

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 138 034

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

②1 N° d'enregistrement national :

22 07532

⑤1 Int Cl⁸ : A 61 K 8/49 (2022.01), A 61 K 8/27, A 61 Q 5/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.07.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.01.24 Bulletin 24/04.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COLLEGE DE FRANCE Etablis-
sement public national scientifique, culturel et profession-
nel — FR et L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : FROGNEUX-PLE Xavier, SANCHEZ
Clément et LE THI Kim-Chi.

⑦3 Titulaire(s) : COLLEGE DE FRANCE Etablissement
public national scientifique, culturel et professionnel,
L'OREAL Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : Casalunga.

⑤4 Composition comprenant au moins un composé de type imidazole particulier, au moins un sel de zinc, et au
moins un agent colorant.

⑤7 La présente invention porte sur une composition cos-
métique comprenant au moins un composé de type imida-
zole particulier, au moins un sel de zinc, et au moins un
agent colorant choisi parmi les colorants directs, les pig-
ments et leurs mélanges.

La présente invention porte également sur un procédé
de coloration des fibres kératiniques, en particulier les fibres
kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel
la composition cosmétique telle que décrite précédemment
est appliquée sur lesdites fibres.

La présente invention a également pour objet l'utilisation
de la composition cosmétique selon l'invention pour la colo-
ration des fibres kératiniques, en particulier les fibres kérati-
niques humaines telles que les cheveux.

FR 3 138 034 - A1



Description

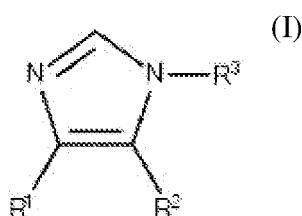
Titre de l'invention : Composition comprenant au moins un composé de type imidazole particulier, au moins un sel de zinc, et au moins un agent colorant

- [0001] La présente invention porte sur une composition cosmétique comprenant au moins un composé de type imidazole particulier, au moins un sel de zinc, et au moins un agent colorant choisi parmi les colorants directs, les pigments et leurs mélanges.
- [0002] La présente invention porte également sur un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel la composition cosmétique telle que décrite précédemment est appliquée sur lesdites fibres.
- [0003] La présente invention a également pour objet l'utilisation de la composition cosmétique selon l'invention pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0004] La coloration des cheveux est un principe connu depuis longtemps, que ce soit pour colorer les cheveux ou les éclaircir. Cela permet à qui le souhaite de modifier la couleur de ses cheveux.
- [0005] Dans les procédés de coloration des fibres kératiniques, il est notamment connu de colorer des fibres kératiniques par différentes techniques à partir de colorants directs pour des colorations non permanentes ou de précurseurs de colorants d'oxydation pour des colorations permanentes.
- [0006] La coloration non permanente ou coloration directe consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs. Ces colorants sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres kératiniques. Ils sont appliqués sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincés.
- [0007] Certains de ces colorants peuvent être utilisés dans des conditions éclaircissantes ce qui permet d'obtenir des colorations visibles sur des cheveux foncés.
- [0008] Cependant, la mise en œuvre de ces compositions tinctoriales peut présenter un certain nombre d'inconvénients. En effet, après application sur les fibres kératiniques, la puissance tinctoriale obtenue peut ne pas être entièrement satisfaisante, voire faible, et conduire à une gamme restreinte de couleurs. Les colorations peuvent également ne pas être suffisamment tenaces face à des agents extérieurs tels que la lumière, les shampooings, la transpiration et être aussi trop sélectives, c'est-à-dire que l'écart de coloration est trop important le long d'une même fibre kératinique qui est différemment sensibilisée entre sa pointe et sa racine.

[0009] Les compositions ont également tendance à évoluer au cours du temps, ce qui affecte leurs performances en termes de coloration.

[0010] Ainsi, il existe un réel besoin de mettre à disposition une composition de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, ne présentant pas les inconvénients mentionnés ci-avant, c'est-à-dire qui soit capable de conduire à de bonnes performances, notamment en termes de montée en couleur, de puissance et de chromaticité, tout en ayant une faible sélectivité et une bonne ténacité, pour une large gamme de nuances, et qui soit capable de conduire à de bonnes performances tinctoriales, même après une période de stockage, tout en ayant de bonnes qualités d'usage. Ces compositions doivent en outre répondre aux préoccupations environnementales des consommateurs.

[0011] La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant :
a) un ou plusieurs composés de type imidazole de formule générale (I) :



dans laquelle R¹ et R² représentent indépendamment :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi : -C(O)OR et -NR'R'', avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle et R' et R'' représentant indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle ;

R¹ et R² pouvant former avec l'atome de carbone qui les portent un (hétéro)cycle de 4 à 8 chaînons, de préférence de 4 à 6 chaînons ; et

R³ représente :

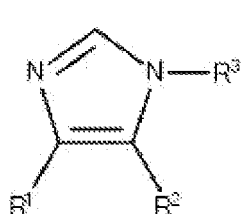
- un atome d'hydrogène ;
 - un groupe (C₁-C₆)alkyle,
- b) un ou plusieurs sels de zinc, et

c) un ou plusieurs agents colorants choisis parmi les colorants directs et/ou les pigments.

[0012] La composition selon l'invention permet en particulier d'obtenir des colorations présentant de bonnes performances en termes de ténacité de la coloration, en particulier aux shampooings.

[0013] La combinaison des sels de zinc et des composés de type imidazole selon l'invention permet l'immobilisation des agents colorants, tels que les colorants directs et les pigments, et ainsi d'améliorer sa tenue à la surface des fibres kératiniques.

- [0014] La composition selon l'invention permet en outre d'atteindre les objectifs ci-dessus, notamment en termes de montée en couleur, de puissance de la coloration, de chromaticité, de sélectivité, ainsi que de bonnes qualités d'usage, en particulier une application facile tout le long de la fibre.
- [0015] La présente invention porte également sur un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.
- [0016] La présente invention concerne en outre l'utilisation de la composition cosmétique selon l'invention pour coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0017] La présente invention concerne également l'utilisation d'un polymère de coordination susceptible d'être obtenu à partir d'un ou plusieurs sels de zinc, tels que définis précédemment, et d'un ou plusieurs composés de type imidazole de formule (I) tels que définis ci-après pour immobiliser un ou plusieurs agents colorants sur les fibres kératiniques, en particulier les cheveux.
- [0018] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui suit.
- [0019] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».
- [0020] Par ailleurs, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».
- [0021] a) Composés de type imidazole
- La composition selon la présente invention comprend un ou plusieurs composés de type imidazole de formule générale (I) :



dans laquelle R¹ et R² représentent indépendamment :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi : -C(O)OR et -NR'R'', avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle et R' et R'' représentant indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle ;

R¹ et R² pouvant former avec l'atome de carbone qui les portent un (hétéro)cycle de 4

à 8 chaînons, de préférence de 4 à 6 chaînons ; et

R³ représente :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe (C₁-C₆)alkyle.

[0022] Au sens de la présente invention, on entend :

- par "(hétéro)cycle", un cycle ou hétérocycle,
- par "cycle", un carbocycle, mono ou polycyclique, condensé ou non, saturé ou insaturé, notamment aromatique, comprenant de 6 à 22 atomes de carbone, ledit cycle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents, notamment choisis parmi : (C₁-C₆)alkyle, (C₁-C₆)alcoxy, (C₁-C₆)hydroxyalkyle, hydroxyle (-OH) ou carboxyle (-COOH),
- par "hétérocycle", un groupe mono ou polycyclique, condensé ou non, saturé ou insaturé, notamment aromatique, comprenant de 5 à 22 chaînons et renfermant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, ledit hétérocycle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes, identiques ou différents, notamment choisis parmi : (C₁-C₆)alkyle, (C₁-C₆)alcoxy, (C₁-C₆)hydroxyalkyle, hydroxyle (-OH) ou carboxyle (-COOH).

[0023] De préférence, R¹ et R² forment avec l'atome de carbone qui les portent un (hétéro)cycle de 4 à 8 chaînons, préférentiellement de 4 à 6 chaînons, plus préférentiellement R¹ et R² forment avec l'atome de carbone qui les portent un cycle de 4 à 6 chaînons.

[0024] De préférence, R³ représente un atome d'hydrogène.

[0025] De préférence, R¹ et R² forment avec les atomes de carbone qui les portent un (hétéro)cycle de 4 à 8 chaînons, en particulier de 4 à 6 chaînons, et R³ représente un atome d'hydrogène.

[0026] Plus préférentiellement, le composé de formule (I) est celui dans laquelle R¹ et R² forment avec les atomes de carbone qui les portent un cycle aromatique de 6 chaînons et R³ représente un atome d'hydrogène. Cette formule correspond au benzimidazole.

[0027] De préférence, la teneur totale du ou des composés de type imidazole de formule (I) va de 2 à 20%, plus préférentiellement de 10 à 20% en poids, plus préférentiellement encore de 12 à 18% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0028] Dans un mode de réalisation particulier, la teneur totale en benzimidazole va, de préférence, de 2 à 20%, plus préférentiellement de 10 à 20% en poids, plus préférentiellement encore de 12 à 18% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0029] b) Sels de zinc

La composition selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs sels de zinc.

[0030] Le ou les sels de zinc peuvent être des sels organiques ou inorganiques de zinc.

[0031] Au sens de la présente invention, on entend par sels de zinc les formes hydratées ou

non.

- [0032] Le ou les sels de zinc utilisables dans la présente invention peuvent être choisis parmi $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (nitrate de zinc), ZnCl_2 (chlorure de zinc), ZnBr_2 (bromure de zinc), ZnI_2 (iodure de zinc), $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (perchlorate de zinc), ZnSO_4 (sulfate de zinc), $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (phosphate de zinc), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})$ (acétate de zinc), $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (citrate de zinc), $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_2$ (méthacrylate de zinc), $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CHCO}_2)_2$ (acrylate de zinc), $\text{Zn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (propoxyde de zinc), $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7)$ (acétylacétonate de zinc), $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{S})_2$ (zinc acetylmethionate), $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ (aspartate de zinc), ZnCO_3 (carbonate de zinc), $\text{Zn}_5(\text{CH}_3\text{O}_6)_2$ (hydroxyde de carbonate de zinc), coceth sulfate de zinc (Zinc coceth sulfate), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Zn}$ (gluconate de zinc), $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$ (glycinate de zinc), $\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{O}_8\text{Zn}$ (glycyrrhétinate de zinc), Zinc hydrolyzed collagen, $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ (lactate de zinc), $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Zn}$ (laurate de zinc), $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{Zn}$ (myristate de zinc), ZnO (oxyde de zinc), $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{Zn}$ (palmitate de zinc), Zinc PCA (Sel de zinc de l'acide pyrrolidone-carboxylique), $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_2$ (zinc phenolsulfonate), $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2$ (pyrithione de zinc), $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{Zn}$ (ricinoléate de zinc), $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Zn}$ (salicylate de zinc), $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$ (stéarate de zinc), ZnS (sulfure de zinc), $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Zn}$ (undécylénate de zinc), ZINC DNA (sel de zinc de l'acide désoxyribonucléique), et leurs mélanges.
- [0033] De préférence, le ou les sels de zinc sont des sels inorganiques de zinc. En d'autres termes, le ou les sels de zinc sont préférentiellement choisis parmi les sels d'acide minéral de zinc.
- [0034] Plus préférentiellement, le ou les sels de zinc sont choisis parmi le chlorure de zinc, le nitrate de zinc, et leurs mélanges.
- [0035] De préférence, la teneur totale du ou des sels de zinc b) va de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 3 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0036] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur du ou des sels de zinc b) choisis parmi les sels d'acide minéral de zinc va de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 3 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0037] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur totale en chlorure de zinc va de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 3 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0038] Dans un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur totale en nitrate de zinc va de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 3 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0039] De préférence, le ratio molaire entre la teneur totale en sels de zinc et la teneur totale en composés de type imidazole de formule générale (I) va de 1/1 à 1/4.
- [0040] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le ratio molaire entre la teneur

totale en sels de zinc et la teneur totale en benzimidazole va de 1/1 à 1/4.

[0041] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le ratio molaire entre la teneur totale en sels d'acide minéral de zinc et la teneur totale en benzimidazole va de 1/1 à 1/4.

[0042] Dans un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le ratio molaire entre la teneur totale en sels de zinc choisis parmi le chlorure de zinc, le nitrate de zinc, et leurs mélanges et la teneur totale en composés de type imidazole de formule générale (I) va de 1/1 à 1/4.

[0043] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le ratio molaire entre la teneur totale en sels de zinc choisis parmi le chlorure de zinc, le nitrate de zinc, et leurs mélanges et la teneur totale en benzimidazole va de 1/1 à 1/4.

[0044] c) Agents colorants

La composition selon la présente invention comprend en outre un ou plusieurs agents colorants c) choisis parmi les colorants directs et/ou les pigments.

[0045] Par "agent colorant" on entend un colorant d'oxydation, un colorant direct ou un pigment.

[0046] Par "colorant direct" on entend un colorant naturel et/ou de synthèse, y compris sous forme d'extrait(s), différent des colorants d'oxydation. Il s'agit de composés colorés qui vont diffuser superficiellement sur la fibre. Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, i.e. anioniques, cationiques, neutres ou non ioniques.

[0047] De préférence, la teneur totale du ou des agents colorants c) va de 0,001 % à 15 % en poids, plus préférentiellement de 0,005 % à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0048] *Colorants directs*

Le ou les agents colorants c) mis en œuvre dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les colorants directs.

[0049] Les colorants directs synthétiques utilisables 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 nitré benzénique, azoïque, hydrazono, nitrés (hétéro)arylique, tri(hétéro)arylméthane, (poly)méthinique, carbonyl, azinique, porphyrinique, métallo-porphyrinique, quinonique et en particulier anthraquinonique, indoaminique, phtalocyanique et leurs mélanges.

[0050] Parmi les colorants directs nitrés benzéniques, on peut citer :

1,4-diamino-2-nitrobenzène, 1-amino-2 nitro-4-b-hydroxyéthylaminobenzène ;

1-amino-2 nitro-4-bis(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène ;

1,4-bis(b-hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène ;

1-b-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β-hydroxyéthylamino)-benzène ;

1-b-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène ;
 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(b-hydroxyéthyl)-aminobenzène ;
 1-amino-3-méthyl-4-β-hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène ;
 1-amino-2-nitro-4-β-hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène ;
 1,2-diamino-4-nitrobenzène ; 1-amino-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène ;
 1,2-bis-(β-hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène ;
 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène ;
 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène ; 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène ;
 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène ; 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène ;
 1-β-hydroxyéthoxy-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène ;
 1-Méthoxy-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène ;
 1-β-hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène ;
 1-β,γ-dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène ;
 1-β-hydroxyéthylamino-4-β,γ-dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène ;
 1-β,γ-dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène ;
 1-β-hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène ;
 1-β-hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène ;
 1-β-aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène ;
 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène ;
 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène ;
 1-Hydroxy-6-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène ;
 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène ;
 1-Hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.

- [0051] Parmi les colorants directs azoïques, on peut citer : Basic Red 51, Basic Orange 31, Disperse Red 17, Acid Yellow 9, Acid Black 1, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Yellow 57, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Yellow 23, Acid Orange 24, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Basic Brown 17.
- [0052] Parmi les colorants directs hydrazono, on peut citer : Basic Yellow 87.
- [0053] Parmi les colorants directs nitrés aryliques, on peut citer : HC Blue 2, HC Yellow 2, HC Red 3, 4-hydroxypropylamino-3-nitrophenol, N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)-2-nitro-phenylenediamine.
- [0054] Parmi les colorants directs triarylméthane, on peut citer : Basic Violet 1, Basic Violet 2 (New Fuchsin), Basic Violet 3, Basic Violet 4, Basic Violet 14, Basic Blue 1, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic green 1, Basic Blue 77 (également appelé HC Blue 15), Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50 ; Acide Carminique.
- [0055] Parmi les colorants directs quinoniques, on peut citer: Disperse Red 15, Solvent Violet 13, Acid Violet 43, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Blue 1,

Disperse Violet 8, Disperse Blue 3, Disperse Red 11, Acid Blue 62, Disperse Blue 7, Basic Blue 22, Disperse Violet 15, Basic Blue 99, ainsi que les composés suivants : la 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone, la 1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone, la 1-aminopropylamino-anthraquinone, la 5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone, la 2-aminoéthylamino-anthraquinone, la 1,4-bis-(β , γ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone, Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Mordant Red 3, Acid Black 48, HC Blue 16.

[0056] Parmi les colorants directs aziniques, on peut citer : Basic Blue 17, Basic Red 2.

[0057] Parmi les colorants directs indoaminiques, on peut citer:
 2- β -hydroxyéthylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone,
 2- β -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone,
 3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine,
 3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine,
 3-[4'-N-(éthyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

[0058] Les colorant directs naturels sont par exemple choisis parmi la lawsone, la juglone, l'indigo, le leuco indigo, l'indirubine, l'isatine, l'acide hennotannique, l'alizarine, la carthamine, la morine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, l'acide laccaïque la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines, les caroténoïdes, la bétanine, les chlorophylles, les chlorophyllines ou le monascus.

[0059] Parmi les orthodiphénols utiles selon l'invention on peut citer : catéchine, quercétine, braziline, hémateine, hématoxyline, acide chlorogénique, acide caféique, acide gallique, L DOPA, cyanidine, (-)-Epicatéchine, (-)-Epigallocatechine, (-)-Epigallocatechine 3-gallate (EGCG), Isoquercetine, Pomiférine, esculetine, 6,7-Dihydroxy-3-(3-hydroxy-2,4-dimethoxyphenyl)coumarin, Santalin A et B, mangiférine, buteine, Maritimetine, Sulfuretine, Robteine, betanidine, Pericampylinone A., Théaflavine, Proanthocyanidine A2, Proanthocyanidine B2, Proanthocyanidine C1, Procyanidines DP 4-8, Purpurogalline, 5,6-Dihydroxy-2-méthyl-1,4-naphthoquinone, Alizarine, Wedelolactone et les extraits naturels les contenant.

[0060] De préférence, on utilise les colorants directs triarylmethane, et plus préférentiellement, le Basic Violet 2 (New Fuchsin).

[0061] De préférence, le ou les agents colorants choisis parmi les colorants directs représentent de 0,001 % à 15 % en poids, plus préférentiellement de 0,005 % à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0062] *Pigments*

Le ou les agents colorants c) mis en œuvre dans la composition selon l'invention peuvent également être choisis parmi les pigments.

- [0063] Par "pigment", on entend tous les pigments apportant de la couleur aux fibres kératiniques. La solubilité des pigments dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) est inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01 %.
- [0064] Il s'agit de particules solides, blanches ou colorées, naturellement insolubles dans les phases hydrophiles et lipophiles liquides usuellement employées en cosmétique ou rendue insoluble par formulation sous forme de laque, le cas échéant. Plus particulièrement, les pigments sont peu ou pas solubles dans les milieux hydro alcooliques.
- [0065] Les pigments qui peuvent être utilisés sont notamment choisis parmi les pigments organiques et / ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann. On peut notamment citer comme pigments, les pigments organiques et inorganiques tels que ceux définis et décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry « Pigment organics », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a20 371 et ibid, "Pigments, Inorganic, 1. General" 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a20_243.pub3
- [0066] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0067] Les pigments peuvent par exemple être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les laques, les pigments à effets spéciaux tels que les nacres ou les paillettes, et leurs mélanges.
- [0068] Le pigment peut être un pigment minéral. Par "pigment minéral", on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome, le bleu ferrique et l'oxyde de titane.
- [0069] Le pigment peut être un pigment organique. Par "pigment organique", on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, di-cétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.
- [0070] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes

codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

[0071] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise comme pigment(s) des pâtes pigmentaires de pigments organiques telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

- JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ;
- JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ;
- ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ;
- ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ;
- CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ;
- VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ;
- BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ;
- VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ;
- NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).

[0072] Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant :

- un noyau inorganique,
- au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau, et
- au moins un pigment organique recouvrant au moins partiellement le noyau.

[0073] Par "laque", on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation. Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium. Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille.

[0074] A titre d'exemples de laques, on peut citer les produits connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 7 (CI 15 850:1), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

- [0075] Le ou les pigments peuvent aussi être des pigments à effets spéciaux.
- [0076] Par "pigments à effets spéciaux", on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation...). Ils s'opposent par-là même aux pigments colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.
- [0077] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents, photochromes ou thermochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres ou les paillettes.
- [0078] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique notamment du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.
- [0079] Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.
- [0080] A titre illustratif des nacres pouvant être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona), par la société Eckart sous la dénomination Prestige Bronze et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica) et par la société Eckart sous la dénomination Prestige Copper ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502)

(Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), Dark Blue (117324) (Colorona), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

[0081] En plus des nacres sur un support mica, on peut envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

[0082] On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soit les substances fluorescentes à la lumière du jour ou qui produisent une fluorescence ultraviolette, les pigments phosphorescents, les pigments photochromiques, les pigments thermo-chromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.

[0083] La variété des pigments qui peuvent être utilisés dans la présente invention permet d'obtenir une riche palette de couleurs, ainsi que des effets optiques particuliers tels que des effets métalliques, interférentiels.

[0084] La taille du ou des pigments mis en œuvre dans la composition selon la présente invention va généralement de 10 nm à 200 µm, de préférence de 20 nm à 80 µm, et plus préférentiellement de 30 nm à 50 µm.

[0085] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition selon l'invention grâce à un agent dispersant.

[0086] Par "agent dispersant", on entend un composé qui permet de protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polyphénol ou un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces agents dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. Ledit agent peut être chargé, il peut être anionique, cationique, zwitterionique ou neutre.

[0087] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les agents dispersants utilisés sont choisis parmi les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique plus particulièrement et

d'acide gras en C8 à C20 et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750 g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema, les polyphénols tels que l'acide tannique et leurs mélanges.

- [0088] Comme autre dispersant utilisable dans les compositions de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solsperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de poly diméthylsiloxane/oxypropylène tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.
- [0089] Dans un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs polyphénols.
- [0090] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition comprend un ou plusieurs agents colorants choisis parmi les pigments et un ou plusieurs polyphénols en tant qu'agents dispersants.
- [0091] Lorsque la composition comprend des polyphénols, leur teneur totale va de préférence de 1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 2 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 3 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0092] Dans un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre de l'acide tannique.
- [0093] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition comprend un ou plusieurs agents colorants choisis parmi les pigments et de l'acide tannique en tant qu'agent dispersant.
- [0094] Lorsque la composition comprend de l'acide tannique, sa teneur totale va de préférence de 1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 2 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 3 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0095] Les pigments mis en œuvre dans la composition selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0096] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans *Cosmetics and Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les acides aminés ; les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hy-

droxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; les polysaccharides, par exemple le chitosane, la cellulose et ses dérivés ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylmethacrylates ; les polymères et co-polymères contenant des motifs acrylates ; les protéines ; les alcanamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, les polydiméthylsiloxanes, les alcoxysilanes, les alkylsilanes, les siloxy-silicates ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.

- [0097] Les pigments traités en surface mis en œuvre dans la composition selon l'invention peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et/ou avoir subi plusieurs traitements de surface.
- [0098] Les pigments traités en surface utiles dans le cadre de la présente invention peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface bien connues de l'homme de l'art ou trouvés tels quels dans le commerce.
- [0099] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.
- [0100] L'agent organique avec lequel sont traités les pigments peut être déposé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique entre les molécules de l'agent de surface ou création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments.
- [0101] Le traitement en surface peut ainsi être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des pigments et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments ou les charges. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4 578 266.
- [0102] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.
- [0103] L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du poids total des pigments traités en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 10 % en poids.
- [0104] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :
 - un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
 - un traitement Chitosane comme le traitement de surface CTS commercialisé par LCW ;
 - un traitement Triéthoxycaprylsilane comme le traitement de surface AS commercialisé par LCW ;

- un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW;
- un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Lauroyl Lysine comme le traitement de surface LL commercialisé par LCW ;
- un traitement Lauroyl Lysine Diméthicone comme le traitement de surface LL / SI commercialisé par LCW ;
- un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
- un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;
- un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface NAI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Diméthicone / Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface SA / NAI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;
- un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;
- un traitement Lauryl Lysine / Aluminium Tristéarate comme le traitement de surface LL-StAI commercialisé par Daito ;
- un traitement Octyltriéthylsilane comme le traitement de surface OTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Octyltriéthylsilane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FOTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- un traitement Cellulose Microcristalline et Carboxyméthyl Cellulose comme le

traitement de surface AC commercialisé par Daito ;

- un traitement Cellulose comme le traitement de surface C2 commercialisé par Daito;

- un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;

- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.

[0105] Les pigments mis en œuvre dans la composition selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.

[0106] Les compositions mises en œuvre dans la composition selon la présente invention peuvent de plus comprendre un ou plusieurs pigments non traités en surface.

[0107] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les pigments sont des pigments minéraux.

[0108] Selon un autre mode particulier de l'invention, le ou les pigments sont choisis parmi les nacres.

[0109] Selon un mode de mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent de dispersion est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme particulière de taille sous-micronique dans la composition les comprenant.

[0110] Par "sous-micronique" ou en anglais "sub-micronic", on entend des pigments dont la taille particulière a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micromètre (μm), en particulier allant de 0,1 à 0,9 μm , et de préférence allant de 0,2 à 0,6 μm .

[0111] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents en quantité (dispersant : pigment) allant de 0,5 : 1 à 2 : 1, particulièrement allant de 0,6 : 1 à 1,5 : 1 ou mieux allant de 0,6 : 1 à 1,2 : 1.

[0112] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent dispersant est adapté pour disperser les pigments et est compatible avec une formulation durcissable par condensation.

Par "compatible", on entend, par exemple, que ledit agent dispersant est miscible dans la phase huileuse de la composition contenant le ou les pigments, il ne retarde pas, ou ne diminue pas le durcissement. L'agent de dispersion est de préférence cationique.

[0113] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino-silicone. Parmi les agents dispersants appropriés on peut citer :

- les amino-silicones i.e. silicones comprenant un ou plusieurs groupes amino telles que celles commercialisées sous les noms et références :BYK LPX 21879, par BYK, GP-4, GP-6, GP-344, GP-851, GP-965, GP-967 et GP-988-1, commercialisée par Genesee les polymères,

- les acrylates de silicone telles que Tego ® RC 902, Tego ® RC 922, Tego ® RC

1041, et Tego ® RC 1043, par commercialisée Evonik,

- les silicones polydiméthylsiloxanes (PDMS) à groupes carboxyliques tel que X-22162 et X-22370 par Shin-Etsu, époxy de silicone tel que le GP-29, GP-32, GP-502, GP-504, GP-514, GP-607, GP-682, et GP-695, par Genesee Polymers, ou Tego ® RC 1401, Tego ® RC 1403, Tego ® RC 1412, par Evonik.

[0114] Selon un mode de réalisation particulier le ou les agent(s) dispersant(s) sont de type amino-silicone et sont chargées positivement.

[0115] On peut également citer des agents dispersants ayant des groupes chimiques capables de réagir avec les réactifs de la phase huileuse et ainsi sont susceptibles d'améliorer le réseau 3D formée à partir des amino-silicone. Par exemple, des agents dispersants de pigments époxy de silicone peuvent réagir chimiquement avec le ou les groupes amino pré-polymère amino-silicone pour augmenter la cohésion du film amino-silicone comprenant le ou les pigments.

[0116] De préférence, le ou les pigments mis en œuvre dans la composition de l'invention sont choisis parmi les nacres, les noirs de carbone tel que le Black 2, les oxydes de fer notamment rouge, brun ou noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7, les sels de métal alcalin ou alcalino-terreux de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, et leurs mélanges.

[0117] Plus préférentiellement, le ou les pigments mis en œuvre dans la composition sont choisis parmi les noirs de carbone tel que le Black 2, les oxydes de fer notamment rouge, brun ou noir, et leurs mélanges.

[0118] De préférence, le ou les agents colorants choisis parmi les pigments représentent de 0,001 % à 15 % en poids, plus préférentiellement de 0,005 % à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0119] La composition selon l'invention comprend de préférence de l'eau. Avantageusement, la teneur totale en eau va de 25 à 45% en poids, de préférence de 30 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0120] La composition selon l'invention comprend de préférence un ou plusieurs solvants organiques.

[0121] Le ou les solvants organiques peuvent être choisis parmi les monoalcools linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, les polyols, les polyéthylènes glycol, les alcools aromatiques et leurs mélanges.

[0122] Parmi les monoalcools, on peut notamment citer l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol et leurs mélanges, mieux l'éthanol.

[0123] Parmi les polyéthylènes glycol, on peut notamment citer le propylène glycol, le di-propylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol et le pentylène glycol.

[0124] Parmi les polyols, on peut notamment citer le glycérol et le sorbitol.

- [0125] Parmi les alcools aromatiques, on peut notamment citer l'alcool benzylique et le phénoxyéthanol.
- [0126] Avantageusement, la teneur totale en solvants organiques va de 25 à 45% en poids, de préférence de 30 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0127] Dans un mode de réalisation particulier, la teneur totale en éthanol va de 25 à 45% en poids, de préférence de 30 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0128] Dans un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend de l'eau et un solvant organique.
- [0129] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition selon l'invention comprend de l'eau et de l'éthanol.
- [0130] Avantageusement, le rapport pondéral entre la teneur totale en eau et la teneur totale en solvants organiques est de 1.
- [0131] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le rapport pondéral entre la teneur totale en eau et la teneur totale en éthanol est de 1.
- [0132] *Additifs*
 La composition cosmétique selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs composés additionnels différents des composés définis ci-avant, de préférence choisis parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs non ioniques, les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, les agents réducteurs, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les filtres UV, les peptisants, les solubilisants, des parfums, les polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents anti-pelliculaires, les agents antiséborrhéïques, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les agents plastifiants, les agents solubilisants différents des solvants de l'invention, les agents acidifiants, les agents épaississants minéraux ou organiques, notamment les agents épaississants polymériques, les agents anti-oxydants, les hydroxyacides, les parfums, les agents conservateurs, et leurs mélanges.
- [0133] De préférence, lorsque le ou les composés additionnels ci-dessus sont présents dans la composition cosmétique selon l'invention, le ou les composés additionnels sont en général présents en une teneur comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0134] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés additionnels de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition cosmétique de l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- [0135] *Procédé*
 La présente invention concerne également un procédé de coloration des fibres kéra-

tiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

[0136] Le procédé de coloration selon l'invention peut être réalisé sur des fibres kératiniques sèches ou humides, ainsi que sur tous types de fibres, claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.

[0137] Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les fibres sont lavées avant application de la composition cosmétique décrite ci-dessus.

[0138] L'application de la composition cosmétique de l'invention sur les fibres kératiniques peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse ou aux doigts.

[0139] Le procédé de coloration, i.e. application de la composition cosmétique est généralement mis en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25 °C). Le procédé de coloration selon l'invention met généralement en œuvre un temps de pose de la composition selon l'invention, ce temps de pose variant de 15 secondes à 1 heure, de préférence de 1 minute à 15 minutes, tel que 5 minutes.

[0140] À l'issue du procédé de coloration selon l'invention, les fibres kératiniques peuvent être rincées à l'eau. Elles peuvent éventuellement faire l'objet d'un lavage avec un shampoing, suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

[0141] La présente invention concerne également l'utilisation de la composition selon l'invention telle que décrite précédemment pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0142] La présente invention concerne également l'utilisation d'un polymère de coordination susceptible d'être obtenu à partir d'un ou plusieurs sels de zinc, tels que définis précédemment, et d'un ou plusieurs composés de type imidazole de formule (I) tels que définis précédemment pour immobiliser un ou plusieurs agents colorants sur les fibres kératiniques, en particulier les cheveux.

Au sens de la présente invention, le polymère de coordination représente un réseau hybride en trois dimensions, constitué de liaisons métal-ligand.

En particulier, le polymère de coordination selon l'invention est formé à partir d'un précurseur à base d'ions Zn(II) avec un ou plusieurs ligand(s) correspondant à la base conjuguée du composé de type imidazole de formule (I) telle que définie précédemment, plus particulièrement le polymère de coordination selon l'invention est formé à partir d'un sel de zinc Zn (II) et de 1 à 4 composés de type imidazole de formule (I) tels que décrits précédemment.

[0143] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

[0144] **Exemples**

Dans les exemples qui suivent, toutes les quantités sont indiquées en pourcentage massique de matière active (MA) par rapport au poids total de la composition (sauf mention contraire).

1. Exemple 1

[0145] *i) Préparation des compositions A à I :*

Une solution hydroalcoolique a été préparée en mélangeant un ratio équimassique d'eau et d'éthanol absolu.

Pour les compositions A à D et G à I, un pigment (oxyde de fer rouge) a ensuite été ajouté avec de l'acide tannique. Pour les compositions E et F, un pigment (noir de carbone) a ensuite été ajouté.

Pour les compositions A, B, E, G à I, le chlorure de zinc a ensuite été dissous à ce mélange.

Pour les compositions A, C, E, G à I, le benzimidazole (Bim) a alors été ajouté. Pour les compositions A, E, G à I, le ratio molaire final entre le chlorure de zinc et le benzimidazole (Zn/Bim) est indiqué dans les tableaux ci-dessous.

Le détail des compositions est indiqué dans les Tableaux 1 et 2 ci-dessous :

[0146] [Tableaux1]

	Composition A (invention)	Composition B (comparative)	Composition C (comparative)	Composition D (comparative)
Oxyde de fer rouge	6	6	6	6
Acide tannique	5	5	5	5
Noir de carbone	-	-	-	-
Eau/éthanol 50/50 w/ w%	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100
Chlorure de zinc	4	4	-	-
Benzimidazole	15	-	15	-
Ratio Zn/Bim	1/4	-	-	-

[0147] [Tableaux2]

	Composition E (invention)	Composition F (comparative)	Composition G (invention)	Composition H (invention)	Composition I (invention)
Oxyde de fer rouge	-	-	6	6	6
Acide tannique	-	-	5	5	5
Noir de carbone	4	4	-	-	-
Eau/éthanol 50/50 w/w%	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100
Chlorure de zinc	4	-	4	4	4
Benzimidazo le	15	-	11,25	7,5	3,75
Ratio Zn/ Bim	1/4	-	1/3	1/2	1/1

[0148] ii) Protocole :

Chaque composition cosmétique indiquée dans les tableaux ci-dessus est appliquée sur une mèche de cheveux naturels à 90% blancs, secs de manière à couvrir la mèche de manière homogène, à raison de 1 g de composition par gramme de mèche, pour un temps de pose de 5 min.

Les mèches de cheveux sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux.

Les cheveux sont colorés de manière homogène et intense.

Ensuite, les mèches de cheveux ainsi colorés sont soumises à un shampoing de manière à évaluer la ténacité (la rémanence) de la coloration.

[0149] iii) Protocole du shampoing :

Les évaluations de résistance au shampoing ont été conduites selon le protocole de shampoing suivant, 24h après application des compositions selon le protocole d'application décrit précédemment :

Les mèches de cheveux colorées sont peignées, humidifiées sous l'eau à 35 °C avant d'être passées entre les doigts 5 fois pendant 5 secondes. Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts.

Un shampoing standard (Garnier Ultra Doux) est appliqué de manière homogène sur les mèches colorées à raison de 0,4 g de shampoing standard par gramme de mèches, en malaxant doucement les mèches de cheveux dans sa longueur (6 passages) pendant 15 s, de la racine à la pointe.

Les mèches de cheveux sont ensuite placées dans un verre de montre et laissées reposer pendant 1 min.

Ensuite, les mèches de cheveux sont rincées à l'eau en passant les mèches entre les doigts (15 passages). Les mèches de cheveux sont ensuite essorées entre deux doigts avant le shampoing suivant.

Une fois que les épreuves de plusieurs shampooings sont effectuées, les mèches de cheveux sont peignées et séchées au sèche-cheveux.

[0150] iv) Résultats :

La rémanence de la couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE $L^*a^*b^*$, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotomètre CM3600D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse).

Dans ce système $L^*a^*b^*$, L^* représente l'intensité de la couleur, a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune.

La montée de la couleur ΔE est calculée selon l'équation suivante :

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

Dans cette équation, L_0^* , a_0^* et b_0^* sont les coordonnées de la mèche non-colorée (BN-90) et L^* , a^* et b^* les coordonnées d'une mèche colorée.

[0151] La rémanence de la coloration est évaluée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches colorées avant shampoing, puis après avoir subi 1 à 3 shampooings selon le protocole décrit ci-dessus. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la couleur est rémanente aux shampooings.

La valeur de ΔE est calculée selon l'équation suivante :

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

Dans cette équation, $L^*a^*b^*$ représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux et après avoir subi 1 shampoing, et $L_0^*a_0^*b_0^*$ représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux mais avant le shampoing.

Plus la valeur de ΔE est faible, plus la couleur est rémanente aux shampooings.

[0152] Les résultats sont indiqués dans le tableau 3 ci-dessous :

[0153] [Tableaux3]

Compositions	Nombre de shampooings	L*	a*	b*	dE (montée)	ΔE
Ref BN-90	-	60,14	0,71	15,47	-	-
Composition A (invention)	0	33,25	20,78	13,66	33,60	-
	1	36,81	21,51	15,77	31,26	4,20
	3	42,77	18,68	15,8	24,99	9,98
Composition B (comparative)	0	32,54	26,43	20,11	38,01	-
	1	55,87	16,02	21,15	16,88	25,57
Composition C (comparative)	0	38,42	19,61	13,49	28,86	-
	1	47,89	19,99	20,78	23,45	11,96
Composition D (comparative)	0	33,08	21,93	15,1	34,39	-
	1	48,39	13,35	17,51	17,38	17,71
Composition E (invention)	0	19,24	0,09	0,09	43,70	-
	1	19,41	0,14	0,92	43,25	0,85
	3	29,47	0,89	2,27	33,39	10,49
Composition F (comparative)	0	18,36	-0,07	0,27	44,65	-
	1	36,37	0,24	5,05	25,96	18,64
Composition G (invention)	0	39	25,37	19,24	32,70	-
	1	47,25	17,95	17,75	21,65	11,20
	3	52,42	15,81	19,42	17,41	16,48
Composition H (invention)	0	38,24	24,64	17,98	32,54	-
	1	45,93	20,04	18,13	24,14	8,96
	3	51,31	14,04	17,72	16,15	16,83
Composition I (invention)	0	36,02	24,39	17,26	33,85	-
	1	40,79	21,48	16,47	28,40	5,64
	3	47,2	17,6	16,71	21,31	13,09

[0154] Après 1 shampoing, les valeurs ΔE obtenues avec les compositions selon l'invention (A, E, G, H et I) sont plus faibles que celles obtenues avec les compositions comparatives (B, C, D et F).

[0155] Ainsi le gainage coloré des fibres kératiniques à partir des compositions selon

l'invention présente une amélioration de la rémanence de la couleur aux shampoings.

2. Exemple 2

[0156] i) Préparation des compositions J à M :

Une solution hydroalcoolique a été préparée en mélangeant un ratio équimassique d'eau et d'éthanol absolu.

La colorant New fuchsin (Basic Violet 2) a ensuite été ajouté.

Puis, du nitrate de zinc a ensuite été dissous à ce mélange, avant l'ajout de benzi-midazole (Bim) ou de 2-ethylimidazole (Etlm).

[0157] Le détail des compositions est indiqué dans le Tableau 4 ci-dessous :

[0158] [Tableaux4]

	Composition J (invention)	Composition K (comparative)	Composition L (invention)	Composition M (comparative)
New Fuchsin	0,05	0 ,05	0,01	0 ,01
Nitrate de zinc, 6H ₂ O	8,71	8,71	0,36	0,36
Benzimidazole	15	-	1,77	-
2-ethylimidazole	-	12,2	-	1,44
Eau/éthanol 50/50 w/w%	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100
Ratio Zn/Bim ou Zn/Etlm	1/4	1/4	1/12,5	1/12,5

[0159] ii) Protocole :

Chaque composition cosmétique indiquée dans le tableau ci-dessus est appliquée sur une mèche de cheveux naturels à 90% blancs, secs de manière à couvrir la mèche de manière homogène, à raison de 1 g de composition par gramme de mèche (compositions J et K) ou dans une goulotte à raison de 20 g de composition par gramme de mèche (compositions L et M), pour un temps de pose de 5 min.

Les mèches de cheveux sont ensuite peignées et séchées au sèche-cheveux.

Les cheveux sont colorés de manière homogène et intense.

Ensuite, les mèches de cheveux ainsi colorés sont soumises à un shampoing de manière à évaluer la ténacité (la rémanence) de la coloration.

[0160] iii) Protocole du shampoing :

Les mèches sont lavées à l'aide d'un shampoing standard (Garnier Ultra Doux) à T = 24 h suivant l'application du traitement.

Les mèches de cheveux sont ensuite rincées, peignées et séchées au sèche-cheveux.

[0161] iv) Résultats :

La rémanence de la couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE L*a*b*, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotomètre CM3600D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse).

[0162] Le calcul de la montée de couleur dE et de la rémanence de la coloration ΔE est réalisé tel que décrit dans l'exemple 1.

Les résultats sont présentés dans les tableaux 5 et 6 ci-dessous :

[0163] [Tableaux5]

Compositions	Nombre de shampooings	L*	a*	b*	dE (montée)	ΔE
Ref BN-90	-	60,14	0,71	15,47	-	-
Composition J (invention)	0	37,1	33,3	-11,11	47,95	-
	1	48,44	33,18	-11,35	43,71	11,34
Composition K (comparative)	0	40,99	21,13	-2,39	33,21	-
	1	54,89	9,38	8,08	12,54	21,00

[0164] [Tableaux6]

Compositions	Nombre de shampooings	L*	a*	b*	dE (montée)
Ref BN-90	-	60,14	0,71	15,47	-
Composition L (invention)	0	50,41	22,64	-1,56	29,42
Composition M (comparative)	0	47,93	18,39	1,93	25,40

[0165] La composition K (comparative) présente une rémanence à 1 shampoing inférieure à la composition inventive J (selon l'invention).

Les compositions L et M reprennent les ratios de Zn et de ligand décrits dans le brevet

[0166] Par ailleurs, la composition L (selon l'invention) permet d'obtenir une meilleure montée de couleur par rapport à la composition M comparative.

[0167] La mèche de cheveux de la composition J selon l'invention et lavée avec un shampoing présente une plus faible valeur de ΔE par rapport aux exemples témoins.

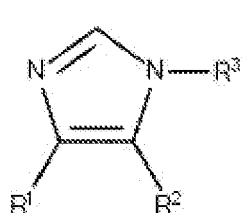
[0168] Ainsi le gainage coloré des fibres kératiniques à partir des compositions selon l'invention présente une amélioration de la rémanence de la couleur aux shampooings.

Revendications

[Revendication 1]

Composition cosmétique comprenant :

a) un ou plusieurs composés de type imidazole de formule générale (I) :



dans laquelle R¹ et R² représentent indépendamment :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi : -C(O)OR et -NR'R'', avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle et R' et R'' représentant indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle ;

R¹ et R² pouvant former avec l'atome de carbone qui les portent un (hétéro)cycle de 4 à 8 chaînons, de préférence de 4 à 6 chaînons ; et

R³ représente :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe (C₁-C₆)alkyle,

b) un ou plusieurs sels de zinc, et

c) un ou plusieurs agents colorants choisis parmi les colorants directs et/ou les pigments.

[Revendication 2]

Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les composés de type imidazole de formule générale (I) sont ceux dans laquelle R¹ et R² forment avec l'atome de carbone qui les portent un (hétéro)cycle de 4 à 8 chaînons, préférentiellement de 4 à 6 chaînons et R³ représente un atome d'hydrogène, plus préférentiellement le composé de type imidazole de formule (I) est le benzimidazole.

[Revendication 3]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale du ou des composés de type imidazole de formule (I) va de 2 à 20% en poids, de préférence de 10 à 20% en poids, plus préférentiellement encore de 12 à 18% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 4]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les sels de zinc b) sont choisis les sels organiques de zinc, les sels inorganiques de zinc et leurs mélanges, de

préférence parmi les sels d'acide minéral de zinc, plus préférentiellement parmi $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (nitrate de zinc), ZnCl_2 (chlorure de zinc), ZnBr_2 (bromure de zinc), ZnI_2 (iodure de zinc), $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (perchlorate de zinc), ZnSO_4 (sulfate de zinc), $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (phosphate de zinc), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})$ (acétate de zinc), $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (citrate de zinc), $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_2$ (méthacrylate de zinc), $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CHCO}_2)_2$ (acrylate de zinc), $\text{Zn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (propoxyde de zinc), $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7)$ (acétylacétonate de zinc), $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{S})_2$ (zinc acetylmethionate), $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ (aspartate de zinc), ZnCO_3 (carbonate de zinc), $\text{Zn}_5(\text{CH}_3\text{O}_6)_2$ (hydroxyde de carbonate de zinc), coceth sulfate de zinc (Zinc coceth sulfate), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Zn}$ (gluconate de zinc), $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$ (glycinate de zinc), $\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{O}_8\text{Zn}$ (glycyrrhétinate de zinc), Zinc hydrolyzed collagen, $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ (lactate de zinc), $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Zn}$ (laurate de zinc), $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{Zn}$ (myristate de zinc), ZnO (oxyde de zinc), $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{Zn}$ (palmitate de zinc), Zinc PCA (Sel de zinc de l'acide pyrrolidone-carboxylique), $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_2$ (zinc phenolsulfonate), $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2$ (pyrithione de zinc), $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{Zn}$ (ricinoléate de zinc), $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Zn}$ (salicylate de zinc), $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$ (stéarate de zinc), ZnS (sulfure de zinc), $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Zn}$ (undécylénate de zinc), ZINC DNA (sel de zinc de l'acide désoxyribonucléique) et leurs mélanges, plus préférentiellement encore parmi $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (nitrate de zinc), ZnCl_2 (chlorure de zinc), et leurs mélanges.

- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale du ou des sels de zinc b) va de 0,5 à 10% en poids, de préférence de 1 à 8% en poids, plus préférentiellement de 3 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ratio molaire entre la teneur totale en sels de zinc b) et la teneur totale en composés de type imidazole de formule générale (I) va de 1/1 à 1/4.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents colorants choisis parmi les pigments sont choisis parmi les nacres, les noirs de carbone tel que le Black 2, les oxydes de fer notamment rouge, brun ou noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7, les sels de métal alcalin ou alcalino-terreux de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, et leurs mélanges, de préférence parmi les noirs de carbone tel que le Black 2,

- les oxydes de fer notamment rouge, brun ou noir, et leurs mélanges.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents colorants choisis parmi les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs triarylmethane, de préférence le colorant direct est le Basic Violet 2 (New Fuchsin).
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale en agents colorants c) va de 0,001 % à 15 % en poids, plus préférentiellement de 0,005 % à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'eau, de préférence dans une teneur totale allant de 25 à 45% en poids, de préférence de 30 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs solvants organiques, de préférence choisis parmi les monoalcools linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, les polyols, les polyéthylènes glycol, les alcools aromatiques et leurs mélanges.
- [Revendication 12] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur totale en solvants organiques va de 25 à 45% en poids, de préférence de 30 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'acide tannique, de préférence dans teneur totale allant de préférence de 1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 2 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 3 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 14] Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 15] Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 908403
FR 2207532

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		
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 11 mai 2016 (2016-05-11), anonymous: "Shampoo", XP093033797, Database accession no. 3994817	1, 3-11, 14, 15	A61K8/49 A61K8/27 A61Q5/06
Y	* liste des ingrédients; le document en entier * -----	1-15	
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 17 septembre 2012 (2012-09-17), anonymous: "Two-Way Cake SPF 25 PA++", XP093033788, Database accession no. 1871794	1-7, 9, 11, 14, 15	
Y	* liste des ingrédients; le document en entier * -----	1-15	
X	DATABASE WPI Week 200368 Thomson Scientific, London, GB; AN 2003-718525 XP002808941, & KR 2003 0033225 A (AMOREPACIFIC CORP) 1 mai 2003 (2003-05-01)	1, 3-6, 9, 10, 13-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	* abrégé WPI * -----	1-15	
Y	EP 0 695 162 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 7 février 1996 (1996-02-07) * revendications 1, 5, 12; exemple 2; tableau 2 * -----	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 mars 2023		Briand, Benoit	
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 2207532 FA 908403**

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 **28-03-2023**
 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
KR 20030033225 A	01-05-2003	AUCUN	
EP 0695162 A1	07-02-1996	AT 154509 T	15-07-1997
		DE 4314317 A1	03-11-1994
		DK 0695162 T3	26-01-1998
		EP 0695162 A1	07-02-1996
		ES 2105707 T3	16-10-1997
		GR 3024067 T3	31-10-1997
		JP H08509478 A	08-10-1996
		US 5616150 A	01-04-1997
		WO 9424988 A1	10-11-1994