

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 959 934

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

②① N° d'enregistrement national :

10 53685

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/49** (2006.01), A 61 K 8/368, 8/27, A 61 Q 5/
10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.05.10.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.11.11 Bulletin 11/46.

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 :

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

⑦② Inventeur(s) : LALLEMAN BORIS et LAGRANGE
ALAIN.

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

⑦④ Mandataire(s) : BUREAU D.A. CASALONGA &
JOSSE.

⑤④ COMPOSITION DE COLORATION CAPILLAIRE COMPRENANT DES COLORANTS CHROMANIQUES ET/OU
CHROMENIQUES.

⑤⑦ L'invention porte sur une composition de coloration
des fibres kératiniques, telles que les fibres kératiniques hu-
maines, et en particulier les cheveux, comprenant:

-un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants
chroméniques, les colorants chromaniques, et leurs mélan-
ges,

-un ou plusieurs sels de zinc,

- un ou plusieurs composés organiques liquides à la
température de 25°C et à la pression atmosphérique (760
mm Hg) présentant une valeur du paramètre δH de Hansen
à 25°C inférieur à 16 Mpa^{1/2}, et

et de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses
sels, la composition ne contenant pas d'oxydant chimique,
autre que l'oxygène de l'air,

ainsi que sur un procédé d'utilisation et son utilisation.

FR 2 959 934 - A1



B10/0041FR GD/CV/SM

OA 10 162

Société Anonyme dite : **L'OREAL**

**COMPOSITION DE COLORATION CAPILLAIRE COMPRENANT DES
COLORANTS CHROMANIQUES ET/OU CHROMENIQUES**

Invention de : **LALLEMAN Boris**
LAGRANGE Alain

**COMPOSITION DE COLORATION CAPILLAIRE
COMPRENANT DES COLORANTS
CHROMANINIQUES ET/OU CHROMENINIQUES**

5 L'invention a pour objet une composition de coloration de
fibres kératiniques comprenant un ou plusieurs colorants choisis parmi
les colorants chroméniques, les colorants chromaniniques et leurs
mélanges, un ou plusieurs sels de zinc, de l'acide benzoïque et/ou l'un
ou plusieurs de ses sels et un ou plusieurs composés particuliers.
10 L'invention porte également sur un procédé mettant en oeuvre ladite
composition et sur l'utilisation de ladite composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier
les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des
précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases
15 d'oxydation, tels que des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho
ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases
d'oxydation sont en général associées à des coupleurs. Ces bases et
ces coupleurs sont des composés incolores ou faiblement colorés qui,
associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un
20 processus de condensation oxydative à des composés colorés. Ce type
de coloration par oxydation permet d'obtenir des colorations
permanentes, mais il entraîne une dégradation des fibres kératiniques
par l'utilisation d'agents oxydants.

Par ailleurs, il est connu de teindre les fibres kératiniques, et
25 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
30 colorants sont des molécules colorées ou colorantes ayant une certaine
affinité pour les fibres kératiniques.

Les 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 résultantes 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
5 sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration.

De nos jours, les procédés de coloration des cheveux utilisant des produits naturels sont de plus en plus appréciés des utilisatrices.

Il est connu du document FR 2 549 721 d'utiliser des colorants
10 naturels pour la coloration capillaire. Toutefois, le procédé décrit reste encore à améliorer en terme d'efficacité.

De plus, il est connu d'utiliser des sels de zinc minéraux organiques en teinture capillaire comme catalyseurs de coloration d'oxydation à l'oxygène de l'air à partir de précurseurs de colorant d'oxydation spécifiques. Dans le brevet EP 335 403, les sels de zinc
15 sont utilisés pour la coloration par oxydation douce des cheveux par des tannins comme la catéchine ou l'acide tannique. Dans les brevets et demandes de brevet FR 2 814 943, EP 1 424 060 et EP 1 210 931, les sels de zinc sont utilisés dans un système catalytique comprenant
20 également des hydrogénocarbonates pour développer la couleur de précurseurs de coloration d'oxydation du type ortho-diphénols. Les documents DE 4209897 et FR 2 722 685 décrivent également des procédés de teinture d'oxydation à base de composés indoliques ou indoliniques et de sels de zinc. Toutefois, ces dérivés de zinc sont
25 systématiquement utilisés dans des milieux oxydants.

Il existe donc un réel besoin de développer des compositions de colorations capillaires conduisant à des colorations puissantes, peu sélectives, résistantes aux agents extérieurs, notamment résistant à la lumière, aux shampooings et aux intempéries, respectant la nature du
30 cheveu, à partir de compositions contenant des colorants naturels.

Ce but est atteint par la présente invention qui a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques, telles que les fibres kératiniques humaines, et en particulier les cheveux, comprenant :

-un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants

chroméniques, les colorants chromaniques, et leur mélange

-un ou plusieurs sels de zinc,

- de l'acide benzoïque et/ou l'un ou plusieurs de ses sels et

5 - un ou plusieurs composés organiques liquides à la température de 25°C et à la pression atmosphérique (760 mm Hg) présentant une valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa^{1/2},

la composition ne contenant pas d'oxydant chimique, autre que l'oxygène de l'air,

10 à l'exception des compositions suivantes :

(% en g de MA)	A
Hemateine[1]	1%
Chlorophyline[2]	0.19%
Curcumine[3]	0.58%
Sorgho	0.34%
Ethanol	15%
Alcool benzylique	4%
Acide benzoïque	0.2
Agent de pH	qsp pH=8.8
Parfum	qs
Eau	qsp 100%

(% en g de MA)	B	C
Hemateine [1]	0.3%	0.3%
Curcumine[2]	0.5%	0.5%
Chlorophyline[3]	0.15%	0.15%
Sorgho	0.02%	0.02%
Acide laccaïque	0.01%	0.01%
Ethanol	15%	16%
Alcool benzylique	5%	1%
3-phenyl-1-propanol	-	0.5%
2-phenyl-1-ethanol	-	1%
Acide benzoïque	0.5	0.5%ma
Hydroxyethyl cellulose (PM : 720.000) [4]	2%	2%
Agent de pH	qsp pH=8.8	qsp pH=8.8
Parfum	qs	qs
Eau	qsp 100%	qsp 100%

en combinaison avec une composition de phosphate de zinc à 1g% en élément zinc.

L'invention a aussi pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, telles que les fibres kératiniques humaines, et en particulier les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres de ladite composition en une ou plusieurs étapes.

L'invention porte enfin sur l'utilisation de ladite composition et d'un kit comprenant ladite composition.

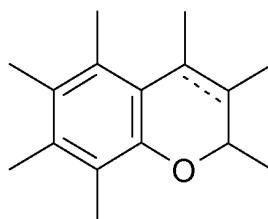
D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

La composition selon l'invention ne doit pas comprendre d'oxydant chimique, autre que l'oxygène de l'air.

Par oxydant chimique, on désigne des peroxydes d'hydrogène, d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

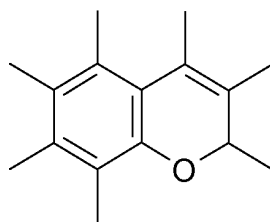
Les colorants utilisés dans la composition selon l'invention sont des colorants choisis parmi les colorants chroméniques et les colorants chromaniques.

Par colorant chroménique ou chromanique, on entend selon l'invention, des colorants qui comprennent dans leur structure au moins un bicycle de formule (A) suivante :

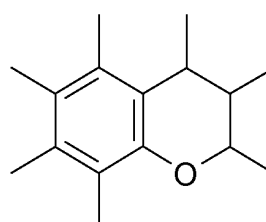


A

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 :



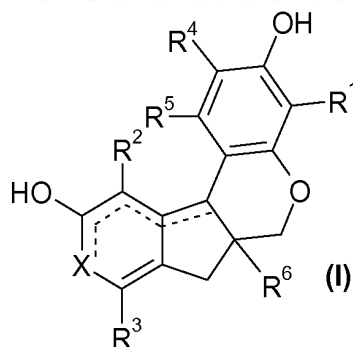
A1



A2

Plus particulièrement, les colorants de formule (A) sont choisis parmi les colorants de formules suivantes :

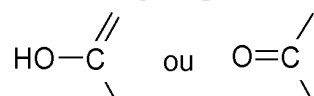
5 -formule (I), comprenant dans sa structure le bicyclic de formule A2,



dans laquelle :

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

➤ X représente un groupement :

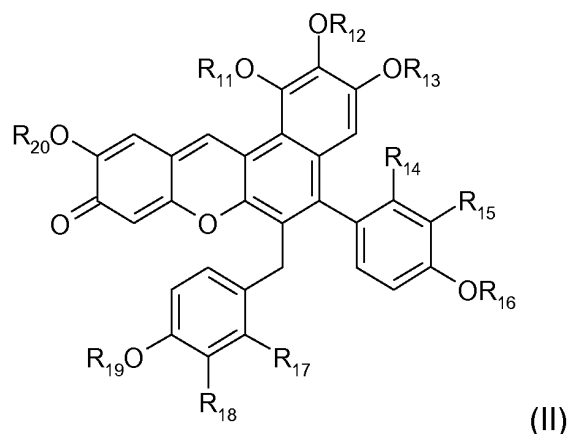


➤ R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle éventuellement substitué, alcoxy éventuellement substitué, ou un groupe acyloxy éventuellement substitué,

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 ; et

-formule (II), comprenant dans sa structure le bicyclic de formule A1 :



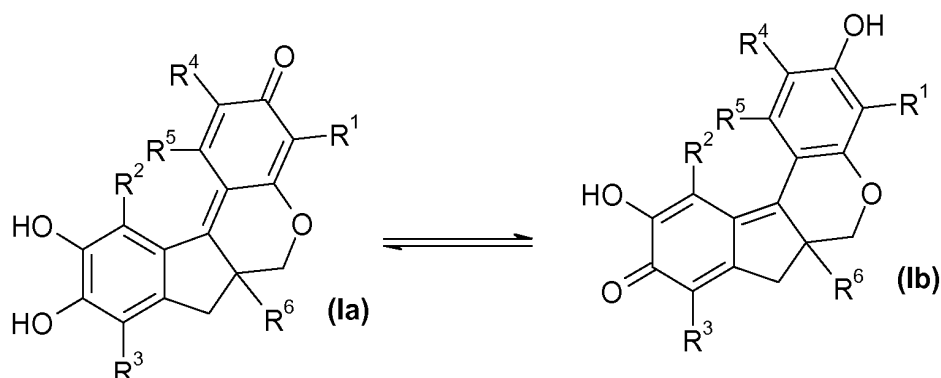
dans laquelle :

-R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₆, R₁₉ et R₂₀, identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

-R₁₄, R₁₅, R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical alcoxy en C₁-C₄,

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.

Concernant les colorants de formule (I) tels que définis précédemment, ceux-ci peuvent se trouver sous deux formes tautomères notées (Ia) et (Ib) :



Les radicaux alkyles cités dans les précédentes définitions des substituants sont des radicaux hydrocarbonés, saturés, linéaires ou ramifiés, généralement en C₁-C₂₀, particulièrement en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₆, tels que méthyle, éthyle, propyle, 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 C₁-C₁₀, tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Les radicaux alkyles ou alcoxy, lorsqu'ils sont substitués, peuvent l'être par au moins un substituant porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi :

- un atome d'halogène;
- un groupement hydroxy ;
- un radical alcoxy en C₁-C₂ ;
- un radical alcoxycarbonyle en C₁-C₁₀ ;
- un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
- un radical amino ;
- un radical hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;
- un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins :

* un groupement hydroxy,

* 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
5 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,

* un groupement ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome
10 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,

* ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement
15 substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;

- 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 ;

- 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
20 hydroxy ;

- 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
25 radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ;

- 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
30 groupement hydroxy,

- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;

- un groupement cyano ;

- un groupement nitro ;
 - un groupement carboxy ou glycosylcarbonyle ;
 - un groupement phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;
- 5 - un groupement glycosyloxy ; et
- un groupement phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

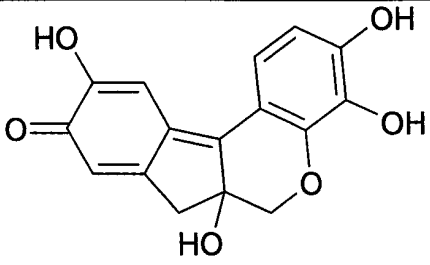
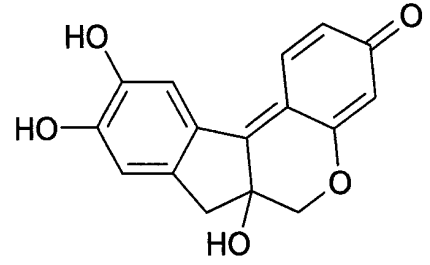
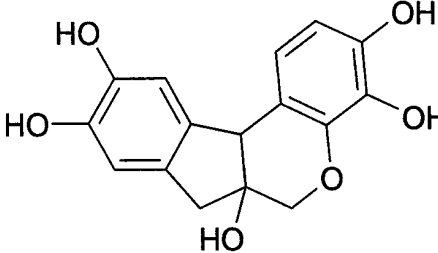
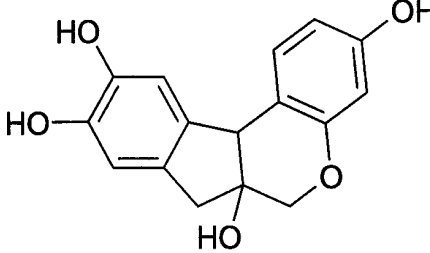
Par radical glycosyle, on entend un radical issu d'un mono ou polysaccharide.

- 10 De préférence, les radicaux alkyles ou alcoxy de la formule (I) ne sont pas substitués.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants de formule (I) comprennent un radical R^6 représentant un groupe hydroxy.

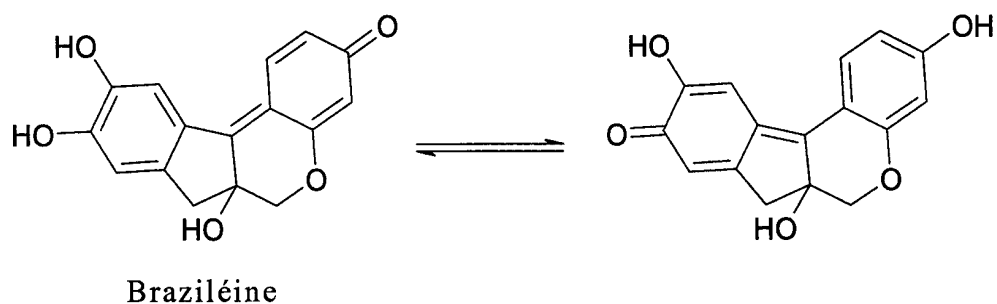
- 15 Un autre mode particulier de réalisation de l'invention concerne les colorants de formule (I), pour lesquels le radical R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy.

- 20 Plus particulièrement, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs colorants de formule (I) choisis parmi l'hématoxyline, l'hématéine, la braziline, la braziléine, les santalines, les santarubines et leurs formes tautomères et/ou mésomères, leurs stéréoisomères, leurs sels d'addition à un acide ou de base cosmétiquement acceptable, ainsi que les hydrates.

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

et leurs formes tautomères et/ou mésomères, leurs stéréoisomères, leurs sels d'addition à un acide ou de base cosmétiquement acceptable, ainsi que les hydrates. La braziléine est une forme conjuguée d'un composé chromanique de formule A2. On

5 retrouve dans le schéma ci-dessous les structures tautomères (Ia) et (Ib) illustrées ci-dessus.



10 Parmi les colorants 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.

5 Les colorants de formule (I) 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
10 diverses parties de plantes, telles que par exemple la racine, le bois, l'écorce ou la feuille.

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

15 Concernant les colorants de formule (II), les colorants utilisés dans la présente invention sont 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
20 préférence méthyle.

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

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

Une première famille particulièrement préférée de colorants convenant à la présente invention est celle des colorants répondant à la formule (II) ci-dessus pour lesquels R_{12} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{19} et R_{20}
30 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 colorants 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 de colorants convenant à la présente invention est celle des colorants répondant à la formule (II) ci-dessus pour lesquels :

- R₁₁ et R₁₃ représentent chacun un radical méthyle,
- 5 -R₁₇ représente le radical méthoxy.

Un colorant préféré de cette deuxième famille est celui pour lequel, en outre, R₁₉ représente un radical méthyle, R₂₀, R₁₂, R₁₄, R₁₈ et R₁₆ représentent chacun un atome d'hydrogène, et R₁₅ représente le radical hydroxy (santarubine A).

- 10 Un second colorant préféré de cette deuxième famille est celui pour lequel R₁₈, R₂₀, R₁₂, R₁₄ et R₁₆ représentent un atome d'hydrogène, R₁₅ représente un radical méthoxy et R₁₉ représentent un radical méthyle (Santarubine B).

- 15 Un troisième colorant préféré de cette deuxième famille est celui pour lequel, R₂₀, R₁₂, R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₉ représentent l'hydrogène et R₁₈ représente le radical hydroxy (santarubine C).

- 20 Un autre colorant préféré de cette deuxième famille est celui pour lequel R₁₅ représente un radical méthoxy, et R₁₈ et R₁₄ représentent un atome d'hydrogène et R₂₀, R₁₂, R₁₆ et R₁₉ représentent un radical méthyle (tétra-O-méthylcantarubine).

- 25 Les colorants de formule (II) peuvent être utilisés sous forme d'extraits. On peut 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 *Baphia nitida*. Ces bois peuvent encore être appelés le padauk, le sandalwood (Bois de Santal), le narra-wood, le camwood ou encore le barwood.

- 30 Ainsi, des extraits utilisables, contenant des colorants 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 oeuvre de la présente invention.

Les sels des colorants de formule (I) et (II) 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 colorants de formule (I) et (II) 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 des colorants selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres ou de liquides. De préférence, les extraits se présentent sous forme de poudre.

De préférence, les colorants chroméniques ou chromaniques utilisés sont choisis parmi l'hématéine, l'hématoxyline, la brasiléine, la brasiline, la santaline A. Encore plus préférentiellement, on préfère utiliser les colorants de formule (I), et tout particulièrement l'hématéine et la brasiléine.

De préférence, la composition selon l'invention comprend de 0,001% à 20% en poids de colorants choisis parmi les colorants chroméniques, les colorants chromaniques et leur mélange par rapport

au poids total de la composition, de préférence de 0,01 à 10% en poids.

La composition selon l'invention comprend également un ou plusieurs sels de zinc (Zn).

5 Les sels de zinc au selon l'invention peuvent être de nature organique ou minérale.

Lorsque le sels de zinc est un sel d'acide organique, il peut contenir une ou plusieurs fonctions acide carboxylique (-COOH) et/ou acide sulfonique (-SO₃H), et/ou acide phosphonique (-H₂PO₃), et/ou
10 acide phosphinique (-H₂PO₂ ou =HPO₂), et/ou acide phosphineux (=POH).

De préférence, l'acide organique selon l'invention contient une ou plusieurs fonctions acide carboxylique et/ou sulfonique.

15 L'acide organique selon l'invention peut être saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique.

Le sel de zinc et d'acide organique selon l'invention peut être notamment choisi parmi le gluconate de zinc, le lactate de zinc, le glycinate de zinc, l'aspartate de zinc, le pyrrolidone carboxylate de zinc (plus communément appelé pidolate de zinc), le phénolsulfonate
20 de zinc, le salicylate de zinc, le citrate de zinc, l'acétate de zinc et leurs mélanges.

Au sens de la présente invention, on entend par sels minéraux, des sels inorganiques, c'est-à-dire ne comprenant pas dans leur structure d'atome de carbone lié à au moins un atome d'hydrogène.
25 Les sels minéraux sont des sels issus de l'action d'un acide minéral ou d'une base minérale sur le zinc.

Parmi les sels, on peut citer les halogénures tels que les chlorure, fluorure et iodure ; les sulfate, phosphate, nitrate, les carbonate, perchlorate de zinc ainsi que leurs mélanges.

30 De préférence, les sels minéraux de zinc utilisés sont le sulfate de zinc, le phosphate de zinc et le chlorure de zinc.

Les sels minéraux de zinc peuvent être introduits sous forme solide dans les compositions, ou bien peuvent provenir d'une eau naturelle, minérale ou thermale, riche en ces ions ou encore d'eau de

mer (mer morte notamment). Ils peuvent aussi provenir de composés minéraux comme les terres, les roches, les ocre comme les argiles (argile verte par exemple) ou même d'extrait végétal les contenant, tel que décrit par exemple dans le document FR 2 814 943.

- 5 A titre de roche minérale contenant des sels de zinc, on peut citer les roches suivantes :

Boyleite	$(\text{ZnMg})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Changoite	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinohedrite	$\text{CaZn}[\text{SiO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Gaultite	$\text{Na}_4\text{Zn}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Goslarite	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hardystonite	$\text{Ca}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$
Hopeite	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hydrozincite	$\text{Zn}_5[(\text{OH})_3 \text{CO}_3]_2$
IMA2008-048	$\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Minrecordite	$\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$
Osakaite	$\text{Zn}_4(\text{SO}_4\text{XOH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Parahopeite	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Parascholzite	$\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Scholzite	$\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Simonkollite	$\text{Zn}_5[(\text{OH})_8 \text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Skorpionite	$\text{Ca}_3\text{Zn}_2[(\text{OH})_2 \text{CO}_3 (\text{PO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Smithsonite	ZnCO_3
Spencerite	$\text{Zn}_4[\text{OH} \text{PO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Tarbuttite	$\text{Zn}_2[\text{OH} \text{PO}_4]$
Basic Zinc Sulfate Hydrate	$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Willemite	$\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$
Zincsilite	$\text{Zn}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zinkosite	ZnSO_4

Particulièrement, les sels de zinc de l'invention sont de degré d'oxydation 2 : Zn(II).

Encore plus préférentiellement, les sels de zinc sont choisis parmi le gluconate de zinc, le citrate de zinc, le glycinate de zinc, le phosphate de zinc, le sulfate de zinc, le chlorure de zinc.

De préférence, la composition selon l'invention comprend de 0,001% à 20% en poids de sels de zinc par rapport au poids total de la composition les contenant, de préférence de 0,05 à 10% en poids. .

La composition selon l'invention comprend également des composés organiques liquides particuliers.

Le ou les composés organiques liquides présentant une valeur du paramètre de solubilité δH de Hansen telle que définie précédemment sont par exemple décrit dans l'ouvrage de référence «Hansen solubility parameters A user's handbook »,Charles M.HANSEN »,CRC Press,2000, pages 167 à 185.

Cette valeur rend compte du paramètre de solubilité δH liée à la formation de liaisons hydrogène. On peut rappeler, qu'il existe trois types majeurs d'interactions dans les composés organiques, les interactions non polaires, les interactions dipôle-dipôle permanent et les interactions de type liaisons hydrogène, ces dernières faisant l'objet du paramètre définissant le composé organique dans la présente invention.

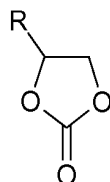
A titre d'exemples de composé répondant à cette définition, on peut citer les dérivés de propylène glycol, les carbonates d'alkylène, l'alcool benzylique, le 2-pentanol et leurs mélanges.

En particulier on peut citer les composés suivants :

Dénomination	Formule chimique	δH (Mpa $^{1/2}$)
Dipropylène glycol méthyléther	$CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_2H$	11.2
Tripropylène glycol méthyl éther	$CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_3H$	10.4

Propylène glycol n-butyl éther (PnB)	$C_4H_9OCH_2CH(CH_3)OH$	9.2
Propylène glycol n-propyl éther (PnP)	$C_9H_7OCH_2CH(CH_3)OH$	9.2
Dipropylène glycol monométhyléther acétate	$CH_3COO[CH_2CH(CH_3)O]_2CH_3$	8.0
Alcool benzylique	$C_6H_5CH_2OH$	13.7
Ethylène glycol 2-éthyl hexyl éther	$C_8H_{17}OCH_2CH_2OH$	5.1
2-pentanol	$CH_3CH(OH)C_3H_7$	13.3

A titre de carbonate d'alkylène, on peut citer les composés de formule chimique suivante :



5 dans laquelle $R = H$, alkyl en C_1-C_8 , hydroxyalkyl en C_1-C_4 .

A titre d'exemple, on peut citer le carbonate d'éthylène ($R=H$), le carbonate de propylène ($R=CH_3$), le carbonate de glycérine ($R=CH_2OH$), ou encore le carbonate de butylène ($R=CH_2CH_3$). Parmi les carbonates d'alkylène de l'invention, le carbonate de propylène est
10 préféré.

Selon un mode de réalisation particulier, la valeur δH est de préférence inférieure à 14 Mpa $\frac{1}{2}$. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la valeur de la composante δH est supérieure à 0 Mpa $\frac{1}{2}$. Selon une variante, la valeur de δH est supérieure à 3 Mpa $\frac{1}{2}$, de préférence supérieure à 4 Mpa $\frac{1}{2}$.
15

La composition de l'invention comprend généralement une quantité de composés organiques liquides présentant un paramètre δH de Hansen inférieur à 16 Mpa $\frac{1}{2}$ comprise entre 0,1 et 80 %, de préférence comprise entre 0,5 et 50 % et encore plus préférentiellement entre 1 et 30 % du poids total de la composition.
20

La composition selon l'invention comprend de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels.

Les sels de l'acide benzoïque peuvent être des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, un sel d'ammonium, des sels d'ions issus d'amine organique.

5 De préférence, les sels d'acide benzoïque sont choisis parmi le benzoate de sodium et le benzoate de potassium.

De préférence, la composition selon l'invention comprend de 0,001% à 20% en poids d'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels par rapport au poids total de la composition les contenant, de préférence de 0,05 à 10% en poids.

10 La composition selon l'invention peut se trouver sous des formes galéniques diverses, telles une lotion, une mousse, une crème, un gel ou sous tout autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques. Elle peut également être conditionnée en flacon pompe sans propulseur ou sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

15 La composition selon l'invention peut comprendre un milieu approprié pour la teinture, également appelé support de coloration, pouvant contenir de l'eau, un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques ou encore un mélange de solvants organiques.

20 Selon un mode particulier de l'invention, la ou les compositions cosmétiques selon l'invention contiennent de l'eau.

A titre de solvant organique, on peut citer les composés organiques liquides de δH inférieur à 16, définis ci-dessus, ainsi que par exemple 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 monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol.

30 Les solvants organiques autres que les composés organiques liquides de δH inférieur à 16 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.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs colorants directs additionnels.

5 Ces colorants directs sont par exemple choisis parmi ceux classiquement utilisés en coloration directe, et parmi lesquels on peut citer tous les colorants aromatiques et/ou non aromatiques d'utilisation courante tels que les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs naturels autres que les chromanes et chromènes de l'invention, les colorants directs quinoniques et en
10 particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, triarylméthaniques, indoaminiques, les méthines, les styriles, les porphyrines, métalloporphyrines, les phtalocyanines, les cyanines méthiniques, et les colorants fluorescents.

15 Parmi les colorants directs naturels autres que les chromanes et chromènes de l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou
20 extraits à base de henné, chlorophylline, extrait de sorgho, acide laccaïque.

Le ou les colorants directs additionnels dans la composition selon l'invention représentent de préférence, de 0.001% à 10% en poids environ du poids total de la composition.

25 La composition selon l'invention peut 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, des agents
30 épaississants minéraux ou organiques, 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 opacifiants.

5 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.

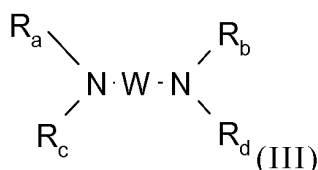
10 Les adjuvants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 40 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition selon l'invention.

15 Lorsque le ou les colorants chroméniques, chromaniques et leurs mélanges se trouvent dans une composition aqueuse, le pH de cette composition colorante aqueuse est compris entre 2 et 12, et encore plus préférentiellement compris entre 4 et 12, et particulièrement compris entre 7 et 12.

20 Ce pH peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

25 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.

30 Parmi les agents alcalins utilisés selon l'invention, on peut citer à titre d'exemple l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



Formule (III) dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxy ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, 5
représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

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 10
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.

L'invention porte également sur un procédé de coloration des fibres kératiniques, telles que les fibres kératiniques humaines, et en 15
particulier les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres d'une composition telle que définie ci-dessus.

Selon un premier mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de coloration est réalisé en une seule étape, par application sur les fibres kératiniques d'une composition cosmétique 20
colorante comprenant :

- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants chroméniques, les colorants chromaniques, et leur mélange
- un ou plusieurs sels de zinc,
- de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels et 25
- un ou plusieurs composés organiques liquides à la température de 25°C et à la pression atmosphérique (760 mm Hg) présentant une valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa^{1/2},

la composition ne contenant pas d'oxydant chimique, autre que 30
l'oxygène de l'air,

à l'exception des compositions suivantes :

(% en g de MA)	A
Hemateine[1]	1%
Chlorophyline[2]	0.19%
Curcumine[3]	0.58%
Sorgho	0.34%
Ethanol	15%
Alcool benzylique	4%
Acide benzoïque	0.2
Agent de pH	qsp pH=8.8
Parfum	qs
Eau	qsp 100%

(% en g de MA)	B	C
Hemateine [1]	0.3%	0.3%
Curcumine[2]	0.5%	0.5%
Chlorophyline[3]	0.15%	0.15%
Sorgho	0.02%	0.02%
Acide laccaïque	0.01%	0.01%
Ethanol	15%	16%
Alcool benzylique	5%	1%
3-phenyl-1-propanol	-	0.5%
2-phenyl-1-ethanol	-	1%
Acide benzoïque	0.5	0.5%ma
Hydroxyethyl cellulose (PM : 720.000) [4]	2%	2%
Agent de pH	qsp pH=8.8	qsp pH=8.8
Parfum	qs	qs
Eau	qsp 100%	qsp 100%

en combinaison avec une composition de phosphate de zinc à 1g% en élément zinc.

- 5 La composition cosmétique précédemment définie peut être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques. Elle peut également être prête-à-l'emploi et résulter d'un mélange extemporané de au moins deux compositions, pouvant se présenter dans un kit de teinture.

10 Avantageusement, au moins une desdites compositions contenant, ensemble ou séparément les ingrédients est aqueuse.

Le temps de pose est généralement fixé entre 3 et 120 minutes, préférentiellement entre 10 et 60 minutes, et plus préférentiellement entre 10 et 45 minutes.

5 Selon un second mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de coloration est réalisé, en plusieurs étapes, par application sur les fibres kératiniques de plusieurs compositions cosmétiques colorantes contenant, ensemble ou séparément, dans la ou lesdites compositions, les ingrédients suivants:

- 10 -un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants chroméniques, les colorants chromaniques, et leur mélange
 -un ou plusieurs sels de zinc,
 - de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels et
 - un ou plusieurs composés organiques liquides à la température de 25°C et à la pression atmosphérique (760 mm Hg)
 15 présentant une valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa^{1/2},

la composition ne contenant pas d'oxydant chimique, autre que l'oxygène de l'air,

à l'exception des compositions suivantes :

(% en g de MA)	A
Hemateine[1]	1%
Chlorophyline[2]	0.19%
Curcumine[3]	0.58%
Sorgho	0.34%
Ethanol	15%
Alcool benzylique	4%
Acide benzoïque	0.2
Agent de pH	qsp pH=8.8
Parfum	qs
Eau	qsp 100%

(% en g de MA)	B	C
Hemateine [1]	0.3%	0.3%
Curcumine[2]	0.5%	0.5%
Chlorophyline[3]	0.15%	0.15%
Sorgho	0.02%	0.02%
Acide laccaïque	0.01%	0.01%
Ethanol	15%	16%
Alcool benzylique	5%	1%
3-phenyl-1-propanol	-	0.5%
2-phenyl-1-ethanol	-	1%
Acide benzoïque	0.5	0.5%ma
Hydroxyethyl cellulose (PM : 720.000) [4]	2%	2%
Agent de pH	qsp pH=8.8	qsp pH=8.8
Parfum	qs	qs
Eau	qsp 100%	qsp 100%

en combinaison avec une composition de phosphate de zinc à 1g% en élément zinc.

5 Ces étapes peuvent être ou non séparées par un rinçage intermédiaire. En l'absence d'un tel rinçage intermédiaire, on peut procéder à un essorage avec une serviette ou du papier afin d'éliminer le surplus de composition.

10 Dans une première variante de procédé en deux étapes, la première étape consiste à appliquer sur lesdites fibres une composition cosmétique i) comprenant le ou les colorants choisis chroméniques, chromaniques, et leurs mélanges tels que définis précédemment, et un ou plusieurs composés organiques liquides présentant une valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa $\frac{1}{2}$, de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels, puis dans une deuxième
15 étape, à appliquer sur lesdites fibres une composition cosmétique ii) comprenant un ou plusieurs sels de zinc tels que définis précédemment.

20 Dans une deuxième variante de procédé de coloration de fibres kératiniques en deux étapes, la première étape consiste à appliquer sur lesdites fibres une composition ii) comprenant un ou plusieurs sels de

zinc tels que définis précédemment, puis dans une deuxième étape, à appliquer sur lesdites fibres une seconde composition cosmétique i) comprenant le ou les colorants choisis chroméniques, chromaniques, et leurs mélanges tels que définis précédemment, et un ou plusieurs composés organiques liquides présentant une valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa ^{1/2}, de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, au moins une des compositions utilisées dans le procédé de l'invention est anhydre et peut se présenter sous forme pulvérulente ou pâteuse.

Lorsque la composition se trouve sous forme pulvérulente, elle peut contenir des ingrédients pulvérulents autres que les composés présents dans les compositions i) et ii).

Lorsque la composition se trouve sous forme d'une pâte, elle peut contenir éventuellement un ou plusieurs liquides inertes organiques, de préférence choisi parmi l'huile de vaseline, les polydécènes et les esters gras liquides à la température ambiante (25°C) et à la pression atmosphérique (760 mmHg).

Lorsque le procédé met en œuvre une seule composition contenant les composés des compositions i) et ii) et que cette composition est anhydre, les mèches de cheveux, sur lesquelles sera appliquée la composition, sont préalablement humidifiées.

Pour ces deux derniers procédés, le temps de pose après application de la composition cosmétique pour la première étape est généralement fixé entre 3 et 120 minutes, préférentiellement entre 10 et 60 minutes, et plus préférentiellement entre 10 et 45 minutes. Le temps de pose après application de la deuxième composition cosmétique pour la deuxième étape est généralement fixé entre 3 et 120 minutes, préférentiellement entre 3 et 60 minutes, et plus préférentiellement entre 5 et 30 minutes.

Quelque soit le mode d'application, la température d'application est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 80°C et plus particulièrement entre 15 et 45°C. Ainsi, on peut, avantageusement, après application de la composition 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 aussi utiliser, à la fois comme moyen de chauffage et de lissage de la chevelure, un fer chauffant à une température comprise entre 60 et 220°C et de préférence entre 120 et 200°C.

L'invention porte également sur l'utilisation de la composition selon l'invention pour la coloration des fibres kératiniques, telles que les fibres kératiniques humaines, et en particulier les cheveux.

Un kit ou dispositif peut être utilisé pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Le kit peut comporter au moins deux compartiments :

-un premier compartiment comprenant une composition cosmétique i) le ou les colorants choisis chroméniques, chromaniques, et leurs mélanges tels que définis précédemment et leur mélanges, et un ou plusieurs composés organiques liquides présentant une valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa $\frac{1}{2}$, de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels, et

-un deuxième compartiment comprenant une composition cosmétique ii) contenant un ou plusieurs sels de zinc tels que définis ci-dessus.

Selon une variante, le kit comprend, en outre, une composition supplémentaire comprenant un ou plusieurs agents traitants.

Les compositions du kit 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 kit 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 2 586 913.

EXEMPLES DE COLORATION

Exemple 1 :

Les compositions de coloration suivantes ont été préparées à partir des ingrédients suivants dans les proportions suivantes indiquées en gramme de matière active :

Compositions colorantes selon l'invention

	1	2
Hématéine*	1g	1g
Curcumine (E100)	-	0.6g
Chlorophylline cuprique (E141)	-	0.2g
Extrait de sorgho		0.3g
Alcool benzylique	4g	4g
Acide benzoïque	0.2g	0.2g
Ethanol	15g	15g
Epaississant	2g	2g
Agent de pH	Qsp pH=8.8	Qsp pH=8.8
Parfum	qs	qs
Eau	qsp 100g	qsp 100g

*Hématéine, CAS=475-25-2, commercialisée sous la référence 51230 par Fluka

Des couples de mèches de cheveux à 90% de cheveux blancs naturels et permanentés sont traitées successivement par :

1. une solution aqueuse à 7% de gluconate de zinc (commercialisé par Seppic sous la dénomination GIVOBIO G Zn) que l'on laisse poser 10 minutes à température ambiante puis que l'on essore

2. la composition colorante 1 ou 2 qui sont laissées posée 30 minutes à 40°C

Après l'application de ces traitements, les mèches sont rincées, shampouinées et séchées.

On obtient des mèches intensément colorées :

- 5
- en violet avec la composition 1
 - et en noir avec la composition 2
- et dont les couleurs sont tenaces.

REVENDICATIONS

1. Composition de coloration des fibres kératiniques, telles que les fibres kératiniques humaines, et en particulier les cheveux, comprenant :

- 5 -un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants chroméniques, les colorants chromaniques, et leur mélange
- un ou plusieurs sels de zinc,
- de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels et
- 10 - un ou plusieurs composés organiques liquides à la température de 25°C et à la pression atmosphérique (760 mm Hg) présentant une valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa^{1/2},

la composition ne contenant pas d'oxydant chimique, autre que l'oxygène de l'air,

- 15 à l'exception des compositions suivantes :

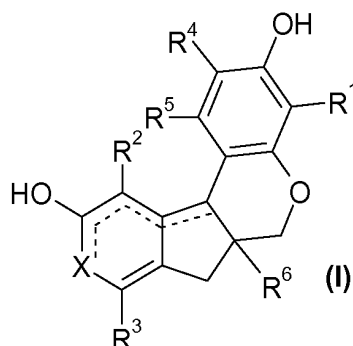
(% en g de MA)	A
Hemateine[1]	1%
Chlorophyline[2]	0.19%
Curcumine[3]	0.58%
Sorgho	0.34%
Ethanol	15%
Alcool benzylique	4%
Acide benzoïque	0.2
Agent de pH	qsp pH=8.8
Parfum	qs
Eau	qsp 100%

(% en g de MA)	B	C
Hemateine [1]	0.3%	0.3%
Curcumine[2]	0.5%	0.5%
Chlorophyline[3]	0.15%	0.15%
Sorgho	0.02%	0.02%
Acide laccaïque	0.01%	0.01%
Ethanol	15%	16%
Alcool benzylique	5%	1%
3-phenyl-1-propanol	-	0.5%
2-phenyl-1-ethanol	-	1%
Acide benzoïque	0.5	0.5%ma
Hydroxyethyl cellulose (PM : 720.000) [4]	2%	2%
Agent de pH	qsp pH=8.8	qsp pH=8.8
Parfum	qs	qs
Eau	qsp 100%	qsp 100%

en combinaison avec une composition de phosphate de zinc à 1g% en élément zinc.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le colorant est choisi parmi les composés de formules suivantes :

-formule (I) :

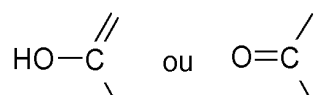


dans laquelle :

➤ représente une simple liaison carbone-carbone ou une

double liaison carbone-carbone, l'enchaînement des ces liaisons --- désigne deux simples liaisons carbone-carbone et deux doubles liaisons carbone-carbone, lesdites liaisons étant conjuguées,

➤ X représente un groupement :



5

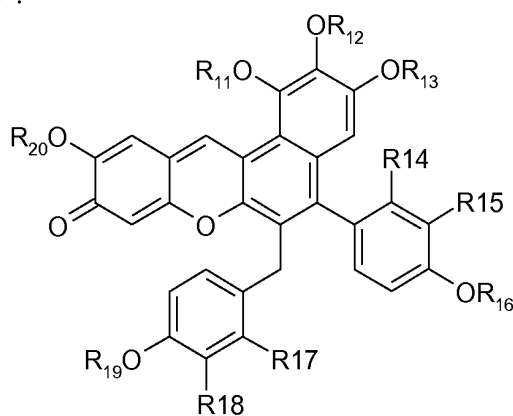
➤ R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle éventuellement substitué, alcoxy éventuellement substitué, ou un groupe acyloxy éventuellement substitué,

10

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 ; et

15

-formule (II) :



(II)

dans laquelle :

- R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{16} , R_{19} et R_{20} , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

20

- R_{14} , R_{15} , R_{17} et R_{18} , identiques ou différents représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

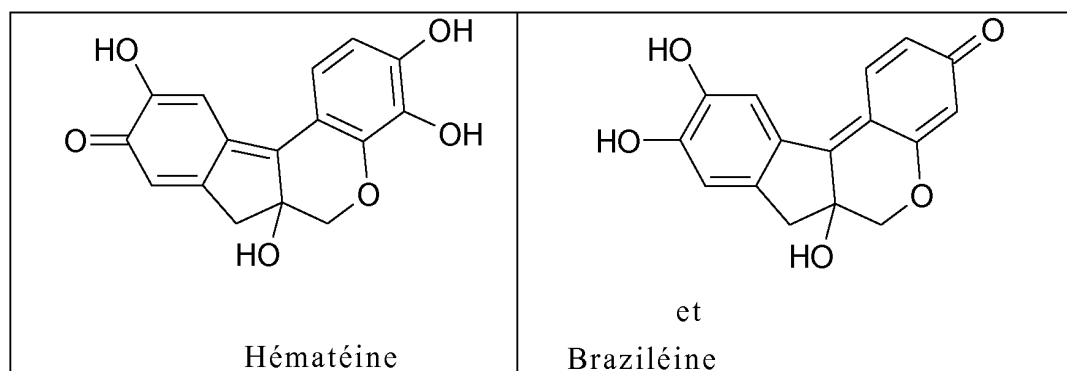
ainsi que ses formes tautomères et/ou mésomères, ses stéréoisomères, ses sels d'addition avec un acide ou une base

25

cosmétiquement acceptable, et ses hydrates.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le colorant est choisi parmi l'hématoxyline, la braziline, l'hématéine, la braziléine, les santalines, les santarubines et leurs formes tautomères et/ou mésomères, leurs stéréoisomères, leurs sels d'addition à un acide ou de base cosmétiquement acceptable, ainsi que les hydrates.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le colorant est choisi parmi l'hématéine et la braziléine de structure suivante :



et leurs formes tautomères et/ou mésomères, leurs stéréoisomères, leurs sels d'addition à un acide ou de base cosmétiquement acceptable, ainsi que les hydrates.

5. Composition selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le(s) colorant(s) est(sont) présent(s) dans la composition en une teneur comprise entre 0,001% et 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,01 à 10% en poids.

6. Composition selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les sels de zinc sont choisis parmi le gluconate de zinc, le citrate de zinc, l'acétate de zinc, le lactate de zinc, le glycinate de zinc, l'aspartate de zinc, le pyrrolidone carboxylate de zinc (plus communément appelé pidolate de zinc), le phénolsulfonate de zinc, le salicylate de zinc ainsi que leurs mélanges, et de préférence parmi le gluconate de zinc, le glycinate de zinc et le

citrate de zinc.

7. Composition selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les sels de zinc sont choisis parmi les halogénure, les sulfate, phosphate, nitrate, carbonate et perchlorate de zinc ainsi que leurs mélanges, et de préférence parmi les sulfate, phosphate et chlorure de zinc.

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que le(s) sels de zinc est(sont) présent(s) dans la composition en une teneur comprise entre 0,001% et 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 10% en poids.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé organique liquide est choisi parmi les dérivés de propylène glycol, les carbonates d'alkylène, l'alcool benzylique, le 2-pentanol et leurs mélanges.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que les dérivés de propylène glycol sont choisis parmi le dipropylène glycol méthyléther, le tripropylène glycol méthyl éther, le propylène glycol n-butyl éther (PnB), le propylène glycol n-propyl éther (PnP), le dipropylène glycol monométhyléther acétate et l'éthylène glycol 2-éthyl hexyl éther.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le(s) composé(s) organique(s) liquide(s) est(sont) présent(s) dans la composition en une teneur comprise entre 0,1% et 80% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 à 50% en poids.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les sels de l'acide benzoïque sont choisis parmi le benzoate de sodium et le benzoate de potassium.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'acide benzoïque et/ou ses sels est(sont) présent(s) dans la composition en une teneur comprise entre 0,001% et 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 10% en poids.

14. Procédé de coloration des fibres kératiniques, telles que les

fibres kératiniques humaines, et en particulier les cheveux, caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à appliquer sur les fibres kératiniques une composition cosmétique telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

5 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il ne comprend qu'une seule étape d'application de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

10 16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes consistant dans la première étape à appliquer sur les fibres kératiniques une composition cosmétique i) comprenant un ou plusieurs colorants chroméniques, chromaniques, et leurs mélanges tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, et un ou plusieurs composés organiques liquides à la température de 25°C et à la pression atmosphérique (760 mm Hg) présentant une
15 valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa $^{1/2}$ tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, 9 à 11, et de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, 12 et 13,

20 puis dans une deuxième étape consistant à appliquer une composition cosmétique ii) comprenant un ou plusieurs sels de zinc, tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 6 à 8.

25 17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes consistant dans la première étape à appliquer sur les fibres kératiniques une composition ii) comprenant un ou plusieurs sels de zinc, tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 6 à 8, puis dans une deuxième étape consistant à appliquer une composition i) comprenant un ou plusieurs colorants chroméniques, chromaniques, et leurs mélanges tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 5, et un ou plusieurs composés
30 organiques liquides à la température de 25°C et à la pression atmosphérique (760 mm Hg) présentant une valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa $^{1/2}$ tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, 9 à 11 et de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels tel que défini à l'une quelconque des

revendications 1, 12 et 13.

18. Utilisation de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la coloration des fibres kératiniques, telles que les fibres kératiniques humaines, et en particulier les cheveux.

19. Kit comportant au moins deux compartiments :

-un premier compartiment comprenant une composition cosmétique i) contenant un ou plusieurs colorants chroméniques, chromaniques, et leurs mélanges tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 5, et un ou plusieurs composés organiques liquides à la température de 25°C et à la pression atmosphérique (760 mm Hg) présentant une valeur du paramètre δH de Hansen à 25°C inférieur à 16 Mpa $\frac{1}{2}$ tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, 9 à 11 et de l'acide benzoïque et/ou un ou plusieurs de ses sels tels que défini à l'une quelconque des revendications 1, 12 et 13,

-un deuxième compartiment comprenant une composition cosmétique ii) contenant un ou plusieurs sels de zinc tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1, 6 à 8.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 737485
FR 1053685

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	GB 2 190 104 A (OREAL OREAL [FR]) 11 novembre 1987 (1987-11-11) * page 1, ligne 26 - ligne 28; revendications; exemples 1-4 *	1-19	A61K8/49 A61K8/368 A61K8/27 A61Q5/10 A61K8/34 A61K8/36
Y	WO 2007/130777 A2 (ADVANCE COSMETIC TECHNOLOGIES [US] ADVANCED COSMETIC TECHNOLOGIES [US]) 15 novembre 2007 (2007-11-15) * page 3, ligne 19 - page 4, ligne 8; revendications *	1-19	
A	FR 2 549 721 A1 (SECTA LABO COSMETOLOGIE Y ROCH [FR]) 1 février 1985 (1985-02-01) * le document en entier *	1-19	
A	EP 0 335 403 A2 (SANSHO SEIYAKU KK [JP]; HAYASHI TERUAKI [JP]) 4 octobre 1989 (1989-10-04) * le document en entier *	1-19	
A	EP 1 915 981 A1 (OREAL [FR]) 30 avril 2008 (2008-04-30) * le document en entier *	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61Q A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 février 2011		Donovan-Beermann, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1053685 FA 737485**

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 **04-02-2011**

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
GB 2190104	A	11-11-1987	BE 1000231 A3	20-09-1988
			CA 1293451 C	24-12-1991
			CH 671513 A5	15-09-1989
			DE 3715226 A1	12-11-1987
			FR 2598318 A1	13-11-1987
			IT 1208882 B	10-07-1989
			JP 62263114 A	16-11-1987
			LU 86422 A1	16-12-1987
			US 4801302 A	31-01-1989

WO 2007130777	A2	15-11-2007	CN 101431976 A	13-05-2009
			EP 2018142 A2	28-01-2009
			JP 2009535413 T	01-10-2009
			US 2007251024 A1	01-11-2007

FR 2549721	A1	01-02-1985	BE 900219 A1	25-01-1985
			JP 60084212 A	13-05-1985

EP 0335403	A2	04-10-1989	DE 68903241 D1	26-11-1992
			DE 68903241 T2	27-05-1993
			JP 1249713 A	05-10-1989
			US 4981485 A	01-01-1991

EP 1915981	A1	30-04-2008	AT 463226 T	15-04-2010
			ES 2342017 T3	30-06-2010
			FR 2907667 A1	02-05-2008
