soude)	pH 10.2 ± 0.3

10

LLa composition colorante 1 puis la composition B sont appliquées avec un pinceau sur des cheveux :

- caucasiens à 90% de cheveux blancs naturels et permanentés,
- chinois à 100% de cheveux blancs naturels

15

On observe alors un temps de pose de 45 minutes à 40°C pour la composition 1 et de 15 minutes à 40°C pour la composition B. Un rinçage est réalisé avant l'application de la composition B.

A l'issue de ces temps de pose, les mèches sont lavées avec le shampooing Elsève multi-vitamines, rincées, puis séchées au casque.

Résultats de colorations

On constate qu'obtient des mèches noires sont très intensément colorées ce qui est corroboré avec les mesures colorimétriques ci-dessous. En outre il apparaît que la coloration est visuellement homogène et tenace vis-à-vis des shampoings successifs.

La couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE $L^* a^* b^*$, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotometer CM3600D. Dans ce système $L^* a^* b^*$, les trois paramètres désignent respectivement l'intensité de la couleur (L^*), a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune.

Montée de la couleur :

La variation de coloration entre les mèches de cheveux caucasiens à 90% blancs naturels, ou de cheveux chinois à 100% blancs avant et après traitement ou coloration sont définis par (ΔE^*) selon l'équation suivante :

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

Dans cette équation, L^* , a^* et b^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux après coloration et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux vierges non colorés. Plus la valeur de ΔE^* est grande, meilleure est la montée de la couleur.

Les résultats L , a , b de montée de la couleur sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

Types de cheveux et traitement	couleur	L^*	a^*	b^*	ΔE^* montée
<i>Référence cheveu non teint</i>					
Naturels caucasien 90% blancs	-	68,92	1,64	20,44	-
Naturels chinois 100% blancs	-	79,33	2,65	28,19	-
<i>Composition 1 puis B</i>					
Naturels caucasien 90% blancs	Noir	20,47	0,63	1,04	52,20
Naturels chinois 100% blancs	Noir	22,74	0,9	0,91	62,85

Exemple 2 :

On prépare selon le même protocole que dans l'exemple 1 les compositions colorantes 3 et 4 suivantes :

Compositions	3	4
Extrait de campêche à 76% en hématoxyline a)	4 g	4 g
Dihydroxybis(ammonium lactato) titanium(IV) à 50% en poids b)	10,3 g	10,3 g
PECTIN LOW METHOXYL CITRUS STANDARDIZED. commercialisé sous la dénomination UNIPECTINE OF 600	1 g	-

C par CARGILL c)		
Gomme de xanthane (XANTHAN GUM) commercialisé sous la dénomination RHODICARE XC par Solvay c)	-	1 g
Ethanol	15 g	15 g
Alcool benzylique	5 g	5 g
Acide Glycolique	15 g	15 g
Eau	qsp 100 g	qsp 100 g
Agent de pH	Qsp pH=2	

Après que les fibres kératiniques aient été traitées avec les compositions 3 et 4 les mèches obtenues sont d'un noir très puissant, et intense.

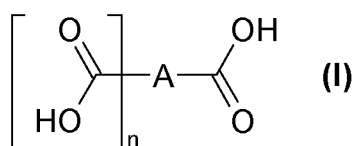
REVENDEICATIONS

1. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées, en une ou plusieurs étapes, par une ou plusieurs compositions cosmétiques contenant, pris ensemble ou séparément dans la ou lesdites compositions, les ingrédients suivants :

a) un ou plusieurs colorant(s) choisi(s) parmi les colorants d'oxydation et les colorants directs synthétiques et les colorants d'origine naturelle,;

b) un ou plusieurs sel(s) de Ti ;

éventuellement b1) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) suivante, ;



formule (I) ainsi que ses sels, dans laquelle :

- A représente un groupe monovalent lorsque n vaut 0 ou polyvalent lorsque n est supérieur ou égale à 1, hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, saturé ou insaturé, cyclique ou non cyclique, aromatique ou non aromatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy; de préférence A représente un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ;

- n représente un entier compris inclusivement entre 0 et 10, de préférence n est compris entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2 ;

c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s) ;

de préférence au moins une des compositions mise en œuvre dans le procédé de coloration est à pH acide, i.e. inférieur à 7,0, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et 4, plus particulièrement compris entre 0,5 et 3,5, de préférence entre 1 et 3.

2. Procédé de coloration selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les colorant(s) a) sont choisis parmi les colorants directs, de préférence parmi les colorants directs d'origine naturelle, mieux parmi les orthodiphénols (ODPs)

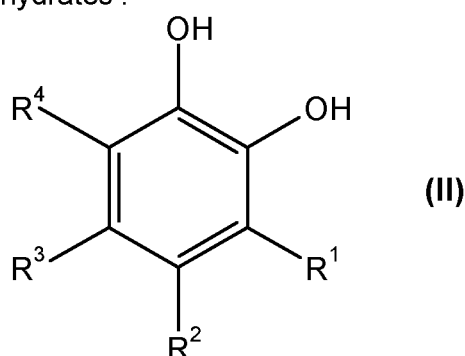
3. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ingrédient a) est un ODP à cycle aromatique, ce cycle aromatique

étant choisi parmi le benzène, le naphthalène, le tétrahydronaphtalène, l'indane, l'indène, l'anthracène, le phénanthrène, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydro-benzofuranne, le chromane, l'isochromane, le chromène, l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine, ledit cycle aromatiques comportant

5 au moins deux groupes hydroxy portés par deux atomes adjacents contigus du cycle aromatique.

4. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ingrédient a) est un ODP de formule (II) suivante ou l'un de ses

10 oligomères, tautomères, isomères optiques, isomères géométriques, ainsi que ses sels ou ses solvates tels que les hydrates :



formule (II) dans laquelle :

• R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent : i) un atome d'hydrogène, ii)

15 d'halogène, ou un groupe choisi parmi iii) hydroxy, iv) carboxy, v) carboxylate de (C_1-C_{20}) alkyle ou (C_1-C_{20}) alcoxycarboxyle, vi) amino éventuellement substitué, vii) (C_1-C_{20}) alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, viii) (C_2-C_{20}) alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, ix) cycloalkyle éventuellement substitué, x) (C_1-C_{20}) alcoxy, xi) (C_1-C_{20}) alcoxy (C_1-C_{20}) alkyle, xii) (C_1-C_{20}) alcoxyaryle, xiii) aryle pouvant

20 être éventuellement substitué, xiv) aryle, xv) aryle substitué, xvi) hétérocyclique, saturé ou non, porteur ou non d'une charge cationique ou anionique, éventuellement substitué et/ou éventuellement condensé avec un cycle aromatique de préférence benzénique, ledit cycle aromatique étant éventuellement substitué particulièrement par un ou plusieurs groupes hydroxy ou glycosyloxy, xvii) un radical contenant un ou

25 plusieurs atomes de silicium ;

ou deux des substituants portés par deux atomes de carbone adjacents $R^1 - R^2$, $R^2 - R^3$ ou $R^3 - R^4$ forment conjointement avec les atomes de carbone les portant un cycle saturé ou insaturé, aromatique ou non, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou

30 insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; particulièrement, R^1 à R^4 forment conjointement de un à quatre cycles ; plus particulièrement, R^2 et R^3 forment un radical pyrrolyle ou pyrrolidinyle condensé au cycle benzénique portant les deux

hydroxy.

5. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les dérivé(s) ODP(s) a) sont choisis parmi :

- 5 - les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épichatéchine,
 - les flavonols comme la quercétine,
 - les anthocyanidines comme la cyanidine, la delphinidine, la pétunidine,
 - les anthocyanines ou les anthocyanes comme la myrtilline,
 - les orthohydroxybenzoates, par exemple les sels d'acide gallique,
 - 10 - les flavones comme la lutéoline,
 - les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement oxylés (par exemple glucosylés),
 - la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
 - la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
 - 15 - la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
 - les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique,
 - les orthopolyhydroxycoumarines,
 - les orthopolyhydroxyisocoumarines,
 - les orthopolyhydroxycoumarones,
 - 20 - les orthopolyhydroxyisocoumarones,
 - les orthopolyhydroxychalcones,
 - les orthopolyhydroxychromones,
 - les quinones,
 - les hydroxyxanthonés,
 - 25 - le 1,2 dihydroxybenzène et ses dérivés,
 - le 1,2,4 trihydroxybenzène et ses dérivés,
 - le 1,2,3 trihydroxybenzène et ses dérivés,
 - le 2,4,5 trihydroxytoluène et ses dérivés,
 - les proanthocyanidines et notamment les proanthocyanidines A1, A2, B1, B2, B3 et
 - 30 C1,
 - les chromaniques, et les chroméniques,
 - les proanthocyanines,
 - l'acide tannique,
 - l'acide ellagique,
 - 35 - et les mélanges des composés précédents ;
- de préférence le ou les dérivé(s) orthodiphénol(s) sont choisis parmi l'hématéine, la brasiléine, l'acide gallique, l'acide tannique, l'hématoxyline la brasiline et leurs mélanges.

6. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications 3 à 5,

caractérisé en ce que le ou les dérivé(s) ODP(s) naturel(s) a) est(sont) choisi(s) parmi les extraits d'animaux, de bactéries, de champignons, d'algues, de plantes et de fruits.

5 7. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les acide(s) b1) est(sont) de formule (I) avec A représentant un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, et n représentant un entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2, particulièrement le ou les acides carboxyliques de l'invention sont choisis parmi les α -hydroxyacides ; préférentiellement 10 l'acide est choisi parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, et l'acide glycolique.

8. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les acide(s) b1) de formule (I) ou leurs sels, est(sont) présent(s) dans la 15 ou les compositions les contenant dans une teneur allant de 0,1 à 20% en poids.

9. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les sel(s) de Titane sont choisis parmi les sels organiques ou inorganiques de titane, de préférence parmi les sels organiques de titane et dans 20 le(s)quel(s) le titane est en particulier de degré d'oxydation 2, 3 ou 4 de préférence de degré d'oxydation 4.

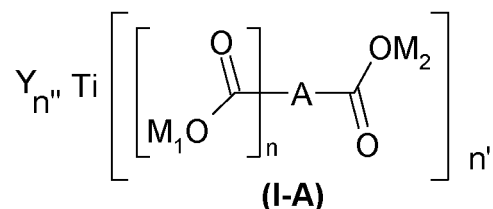
10. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le ou les sel(s) organique(s) de Titane b) est(sont) issu(s) de la réaction d'acide(s) 25 organique(s) sur du titane, dans lequel le(s) acide(s) organique(s) est(sont) choisi(s) parmi les acides organiques qui comportent :

a) au moins une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₂₀, éventuellement insaturée, linéaire ou ramifiée, un groupe (hétéro)cycloalkyle, ou (hétéro)aryle, et
b) au moins une fonction chimique acide étant en particulier choisie parmi carboxy 30 COOH, sulfurique SO₃H, SO₂H, et phosphorique PO₃H₂, PO₄H₂ ;
de préférence le ou les acide(s) organique(s) est(sont) choisi(s) parmi les acides carboxylique(s) de formule (I) tels que définis dans la revendication 1 ou 7, mieux parmi les acides citrique, lactique, tartrique, et glycolique et mieux encore les acides lactique et glycolique.

35 11. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les acide(s) b1) est(sont) de formule (I) tel(s) que défini(s) dans la revendication 1 ou 7 et ce(s) dernier(s) est(sont) différent(s) du ou des acide(s) organique(s) du sel de titane tel que défini dans la revendication 9.

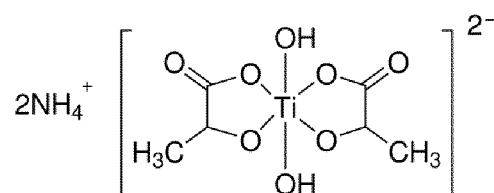
12. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédente caractérisé en ce que le ou les sel(s) organique(s) de titane b) est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule **(I-A)** suivante :

5



Formule **(I-A)** dans laquelle :

- **A** est tel que défini dans la revendication 1 ou 7 ;
 - **n, n', n''**, identiques ou différents, valent 1, 2, 3, 4 avec $n' + n'' = 6$;
 - 10 • **M₁ et M₂** identiques ou différents, représentent un contre ion cationique tel qu'un cation métallique alcalin (Na, K), alcalino-terreux (Ca) ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium ou un atome d'hydrogène ;
 - **TiY_{n''}** désignant Ti(OH)_{n''}, ou Ti(O)_{n''/2}, ou Ti(OH)_{m₁}(O)_{m₂} avec $m_1 + m_2 = n''$;
- de préférence, le ou les sel(s) organique(s) de Titane du procédé de coloration est les sel
- 15 de dihydroxybis(lactato)titaniumIV tel que ceux de formule suivante :

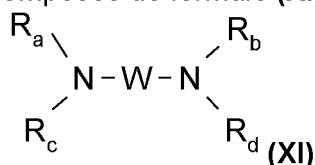


13. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- 20 caractérisé en ce que ledit procédé met en œuvre c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s) d'origine naturelle, de préférence non modifié(s) chimiquement, et non associatif(s) ; particulièrement le ou les polysaccharide(s) non cellulosique(s) est(sont) choisi(s) parmi les glucanes, les amidons (tels que ceux issus, par exemple, de
- 25 céréales comme le blé, le maïs ou le riz, de légumes comme le pois blond, de tubercules comme les pommes de terre ou le manioc), l'amylose, l'amylopectine, le glycogène les dextranes, les mannanes, les xylanes, les arabanes, les galactanes, les galacturonanes, la chitine, les chitosanes, les glucuronoxylanes, les arabinoxylanes, les xyloglucanes, les glucomannanes, les acides pectiques et les pectines, les arabinogalactanes, les carraghénines, les agars, les gommes arabiques, les gommes Tragacanthé, les gommes
- 30 Ghatti, les gommes Karaya, les gommes de caroube, les galactomannanes telles que les gommes de guar et leurs dérivés non ioniques (hydroxypropyl guar), et leurs mélanges,

préférentiellement les gommes de xanthane et de scléroglycanes plus préférentiellement de les gommes de scléroglycanes.

14. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit procédé met en œuvre d) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène en, particulier choisi parmi du peroxyde d'hydrogène ou du peroxyde d'urée, de préférence du peroxyde d'hydrogène.

15. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé de coloration met en œuvre e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) particulièrement choisi(s) parmi : i) les (bi)carbonates, ii) l'ammoniaque, iii) les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés iv) les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, v) les hydroxydes minéraux ou organiques, vi) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, vii) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'histidine, et viii) les composés de formule (XI) suivante :



Formule (XI) dans laquelle W est un radical divalent (C₁-C₈)alkylène éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxy ou au moins un radical (C₁-C₄)alkyle et/ou éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome tel que oxygène, soufre ou par un groupe -N(R_e)-; R_a, R_b, R_c, R_d et R_e, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical (C₁-C₄)alkyle ou hydroxy(C₁-C₄)alkyle préférentiellement W représente un radical propylène, de préférence le ou les agents alcalinisant sont choisis parmi les (bi)carbonates et les acides aminés, seuls ou en mélanges.

16. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les compositions cosmétiques mises en œuvre comprennent un ou plusieurs solvant(s) organique(s), notamment choisis parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, de préférence les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique.

17. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit procédé est réalisé en au moins deux étapes qui comprend une première étape dans laquelle les fibres kératiniques sont traitées avec une composition cosmétique comprenant a) un ou plusieurs colorant(s) notamment orthodiphénol(s) tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 5, b) un ou plusieurs sel(s) de titane choisis notamment parmi les sels organiques de titane tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 10 à 12 et b1) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 7, 10 ou 11 et c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 1 ou 13 ; suivi d'une deuxième étape dans laquelle est appliquée une composition cosmétique alcaline i.e. dont le pH est supérieur à 7, et de préférence compris inclusivement entre 8 et 12, particulièrement compris entre 8 et 10,5, qui comprend e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 15, préférentiellement la composition cosmétique appliquée sur les fibres kératiniques lors de la deuxième étape comprend en outre d) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 14, en particulier choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence du peroxyde d'hydrogène.
18. Procédé de coloration selon la revendication précédente réalisé en plusieurs étapes par application sur les fibres kératiniques dans un premier temps d'une composition cosmétiques comprenant :
- a) un ou plusieurs dérivé(s) d'ODP(s), tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 6, notamment choisi(s) parmi :
- l'hématéine, la brasiléine, l'acide gallique, l'acide tannique, lorsque le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent oxydant chimique d) ;
 - ou alors
 - l'hématoxyline la brasiline, lorsque le procédé de coloration met en œuvre un agent oxydant chimique d) ;
- b) un ou plusieurs sel(s) organique(s) de titane tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 10 à 12 ; avantageusement, l'ingrédient b) est choisi parmi les sels ou complexes de Ti(IV) ;
- b1) éventuellement un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 7, 10 ou 11 ; et
- c) un ou plusieurs polysaccharide(s) non cellulosique(s) tel que définis dans une quelconque des revendications 1 ou 13 ;
- puis dans une deuxième étape l'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant :
- d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) choisi(s) parmi du

- peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène tel que défini dans la revendication 14 ;
- e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) choisi(s) parmi les acides aminés et les (bi)carbonates particulièrement alcalins ou alcalino-terreux seuls ou en mélange ;
- 5 étant entendu que :
- la composition comprenant le ou les acides carboxyliques est à pH acide, i.e. inférieur à 7, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 1 et 3 ; et
 - la composition comprenant le ou les agents alcalinisants est à pH alcalin de préférence
- 10 compris entre 8 et 12 et, plus particulièrement, compris entre 8 et 10.

19. Composition cosmétique pour la coloration des fibres kératiniques contenant les composés a), b), b1), c), d) et e) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

15

20. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant de 2 à 5 compartiments contenant de 2 à 5 compositions, dans lesquels sont répartis les ingrédients a), b), b1), c), d) et e), tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, lesdites compositions étant aqueuses ou pulvérulentes, avec une au moins de ces compositions

20 étant aqueuse.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 807766
FR 1462064

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	FR 2 976 793 A1 (OREAL [FR]) 28 décembre 2012 (2012-12-28) * page 40 * * revendication 1 * * page 26, ligne 13 - ligne 15 * -----	1-20	A61K8/29 A61K8/73 A61K8/49 A61Q5/10 A61K8/90 A61K8/81
Y	WO 2011/086284 A1 (OREAL [FR]; RONDOT CHRISTOPHE [FR]) 21 juillet 2011 (2011-07-21) * revendications 1,13 * * page 28, ligne 21 - page 29, ligne 11 * * page 33, ligne 19 - ligne 20 * -----	1-20	
Y	US 2006/265818 A1 (SEILER MARTINA [DE] ET AL) 30 novembre 2006 (2006-11-30) * alinéa [0313] * -----	1-20	
E	WO 2015/086678 A1 (OREAL [FR]) 18 juin 2015 (2015-06-18) * revendication 1 * * page 16, ligne 29 * * page 17, ligne 3 * * page 20, ligne 19 * * exemple 2 * -----	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
E	WO 2015/086677 A1 (OREAL [FR]) 18 juin 2015 (2015-06-18) * revendication 1 * * page 21, ligne 33 - ligne 34 * * page 22, ligne 10 - ligne 12 * * page 16, ligne 4 - page 18, ligne 26 * * page 22, ligne 18 * -----	1-20	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 septembre 2015		Giacobbe, Simone	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1462064 FA 807766**

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 **15-09-2015**

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
FR 2976793	A1	28-12-2012	AUCUN	

WO 2011086284	A1	21-07-2011	FR 2954134 A1	24-06-2011
			WO 2011086284 A1	21-07-2011

US 2006265818	A1	30-11-2006	AU 2004292736 A1	09-06-2005
			CN 1882307 A	20-12-2006
			DE 10354812 A1	17-08-2006
			EP 1715836 A1	02-11-2006
			US 2006265818 A1	30-11-2006
			WO 2005051336 A1	09-06-2005

WO 2015086678	A1	18-06-2015	FR 3014682 A1	19-06-2015
			WO 2015086678 A1	18-06-2015

WO 2015086677	A1	18-06-2015	FR 3014681 A1	19-06-2015
			WO 2015086677 A1	18-06-2015
