

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 029 406

②1 N° d'enregistrement national : **14 62050**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/29 (2016.01), A 61 K 8/90, 8/81, 8/49, A 61 Q 5/10**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② **Date de dépôt** : 08.12.14.

⑫③ **Priorité** :

⑫④ **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 10.06.16 Bulletin 16/23.

⑫⑤ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② **Inventeur(s)** : LALLEMAN BORIS, LAGRANGE ALAIN et ALBOUY FRANCOISE.

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

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

⑫④ **PROCEDE DE COLORATION CAPILLAIRE METTANT EN OEUVRE AU MOINS UN COLORANT, UN SEL DE TITANE, ET UN POLYMERE EPAISSISSANT ANIONIQUE.**

⑫⑤ La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées à partir d'une ou plusieurs compositions cosmétiques comprenant a) un ou plusieurs colorant(s), b) un ou plusieurs sel(s) de titane et éventuellement b1) au moins un acide carboxylique et c) un ou plusieurs polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique, et d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène.

FR 3 029 406 - A1



**Procédé de coloration capillaire mettant en œuvre au moins un colorant,
un sel de titane, et un polymère épaississant anionique**

La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées à partir d'une ou plusieurs compositions cosmétiques comprenant a) un ou plusieurs colorant(s), b) un ou plusieurs sel(s) de titane et b1) éventuellement un ou plusieurs acides carboxyliques particuliers c) un ou plusieurs polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique et d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène.

Il est connu d'obtenir des colorations dites « *permanentes* » avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés. On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues en associant ces bases d'oxydation à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques. Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂ ou eau oxygénée) à titre d'agent oxydant, à laisser diffuser, puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements.

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

40

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

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

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

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

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

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

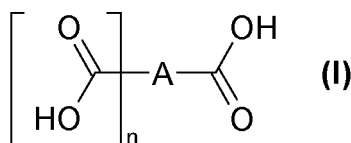
D'autres documents décrivent l'utilisation d'ODPs associés à des sels de Mn, Zn et d'autres sels métalliques dont les sels de titane et un agent oxydant chimique (FR297673, WO2011/086284, WO2011/086282, et FR2951374).

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

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

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

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



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

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

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

c) un ou plusieurs polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique;

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

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

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

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

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

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

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

25

a) le ou les colorant(s)

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

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

35 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les colorant(s) est(sont) choisi(s) parmi les précurseurs de colorant d'oxydation, plus particulièrement choisis parmi les bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs coupleurs.

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

40 Préférentiellement, la ou les bases d'oxydation de l'invention sont choisies parmi les

paraphénylènediamines et les bases hétérocycliques.

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

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl
 paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylène-diamine, la 2,6-diméthyl
 25 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide sont
 particulièrement préférées.

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

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

d'addition avec un acide.

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

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

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

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

A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
 15 l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine
 20 ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-
 25 amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; le 2-β-hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; le 2-(4-diméthylpiperazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; ainsi que leurs sels d'addition.

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

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

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88 169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4 hydroxy 2,5,6-
 40 triaminopyrimidine, la 2 hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4 dihydroxy 5,6-

diaminopyrimidine, la 2,5,6 triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5 diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phényl pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. De préférence les bases d'oxydation hétérocycliques de l'invention sont choisies parmi les 4,5-diaminopyrazoles telle que le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino-1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

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

A titre de dérivés pyrazoliques, on peut également citer les diamino N,N-dihydropyrazolopyrazolones et notamment celles décrites dans la demande FR-A-2 886 136 telles que les composés suivants et leurs sels d'addition : 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4-amino-5-(3-diméthylamino-pyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

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

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

one et/ou un de leurs sels.

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

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

10 A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy benzène, le 1-hydroxy-3-aminobenzène, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino-2-chloro-6-méthyl phénol, le 2-méthyl-5-hydroxyéthylaminophénol, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le 15 sésamol, le thymol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, 20 la 1-H-3-méthyl pyrazole-5-one, la 1-phényl-3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, leurs sels d'addition avec un acide, et leurs mélanges.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition 25 avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

Dans le cadre de la présente invention, le ou les coupleurs sont généralement présents en quantité totale allant de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la 30 composition colorante, de préférence allant de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition colorante.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les colorant(s) est(sont) choisi(s) parmi les colorants directs.

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

Ces colorants directs sont en particulier choisis parmi ceux classiquement utilisés en coloration directe tous les colorants aromatiques et/ou non aromatiques d'utilisation courante tels que les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, 40 les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs

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

5

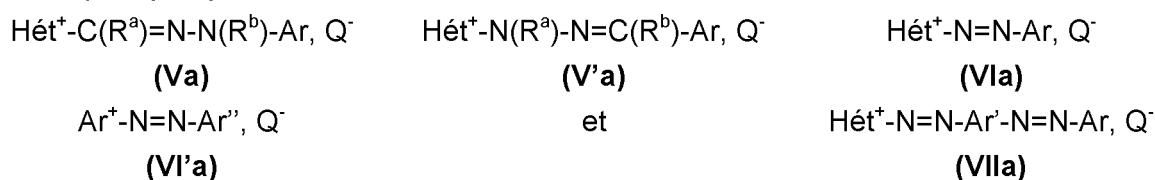
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les colorant(s) est(sont) choisi(s) parmi les colorants directs anioniques ou colorants communément appelés colorants directs « acides » ou « acid dyes » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par colorants directs anioniques on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

10

15

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

20



25

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

30

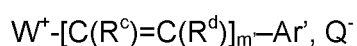
35

- **Hét⁺** représentant un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C_1 - C_8)alkyle tels que méthyle ;
- **Ar⁺** représentant un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C_1 - C_8)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;
- **Ar** représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) (C_1 - C_8)alkyle éventuellement substitué, ii) (C_1 - C_8)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C_1 - C_8)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements

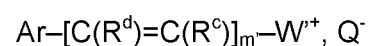
alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;

- 5 • **Ar'** est un groupement divalent (hétéro)arylène éventuellement substitué tel que phénylène particulièrement para-phénylène, ou naphthalène, éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, ou (C₁-C₈)alcoxy ;
- 10 • **Ar''** est un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- 15 • **R^a** et **R^b**, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;
ou alors le substituant **R^a** avec un substituant de Het⁺ et/ou **R^b** avec un substituant de Ar et/ou **R^a** avec **R^b** forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ;
particulièrement **R^a** et **R^b**, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;
- 20 • **Q⁻** représente un contre ion anionique tel que défini précédemment.

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



(VIIIa)



(VIII'a)

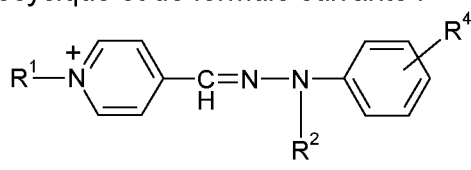
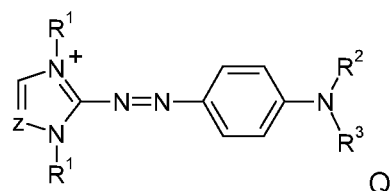
formules (VIIIa) ou (VIII'a) avec :

- 25 • **W⁺** représentant un groupement hétérocyclique ou hétéroaryle cationique, particulièrement comprenant un ammonium quaternaire éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupement hydroxyles ;
- **W'⁺** représentant un hétérocyclique ou hétéroaryle tel que défini pour **W⁺** ;
- 30 • **Ar** représentant un groupement (hétéro)aryle tel que phényle ou naphyle, éventuellement substitués préférentiellement par i) un ou plusieurs atomes d'halogène, tel que le chlore, fluor ; ii) un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, de préférence en C₁-C₄ tel que méthyle; iii) un ou plusieurs groupements hydroxyle ; iv) un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alcoxy tel que méthoxy ; v) un ou plusieurs groupements hydroxy(C₁-C₈)alkyle tel que hydroxyéthyle, vi) un ou plusieurs
- 35 groupements amino ou (di)(C₁-C₈)alkylamino, de préférence avec la partie alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle tels que (di)hydroxyéthylamino, vii) par un ou plusieurs groupements acylamino ; viii) un ou

plusieurs groupements hétérocycloalkyle tels que pypérazinyle, pypéridinyle ou hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons tels que pyrrolidinyle, pyridinyle et imidazolinyne ;

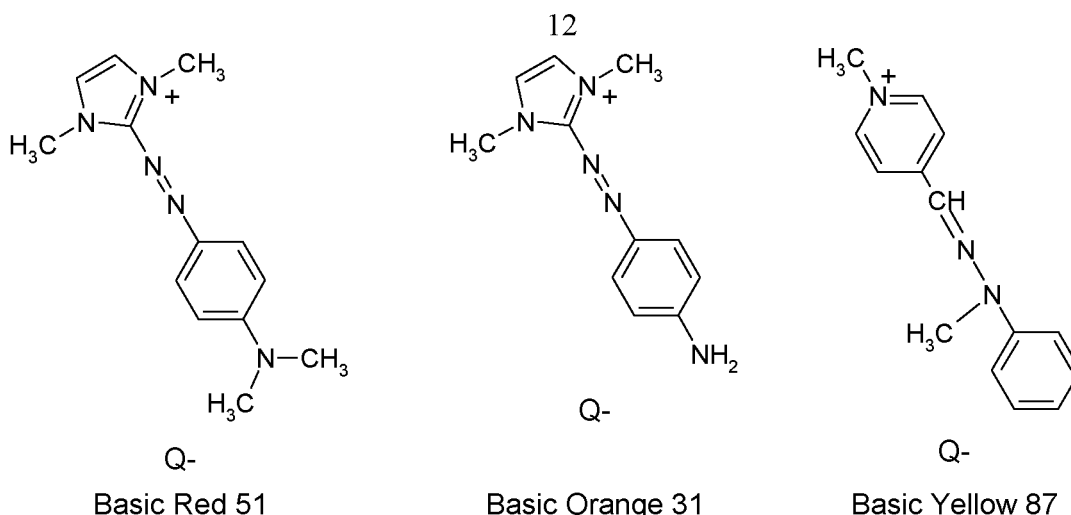
- **Ar'** est un radical (hétéro)aryle tel que défini pour Ar ;
- **m'** représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4, particulièrement m vaut 1 ou 2 ; plus préférentiellement 1 ;
- **R^c, R^d**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement en C₁-C₄, ou alors R^c contigu à W⁺ ou W⁺ et/ou R^d contigu à Ar ou Ar' et/ou R^c et R^d contigu forment avec les atomes forment avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle, particulièrement R^c est contigu à W⁺ ou W⁺ et forme un (hétéro)cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
- **Q⁻** tel que défini précédemment, de préférence représente un halogénure ou un mésylate.

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

**(Va-1)****(VIa-1)**

20 formules **(Va-1)** et **(VIa-1)** avec :

- **R¹** représentant un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;
 - **R²** et **R³**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ; et
 - **R⁴** représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R⁴ est un atome d'hydrogène,
 - **Z** représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
 - **Q⁻** tel que défini précédemment, de préférence représente un halogénure ou un mésylate.
- 30 Particulièrement les colorants de l'invention sont choisis parmi ceux de formule (IIIa-1) et (IVa-1) est choisie parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés :



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

- 5 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le ou les colorant(s) est(sont) choisi(s) parmi les colorants d'origine naturelle ou colorants dits naturels.

Parmi les colorants naturels, on peut citer la lawsone, la juglone, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines, les polyphénols ou orthodiphénols (ODPs) et tous les extraits riches en ODPs. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné et/ou d'indigo.

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

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

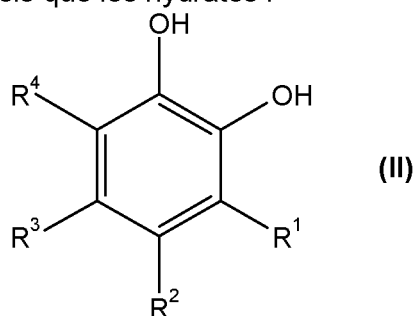
20 Le cycle aromatique est plus particulièrement un cycle aryle condensé ou hétéroaromatique condensé i.e. contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tel que le benzène, le naphthalène, le tétrahydronaphtalène, l'indane, l'indène, l'antracène, le phénanthrène, l'indole, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydrobenzofuranne, le chromane, l'isochromane, le chromène, 25 l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine, ledit cycle aromatique comportant au moins deux groupes hydroxy portés par deux atomes de carbone adjacents du cycle aromatique. Préférentiellement, le cycle aromatique des ODPs selon l'invention est un cycle benzénique.

Par « cycle condensé », on entend qu'au moins deux cycles saturés ou insaturés,

hétérocycliques ou non, présentent une liaison commune c'est-à-dire qu'au moins un cycle soit accolé à un autre cycle.

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

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



10 formule (II) dans laquelle :

- R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent : i) un atome d'hydrogène, ii) d'halogène, ou un groupe choisi parmi iii) hydroxy, iv) carboxy, v) carboxylate de (C_1 - C_{20})alkyle ou (C_1 - C_{20})alcoxycarboxyle, vi) amino éventuellement substitué, vii) (C_1 - C_{20})alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, viii) (C_2 - C_{20})alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, ix) cycloalkyle éventuellement substitué, x) (C_1 - C_{20})alcoxy, xi) (C_1 - C_{20})alcoxy(C_1 - C_{20})alkyle, xii) (C_1 - C_{20})alcoxyaryle, xiii) aryle pouvant être éventuellement substitué, xiv) aryle, xv) aryle substitué, xvi) hétérocyclique, saturé ou non, porteur ou non d'une charge cationique ou anionique, éventuellement substitué et/ou éventuellement condensé avec un cycle aromatique de préférence benzénique, ledit cycle aromatique étant éventuellement substitué particulièrement par un ou plusieurs groupes hydroxy ou glycosyloxy, xvii) un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium ;

15 ou deux des substituants portés par deux atomes de carbone adjacents $R^1 - R^2$, $R^2 - R^3$ ou $R^3 - R^4$ forment conjointement avec les atomes de carbone les portant un cycle saturé ou insaturé, aromatique ou non, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes. Particulièrement, le composé de formule (II) comprend de un à quatre cycles.

20 Un mode de réalisation particulier de l'invention concerne un ou plusieurs ODP(s) de formule (II) dont deux substituants adjacents $R^1 - R^2$, $R^2 - R^3$ ou $R^3 - R^4$ ne peuvent former avec les atomes de carbone qui les portent un radical pyrrolyle. Selon une variante, R^2 et R^3 forment un radical pyrrolyle ou pyrrolidinyle condensé au cycle benzénique portant les deux hydroxy.

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

donnée :

- les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi éventuellement substitués ;
- les radicaux « *alkyle* » sont des radicaux hydrocarbonés, saturés, linéaires ou ramifiés, généralement en C₁-C₂₀, particulièrement en C₁-C₁₀, de préférence les radicaux alkyles en C₁-C₆, tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle ;
- les radicaux « *alcényle* » sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, insaturés en C₂-C₂₀ ; de préférence comprenant au moins une double liaison tels que éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et décylène ;
- les radicaux « *aryle* » sont des radicaux carbonés mono ou polycycliques, condensés ou non, comprenant préférentiellement de 6 à 30 atomes de carbone et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement choisis parmi le radical aryle est un phényle, biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, et tétrahydronaphthyle ;
- les radicaux « *alcoxy* » sont des radicaux alkyle-oxy avec alkyle tel que défini précédemment, de préférence en C₁-C₁₀, tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy ;
- les radicaux « *alcoxy alkyle* » sont des radicaux (C₁-C₂₀)alcoxy(C₁-C₂₀)alkyle, tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc ;
- les radicaux « *cycloalkyle* » sont des radicaux cycloalkyles en C₄-C₈, de préférence les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle ; les radicaux cycloalkyles peuvent être des radicaux cycloalkyles substitués, en particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxy, amine et cétone ;
- les radicaux « *alkyle* » ou « *alcényle* » lorsqu'ils sont « *éventuellement substitué* », peuvent être substitués par au moins un atome ou groupe porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi : i) halogène; ii) hydroxy ; iii) (C₁-C₂)alcoxy; iv) (C₁-C₁₀)alcoxycarbonyle ; v) (poly)hydroxy(C₂-C₄)alcoxy; vi) amino ; vii) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ; viii) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄)alkyle, préférentiellement méthyle ; ix) amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins : a) un groupe hydroxy, b) un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux (C₁-C₃)alkyle éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote, c) un groupe ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle en C₁-C₄; et M⁻ représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant, d) ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄)alkyle,

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

- 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ; xi) acylamino (-N(R)-C(O)-R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ; xii) carbamoyle ((R)₂N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy ; xiii) alkylsulfonylamino (R'S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ; xiv) aminosulfonyle ((R)₂N-S(O)₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy, xv) carboxy sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ; xvi) cyano ; xvii) nitro ; xviii) polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ; xix) un glycosylcarbonyle ; xx) un groupe phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ; xxi) un groupe glycosyloxy ; et xxii) un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ;
- par radical « *glycosyle* », on entend au sens de la présente invention un radical issu d'un mono ou polysaccharide ;
 - les radicaux « *contenant un ou plusieurs atomes de silicium* » sont de préférence des radicaux poly-diméthylsiloxane, poly-diphénylsiloxane, poly-diméthylphénylsiloxane, stéaroxy-diméthicone ;
 - les radicaux « *hétérocycliques* » sont des radicaux comprenant dans au moins un cycle un ou plusieurs hétéroatomes particulièrement choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par notamment un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, carboxy, hydroxy, amine ou cétone. Ces cycles peuvent contenir un ou plusieurs groupes oxo sur les atomes de carbone de l'hétérocycle ; parmi les radicaux hétérocycliques utilisables, on peut notamment citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle ; encore plus préférentiellement, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle, isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes OH.

35 Le ou les ODP(s) utile(s) dans le procédé de l'invention peu(ven)t être naturel(s) ou synthétique(s). Parmi les ODPs naturels, on inclut les composés qui peuvent être présents dans la nature et qui sont reproduits par (hémi)synthèse chimique.

40 Les sels des ODPs de l'invention peuvent être des sels d'acides ou de bases. Les acides peuvent être minéraux ou organiques. De préférence, l'acide est l'acide

chlorhydrique qui conduit aux chlorures.

Par « *agents alcalinisants* » on entend les bases telles que définies pour e) peuvent être minérales ou organiques. Particulièrement les bases sont des hydroxydes alcalins tels que la soude qui conduit à des sels de sodium.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend comme ingrédient a) un ou plusieurs ODP(s) synthétique(s) qui n'existent pas dans la nature.

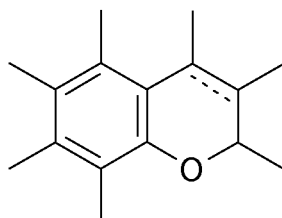
10 Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la composition utile dans le procédé de coloration des fibres kératiniques comprend comme ingrédient a) un ou plusieurs d'ODP(s) naturel(s).

Plus particulièrement, le ou les ODP(s) utilisable(s) dans le procédé de l'invention selon a) (est)sont en particulier :

- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épichatéchine,
- les flavonols comme la quercétine,
- 15 - les anthocyanidines comme la cyanidine, la delphinidine, la pétunidine,
- les anthocyanines ou les anthocyanes comme la myrtilline,
- les orthohydroxybenzoates, par exemple les sels d'acide gallique,
- les flavones comme la lutéoline,
- les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement
- 20 oxylés (par exemple glucosylés),
- la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique,
- 25 - les orthopolyhydroxycoumarines,
- les orthopolyhydroxisocoumarines,
- les orthopolyhydroxycoumarones,
- les orthopolyhydroxisocoumarones,
- les orthopolyhydroxychalcones,
- 30 - les orthopolyhydroxychromones,
- les quinones,
- les hydroxyxanthonés,
- le 1,2 dihydroxybenzène et ses dérivés,
- le 1,2,4 trihydroxybenzène et ses dérivés,
- 35 - le 1,2,3 trihydroxybenzène et ses dérivés,
- le 2,4,5 trihydroxytoluène et ses dérivés,
- les proanthocyanidines et notamment les proanthocyanidines A1, A2, B1, B2, B3 et C1,
- les composés chromaniques et chroméniques
- 40 - les proanthocyanines,

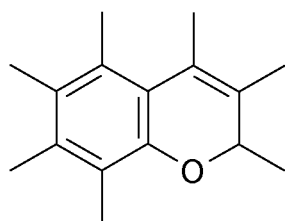
- l'acide tannique,
- l'acide ellagique,
- et les mélanges des composés précédents.

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

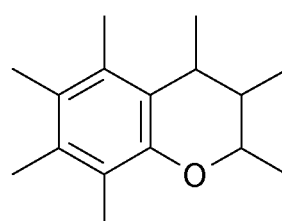


(A)

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



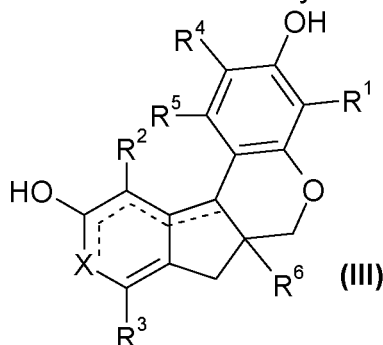
(A1)



(A2)

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

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



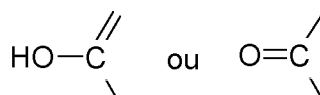
(III)

ainsi que ses formes tautomères et/ou mésomères, ses stéréoisomères, ses sels d'addition avec un acide ou une base cosmétiquement acceptable, et ses hydrates ; Formule (III) dans laquelle :

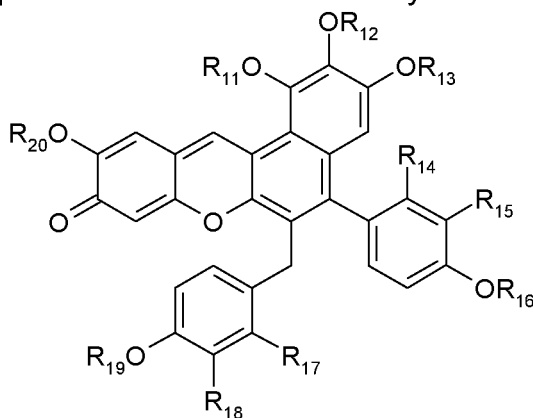
- --- représente une simple liaison carbone-carbone ou une double liaison carbone-carbone, l'enchaînement de ces liaisons --- désigne deux simples liaisons carbone-carbone et deux doubles liaisons carbone-carbone, lesdites

liaisons étant conjuguées,

- X représente un groupement :



- 5
- R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle éventuellement substitué, alcoxy éventuellement substitué, ou un groupe acyloxy éventuellement substitué ; et
- formule (IV), comprenant dans sa structure le bicyclic de formule (A1) :

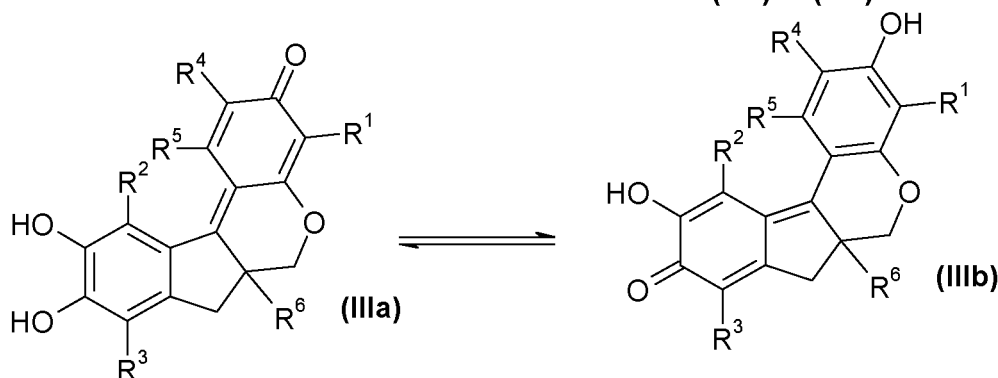


(IV)

- 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 ;
- Formule (IV) dans laquelle :

- 15
- R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₆, R₁₉ et R₂₀, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, et
 - R₁₄, R₁₅, R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical alcoxy en C₁-C₄.

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



- 20
- 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 i) un atome d'halogène; ou un groupement ii) hydroxy, iii) alkoxy en C₁-C₂, iv) alcoxycarbonyle en C₁-C₁₀, v) (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₄, vi) amino, vii) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons, viii) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ; ix) un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins : a) un groupement hydroxy, b) un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote, c) un groupement ammonium quaternaire - N⁺R'R''R''', M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C₁-C₄; et M⁻ représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant, d) ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄)alkyle, préférentiellement méthyle ; x) un radical acylamino (-NR-COR') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ; xi) un radical carbamoyle ((R)₂N-CO-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; xii) un radical alkylsulfonylamino (R'SO₂-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ; xiii) un radical aminosulfonyle ((R)₂N-SO₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; xiv) un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ; xv) un groupement cyano ; xvi) un groupement nitro ; xvi) un groupement carboxy ou glycosylcarbonyle ; xvii) un groupement phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ; xviii) un groupement glycosyloxy ; et xix) un

groupement phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

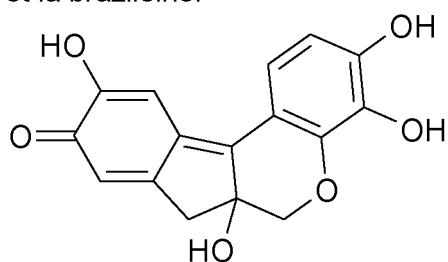
Par radical glycosyle, on entend un radical issu d'un mono ou polysaccharide.

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

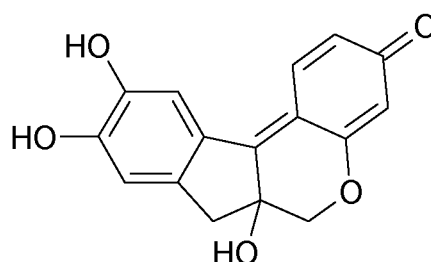
5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants de formule (III) comprennent un radical R₆ représentant un groupe hydroxy.

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

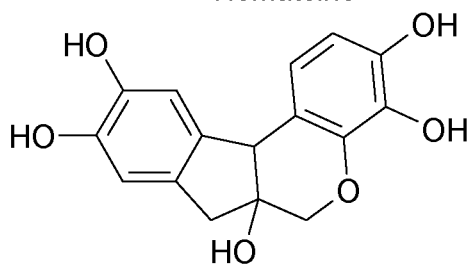
10 Plus particulièrement, la composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs ODP(s) de formule (III) choisi(s) parmi l'hématoxyline, l'hématéine, la braziline et la braziléine.



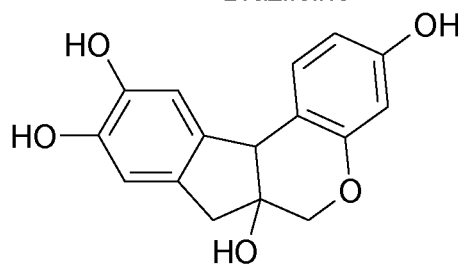
Hématéine



Braziléine



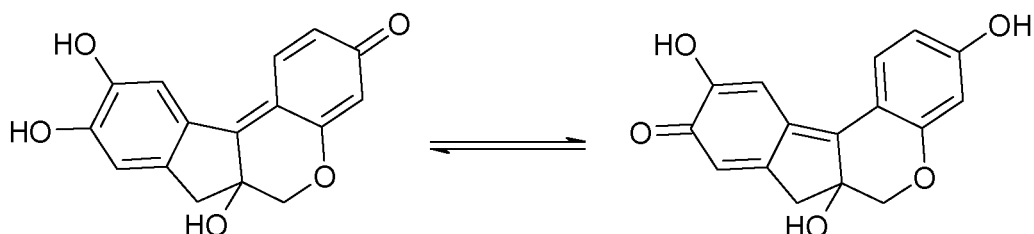
Hématoxyline (Natural Black 1 -
CAS 517-28-2)



Braziline (Natural Red 24 -
CAS 474-07-7)

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

15



Braziléine

20 Parmi les ODPs de type hématoxyline/hématéine et braziline / braziléine, on peut citer à titre d'exemple l'hématoxyline (Natural Black 1 selon la dénomination INCI) et la braziline (Natural Red 24 selon la dénomination INCI), colorants de la famille des

indochromanes, qui sont accessibles dans le commerce. Ces derniers peuvent exister sous une forme oxydée et être obtenus par voie de synthèse ou par voie d'extraction de plantes ou végétaux connus pour être riches en ces colorants.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le ou les ODPs de formule **(IV)** peuvent être utilisés sous forme d'extraits. On peut
5 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
10 Santal), le narra wood, le camwood ou encore le barwood.

Ainsi, des extraits utilisables, contenant des ODPs de formule (II) dans la présente invention peuvent par exemple être obtenus à partir de Bois de Santal rouge (*Pterocarpus santalinus*), par extraction basique aqueuse, comme le produit vendu sous la dénomination commerciale Santal Concentré SL 709C par la société COPIAA ou
15 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
20 partir de bois comme le Camwood (*Baphia nitida*) ou encore le Barwood (*Pterocarpus soyauxii*, *Pterocarpus erinaceus*) : ce dernier est ainsi fractionné puis broyé : une extraction alcoolique classique ou par percolation est ensuite effectuée sur ce broyat afin de recueillir un extrait pulvérulent particulièrement adapté à la mise en œuvre de la présente invention.

Les sels d'ODPs de formule **(III)** et **(IV)** de l'invention peuvent être des sels d'acides
25 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
30 des hydroxydes alcalins, tels que la soude conduisant à des sels de sodium.

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

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

Particulièrement les ODPs de l'invention sont compris parmi la catéchine, la quercétine, la braziline, l'hématéine, l'hématoxyline, les acides chlorogénique, caféiques, galliques, Catechol, Acide gallique, L DOPA, Pelargonidine, cyanidine, (-)-Epicatechine, (-)-Epigallocatechine, (-)-Epigallocatechine 3-gallate (EGCG), (+)-Catéchine,
40 Isoquercétine, Pomiférine, esculetine, 6,7-Dihydroxy-3-(3-hydroxy-2,4-

dimethoxyphenyl)coumarin. Santalin AC, mangiférine, buteine, Maritimetine, Sulfuretine, Robteine, betanidine, Pericampylinone A., Théaflavine, Proanthocyanidine A2, Proanthocyanidine B2, ProanthocyanidineC1, Procyanidines DP 4-8, Acide tannique, Purpurogalline, 5,6-Dihydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone, Alizarine, Wedelolactone, 5
 Variegatic acid, Gomphidic acid, Xerocomic acid, Carnosol, et les extraits naturels les contenant.

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

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

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

Selon un mode de réalisation les ODPs naturels sont issus d'extraits d'animaux, de bactéries, de champignons, d'algues, de plantes et de fruits utilisés dans leur totalité ou partiellement. En particulier de concernant les plantes les extraits sont issus de fruits dont 15 les agrumes, de légumes, d'arbres, d'arbustes. On peut aussi utiliser des mélanges de ces extraits, riches en ODPs tels que définis précédemment.

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

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

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

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

Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin (en particulier 25 de pépins de raisin), ou les extraits de fèves et/ou cabosses de cacaoyer.

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

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

30 On peut également utiliser des mélanges d'extraits végétaux.

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

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

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

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

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

ou alors

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

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

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

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

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

20

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

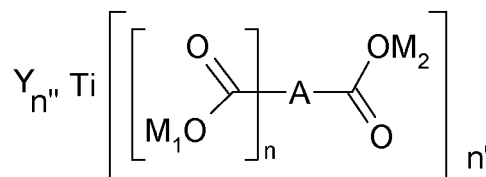
Le ou les sels de titane de l'invention peut(en)t être un ou des sel(s) organique(s) ou inorganique(s) de titane.

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

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

35 Préférentiellement le sel organique de titane issu de l'action d'un ou plusieurs acide(s) organique(s) tel(s) que défini(s) précédemment, de préférence acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment, est un complexe éventuellement chargé (en particulier négativement) qui est complexé par un ou plusieurs groupe(s) 40 carboxylate(s) d'acide(s) carboxylique(s).

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

**(I-A)**

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

- 5
- **A** est identique à celui de la formule **(I)**
 - **n**, **n'** et **n''**, identiques ou différents, représentent 1, 2, 3, 4 et $n'+n''=6$
 - **M₁** et **M₂** identiques ou différents, représentent un contre ion cationique tel qu'un cation métallique alcalin (Na, K), alcalino-terreux (Ca) ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium ou un atome d'hydrogène.
- 10
- **TiYn''** désignant $Ti(OH)_{n''}$, ou $Ti(O)_{n''/2}$, ou $Ti(OH)_{m_1}(O)_{m_2}$ avec $m_1+m_2=n''$

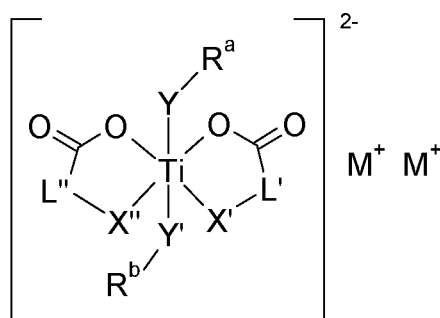
Préférentiellement le radical **A** du composé **(I-A)** tel que défini précédemment représente un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, et **n** représentant un

15

entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2, particulièrement le ou les acides carboxyliques utilisés pour former le ou les sels organiques de titane de l'invention sont choisis parmi les α-hydroxyacides ; préférentiellement l'acide est choisi parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, et l'acide glycolique, mieux parmi l'acide lactique et glycolique.

20

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

**(I-B)**

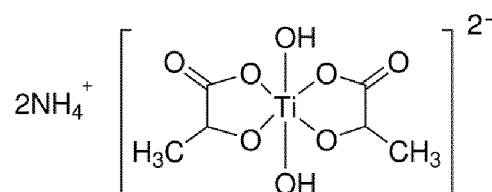
Formule **(I-B)** dans laquelle :

- 25
- **L'** et **L''**, identiques ou différents, représentent un groupe divalent (hétéro)arylène, (C₁-C₆)alkylène, (C₂-C₆)alkénylène, lesdits groupes alkylène et arylène étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi halogéno, (C₁-C₄)alkyle, hydroxy, thiol, et (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, carboxy, et/ou

éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que oxygène ;
de préférence L' et L'' sont identiques et représentent un groupe méthylène ou éthylène éventuellement substitué par un groupe (C₁-C₄)alkyle ;

- 5 • X' et X'', identiques ou différents, représentent un hétéroatome tel que oxygène, soufre ou amino R^c-N avec R^c représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence X' et X'' sont identiques et représentent un atome d'oxygène ;
- 10 • Y et Y', identiques ou différents, sont tels que définis pour X' et X'', de préférence Y et Y' sont identiques et représentent un atome d'oxygène ;
- R^a et R^b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, (C₂-C₆)alkényle, ou (hétéro)aryle ; particulièrement R^a et R^b, identiques représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence hydrogène ;
- 15 • M⁺, identique ou différent, représente un contre ion cationique tel que cation métallique alcalin (Na, K), alcalino-terreux (Ca) ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium.

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



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

25 Selon une variante avantageuse, le procédé de coloration met également en œuvre b1) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment. Plus préférentiellement le ou les acides carboxyliques b1) sont différents des acides carboxyliques complexés aux sels de Ti.

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

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

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

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

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

5

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

10

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

c) le ou les polymère épaississant anionique

15

Conformément à la présente invention, le procédé de coloration met en œuvre c) un ou plusieurs polymère(s) épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique, de préférence choisi parmi les monomères à fonction monoacide carboxylique et à insaturation éthylénique et/ou les monomères à fonction monoacide sulfonique.

20

Au sens de la présente invention, on entend par polymère épaississant un polymère qui, introduit à 1 % en poids dans une solution aqueuse ou hydroalcoolique à 30 % d'éthanol et à pH = 7 ou dans une huile choisie parmi l'huile de vaseline, le myristate d'isopropyle ou le cyclopentadiméthylsiloxane, permet d'atteindre une viscosité d'au moins 100 cps, de préférence au moins 500 cps, à 25 °C et à un taux de cisaillement de 1 s⁻¹. Cette viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône / plan (Rhéomètre Haake R600 ou analogue).

25

30

Les polymères épaississants anioniques utiles dans le cadre de l'invention peuvent être des polymères associatifs ou non associatifs.

35

Il est rappelé que les polymères « *associatifs* » sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules. Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe. Par « *groupement hydrophobe* », on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 6 atomes de carbone, de préférence de 6 à 50 atomes de carbone, en particulier de 6 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 12 à 18 atomes de

porteur d'au moins un radical hydroxyle, les cations dérivant de la N-méthyl-glucamine, d'acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine. De préférence, le cation est un ion ammonium ou sodium.

5 Par ailleurs, le polymère comprend de 0,01 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux insaturation éthyléniques (double liaison carbone-carbone).

Les monomères de réticulation ayant au moins deux insaturations éthyléniques sont choisis par exemple parmi l'éther diallylique, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, le (méth)acrylate d'allyle, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le 10 triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le tétrallyl-oxéthanoyle, le di(méth)acrylate de tétra- ou di-éthylèneglycol, la triallylamine, la tétraallyléthylènediamine le triméthylolpropane-diallyléther, le triméthylolpropane triacrylate, le méthylène-bis(méth)acrylamide ou le divinylbenzène, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools 15 polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et / ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

Pour plus de détail au sujet de ces polymères, on pourra se reporter au document EP 815 828.

20 Comme polymères de ce type, on peut citer notamment l'homopolymère réticulé et neutralisé d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, commercialisé par la société Clariant sous la dénomination commerciale « Hostacerin[®] AMPS » (nom CTFA : ammonium polyacryldiméthyltauramide).

25 Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères.

A titre de copolymères réticulés acrylamide/acrylamido-2-méthyl propane sulfonate de sodium, on peut citer celui utilisé dans le produit commercial SEPIGEL 305[®] (nom CTFA Polyacrylamide and C13-C14Isoparaffin and Laureth-7) ou celui utilisé dans le produit 30 commercial vendu sous la dénomination Simulgel 600[®] (nom CTFA : Acrylamide/Sodium Acryloyldiméthyltaurate and Isohexadécane and Polysorbate-80) par la société Seppic ;

35 La composition peut de même comprendre, à titre de polymères épaississants anioniques non associatifs, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide.

A titre d'exemples d'homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société
 5 HOECHST. On pourra notamment se référer aux documents FR 2 416 723, US 2 798 053 et US 2 923 692 pour ce qui a trait à la description et à la préparation de tels composés.

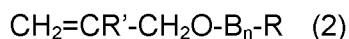
Associatifs

10 Les polymères épaississants anioniques issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique peuvent également être choisis parmi les polymères associatifs.

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

Comme polymères épaississants associatifs anioniques, on peut citer :

-**(I)** ceux comportant au moins un motif hydrophile constitué par un monoacide carboxylique vinylique et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus
 20 particulièrement ceux dont le motif hydrophile est et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (2) suivante :



25 dans laquelle R' désigne H ou CH₃, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (2) plus particulièrement préféré est un
 30 motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C₁₈).

Des polymères associatifs anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

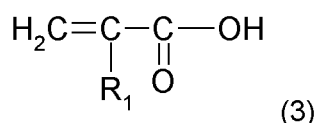
Parmi ces polymères associatifs anioniques, on préfère particulièrement les
 35 polymères formés à partir de 20 à 60 % en poids d'acide acrylique et / ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60 % en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50

% en poids d'éther d'allyle à chaîne grasse de formule (2), et de 0 à 1 % en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

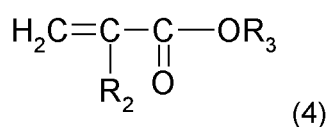
- 5 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société CIBA sous les dénominations SALCARE SC80® et SALCARE SC90® qui sont des émulsions aqueuses à 30 % d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle
10 et de steareth-10-allyl éther (40 / 50 / 10).

-**(II)** ceux comportant au moins un motif hydrophile de type monoacide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé.

- 15 De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type monoacide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (3) suivante :



- 20 dans laquelle R1 désigne H ou CH₃ ou C₂H₅, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (4) suivante :



- 25 dans laquelle R2 désigne H ou CH₃ ou C₂H₅ (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH₃ (motifs méthacrylates), R3 désignant un radical alkyle en C₁₀-C₃₀, et de préférence en C₁₂-C₂₂.

- 30 Des esters d'alkyles (C₁₀-C₃₀) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de

stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

5 Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- essentiellement de l'acide acrylique ;

10 - un ester de formule (4) décrite ci-dessus et dans laquelle R2 désigne H ou CH₃, R3 désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et

- un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

15 Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60 % en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40 % en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0 à 6 % en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 20 98 à 96 % en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4 % en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6 % en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

25 Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

On peut aussi citer les polymères qui, outre les monomères de formule (3) et de formule (4) contiennent un ou plusieurs autres monomères. Ce monomère additionnel peut être notamment un vinylactame et en particulier la vinylpyrrolidone.

30 Comme exemple de polymère, on peut citer le terpolymère acide acrylique / méthacrylate de lauryle / vinylpyrrolidone commercialisé sous l'appellation Acrylidone LM par la Société ISP.

- (III) les terpolymères acryliques comprenant :

(a) environ 20 % à 70 % en poids d'un monoacide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique ;

(b) environ 20 à 80 % en poids d'un monomère à insaturation α,β -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a) ;

5 (c) environ 0,5 à 60 % en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique ;

tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0 173 109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique / acrylate de
10 méthyle / diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40 OE) en dispersion aqueuse à 25 %.

- (IV) les copolymères comportant parmi leurs monomères un monoacide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -
15 monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkylé.

Préférentiellement, ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'alcool en C₁-C₄.

A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22® vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique / acrylate d'éthyle /
20 méthacrylate de stéaryle oxyalkylé.

- (V) Les copolymères amphiphiles comportant au moins un motif acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS®) de formule (1) décrite plus haut et au moins un monomère à groupement hydrophobe.

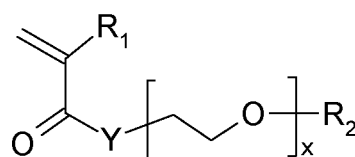
25 Ces copolymères peuvent être réticulés. Lorsqu'ils le sont, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire. L'agent de réticulation est plus particulièrement choisi parmi le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le tétraallyloxyéthane, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diallyl urée, le
30 triallyl amine, le triacrylate de triméthylol propane ou le méthylène-bis(acrylamide) ou un mélange de ces composés. De préférence, l'agent de réticulation est le triacrylate de triméthylol propane.

De préférence, le ou les copolymères amphiphiles d'AMPS® sont réticulés par un agent de réticulation, de préférence, le triacrylate de triméthylol propane.

35 Le ou les monomères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique du copolymère contenu dans la composition conforme à l'invention sont sous forme libre ou sont

neutralisé(s) partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniacque) ou une base organique telle que la mono-, di-, ou tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine ainsi que le mélange de ces composés.

- 5 De préférence, le ou les monomères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique selon l'invention sont partiellement ou totalement salifiés sous forme de sel d'ammonium. De préférence, le ou les monomères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique selon l'invention sont totalement salifiés, de préférence sous forme de sel d'ammonium.
- Le ou les copolymères amphiphiles d'AMPS® comprennent au moins un monomère à
- 10 groupement hydrophobe qui est de préférence un monomère à insaturation éthylénique comportant au moins une partie chaîne grasse hydrocarbonée comprenant de 6 à 50 atomes de carbone, préférentiellement de 6 à 30 et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone.
- Ce monomère hydrophobe à insaturation éthylénique est de préférence choisi parmi les
- 15 acrylates ou les acrylamides de formule (5) :



(5)

- 20 dans laquelle R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C₁-C₆, de préférence méthyle ; Y désigne O ou NH ; R₂ désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comprenant de 6 à 50 atomes de carbone, de préférence de 6 à 30 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre allant de 0 à 100.
- 25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, dans la formule (5), Y désigne un atome d'oxygène.
- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, dans la formule (5), le groupe R₁ représente un méthyle.
- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, x représente un nombre entier
- 30 compris entre 3 et 25, de préférence x est égal à 4.
- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, dans la formule (5), le groupe R₂ représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone.
- Selon un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, dans la formule (5), Y désigne un atome d'oxygène, le groupe R₁ représente un méthyle, le groupe R₂

représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone, et x représente un nombre entier compris entre 3 et 25, de préférence x est égal à 4.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le monomère à groupement hydrophobe de formule (5) est le méthacrylate de stéaryle éthoxylé (25OE) correspondant au composé de formule (2) dans laquelle le groupe Y désigne O, le groupe R₂ représente un radical alkyle comportant 18 atomes de carbone et x est égal à 25.

En particulier, le monomère à groupement hydrophobe est choisi parmi le méthacrylate de lauryle tétraéthoxylé, le le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stearyle éthoxylé (25OE) et leurs mélanges.

, le monomère à groupement hydrophobe est le méthacrylate de lauryle tétraéthoxylé.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le monomère à groupement hydrophobe de formule (5) est le méthacrylate de lauryle tétraéthoxylé (4OE), correspondant au composé de formule (5) dans laquelle le groupe Y désigne O, le groupe R₂ représente un radical alkyle comportant 12 atomes de carbone et x est égal à 4.

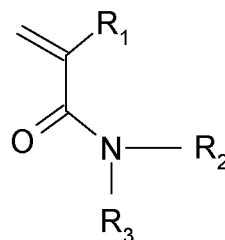
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère d'AMPS® peut comprendre au moins un monomère de formule (5) dans laquelle x est égal à 0, avec de préférence Y désignant un atome d'oxygène, le groupe R₁ représentant un méthyle, le groupe R₂ représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone.

Dans ce mode de réalisation, le monomère à groupement hydrophobe est de préférence le méthacrylate de lauryle.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère d'AMPS® comprend au moins un monomère de formule (5) dans laquelle x est égal à 0, avec de préférence Y désignant un atome d'oxygène, le groupe R₁ représentant un méthyle, le groupe R₂ représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone et au moins un monomère de formule (5) dans laquelle Y désigne un atome d'oxygène, le groupe R₁ représente un méthyle, le groupe R₂ représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone, et x représente un nombre entier compris entre 3 et 25, de préférence x est égal à 4.

De préférence, le copolymère d'AMPS® comprend en tant que monomères à groupement hydrophobe le méthacrylate de lauryle et/ou le méthacrylate de lauryle tétraéthoxylé.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère d'AMPS® peut comprendre en outre au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe répondant de préférence à la formule générale (6) suivante :



5

(6)

dans laquelle R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C₁-C₄, de préférence R₁ désigne un atome d'hydrogène, R₂ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ et R₃ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ de préférence R₂ et R₃ désignent un méthyle.

Le monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe est choisi parmi les (meth)acrylamides tel que l'acrylamide, les acides (meth)acryliques et leurs esters ((meth)acrylates) tel que l'acrylate de (2-hydroxyéthyle), les vinyl pyrrolidone, les N-(C₁-C₄)alkylacrylamides, les N,N-di(C₁-C₄)alkylacrylamide tel que le N,N-diméthyl acrylamide.

De préférence, le monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe est le N,N-diméthyl acrylamide.

A titre de copolymère d'AMPS®, on peut citer le copolymère d'AMPS®/ méthacrylate de stearyle éthoxylé (25OE), comme par exemple le copolymère commercialisé sous la référence Aristoflex HMS par la société Clariant, de dénomination INCI Ammonium acryoyldimethyltaurate / steareth-25 methacrylate crosspolymer.

On peut également citer le copolymère d'AMPS® est choisi parmi les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, de préférence totalement salifié, de N,N-diméthylacrylamide, de méthacrylate de lauryle tetraéthoxylé et de methacrylate de lauryle, de préférence réticulé, comme par exemple le copolymère commercialisé sous la dénomination Sepimax zen par la société Seppic, et de dénomination INCI Polyacrylate crosspolymer-6.

Selon un mode de réalisation préféré, le monomère à groupement hydrophobe est choisi parmi le méthacrylate de lauryle tetraéthoxylé, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stearyle éthoxylé (25OE) et leurs mélanges.

30

Le ou les polymères polymère(s) épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique représentent généralement de 0,01 à 30 %, de préférence de 0,1 à 20 %, mieux de 0,1 à 10 % en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition le(s) comprenant.

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

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

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

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

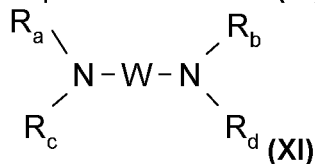
Par ailleurs, la ou les compositions comprenant le peroxyde d'hydrogène ou système générateur de peroxyde d'hydrogène peut ou peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des fibres kératiniques tels que définis ci-après.

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

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

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le procédé de coloration met en œuvre un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) e). Il s'agit de base(s) permettant d'augmenter le pH de la ou des compositions dans lequel il se trouve. L'agent alcalinisant est une base de Bronsted, de Lowry ou de Lewis. Il peut être minéral ou organique.

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



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

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

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

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

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

On peut citer les carbonates ou hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et leurs mélanges, et en particulier l'hydrogénocarbonate de Na. Ces hydrogénocarbonates peuvent provenir d'une eau naturelle, par exemple eau de source du bassin de Vichy, de La Roche Posay, eau de Badoit (cf. brevet par exemple le document FR 2 814 943).

5 Particulièrement on peut citer le carbonate de sodium [497-19-8] = Na_2CO_3 , l'hydrogénocarbonate de sodium ou bicarbonate de soude [144-55-8] = NaHCO_3 , et le dihydrogénocarbonate de sodium = $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$.

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

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

15

L'eau :

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

20

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

25

Les compositions:

Les compositions mises en œuvre dans le procédé selon l'invention comprennent généralement de l'eau ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques ou un mélange de solvants organiques.

30

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

35

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol. De préférence la composition tinctoriale i.e. comprenant le ou les colorants en particulier les ODPs de l'invention comprend au moins un solvant organique tel que défini précédemment et

particulièrement un solvant organique de choisi parmi les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique.

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

Les adjuvants :

La ou les compositions du procédé de coloration conforme à l'invention peut ou peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges différents des polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique c) tels que définis précédemment, des agents épaississants minéraux ou organiques différents des polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique c) tels que définis précédemment, et en particulier les épaississants associatifs polymères cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiant.

Le procédé de coloration de l'invention peut également mettre en œuvre en plus des composés a), b), c) et éventuellement d) au moins un autre acide carboxylique particulier de formule **(I)** tel que défini précédemment. Plus particulièrement, le ou les acides carboxyliques de formule **(I)** sont tels que **A** représente un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, et **n** représente un entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2.

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

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

Les sels des acides de formule **(I)** peuvent être des sels de bases organiques ou

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

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.

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
10 entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition ou aux composition(s) utiles dans le procédé de coloration conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la
15 ou les adjonctions envisagées.

La ou les composition(s) cosmétique(s) de l'invention peuvent se présenter sous des formes galéniques diverses, telles qu'une poudre, une lotion, une mousse, une crème, un gel ou sous tout autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques.
20 Elles peuvent également être conditionnées en flacon pompe sans propulseur ou sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

pH de la ou des composition(s) :

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

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

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

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition contenant le ou les sels de titane b) et ne contenant pas de (bi)carbonates présentent un pH inférieur à 7, et de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 0 et
40 4, plus particulièrement entre 0,5 et 3,5.

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

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

Procédé de coloration en une ou plusieurs étapes

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

- a) un ou plusieurs colorant(s) tel(s) que défini(s) précédemment, de préférence ODP(s) tel(s) que défini(s) précédemment ;
- b) un ou plusieurs sel(s) de titane ; éventuellement b1) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule **(I)** tel(s) que défini(s) précédemment ;
- c) un ou plusieurs polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique tel(s) que défini(s) précédemment ;
- d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) notamment choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène ;

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

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de coloration est réalisé en au moins deux étapes qui comprend une première étape dans laquelle les fibres kératiniques sont traitées avec une composition cosmétique comprenant a) un ou

- plusieurs colorant(s), de préférence un ou plusieurs ODP(s) tel(s) que défini(s) précédemment, b) un ou plusieurs sel(s) de titane et éventuellement b1) un ou plusieurs acide carboxylique(s) tel(s) que défini(s) précédemment et c) un ou plusieurs polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique tel(s) que défini(s) précédemment ; suivi d'une deuxième étape dans laquelle est appliquée une composition cosmétique alcaline i.e. dont le pH est supérieur à 7, et de préférence compris entre 8 et 12, particulièrement compris entre 8 et 10,5, qui comprend e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) et éventuellement d) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s).
- 5
- 10 Préférentiellement la composition cosmétique appliquée sur les fibres kératiniques lors de la deuxième étape comprend en outre d) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) notamment choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence du peroxyde d'hydrogène.
- 15 Le temps de pause après application de la composition comprenant le ou les colorant(s) notamment ODP(s) tel(s) que défini(s) précédemment est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 10 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 15 et 45 minutes.
- 20 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de coloration des fibres kératiniques est réalisé en deux étapes par l'application sur les fibres kératiniques d'une composition colorante comprenant les ingrédients a), b), b1) et c), tels que définis précédemment, puis, dans une deuxième étape, une composition comprenant l'ingrédient e) et éventuellement l'ingrédient d) tels que définis précédemment est appliquée sur lesdites fibres kératiniques, étant entendu qu'au moins une des deux compositions est aqueuse. De préférence, la composition comprenant le ou les colorant(s) notamment ODP(s) a) est aqueuse. Encore plus préférentiellement, les deux compositions mises en œuvre dans ce mode de réalisation sont aqueuses.
- 25
- 30 Pour ce procédé de coloration, le temps de pause après application pour la première étape est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 10 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 15 et 45 minutes. Le temps d'application de la composition comprenant l'ingrédient e) au cours de la deuxième étape est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 3 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 5 et 30 minutes.
- 35 Selon un autre mode de réalisation, le procédé de coloration des fibres kératiniques se fait en deux ou trois étapes.
- 40 Selon ce mode de réalisation, le procédé de coloration des fibres kératiniques est réalisé en plusieurs étapes par application sur les fibres kératiniques dans un premier temps d'une composition cosmétique comprenant :
- a) un ou plusieurs colorants, en particulier un ou plusieurs ODP(s), notamment choisi(s) parmi :

- l'hématéine, la brasiléine, l'acide gallique, l'acide tannique, lorsque le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent oxydant chimique d) ;
 - ou alors
 - l'hématoxyline la brasiline, lorsque le procédé de coloration met en œuvre un agent oxydant chimique d) ;
- 5
- b) un ou plusieurs sel(s) de titane tel(s) que défini(s) précédemment et
 - b1) éventuellement un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment avec A représentant un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes
- 10
- hydroxy, et n représentant un entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que entre 0 et 2, plus particulièrement le ou les acides carboxyliques de l'invention sont choisis parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide glycolique, et l'acide tartrique ;
 - c) un ou plusieurs polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique tel(s) que défini(s)
- 15
- précédemment ;
- puis dans une deuxième étape l'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant :
- d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde
- 20
- d'hydrogène ;
 - e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) choisi(s) parmi les acides aminés tels que l'arginine et les (bi)carbonates particulièrement alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélanges,
- étant entendu que :
- préférentiellement la composition comprenant le ou les sels de titane est à pH acide, i.e. inférieur à 7, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 1 et 3 ; et
 - la composition comprenant le ou les agents alcalinisants est à pH alcalin de préférence compris entre 8 et 12 et, plus particulièrement, compris entre 8 et 10.
- 30
- Particulièrement le procédé de coloration de l'invention est réalisé en au moins deux étapes, dans la première étape les ingrédients a), b) et c) sont appliqués ensembles sur les fibres kératiniques en particulier les cheveux, puis dans la deuxième étape les ingrédients d) et e) sont appliqués ensembles sur lesdites fibres.
- 35
- Quel que soit le mode d'application, la température d'application est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 220 °C et plus particulièrement entre 15 et 45°C. Ainsi, on peut, avantageusement, après application de la composition 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
- 40
- conduite au moyen d'un casque de coiffure, d'un sèche-cheveux, d'un dispensateur de

rayons infrarouges et d'autres appareils chauffants classiques.

On peut utiliser, à la fois comme moyen de chauffage et de lissage de la chevelure, un fer chauffant à une température comprise entre 60 et 220°C et de préférence entre 120 et 200°C.

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

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

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

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

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

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

dispositif ou « kit » de teinture

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

40 Selon une première variante, le kit comporte 5 compartiments, les 4 premiers

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

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

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

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

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

Les compositions a) b) c) et éventuellement d) sont mélangés au moment de l'emploi.

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

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

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

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

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

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

Exemples de coloration**Exemple 1 :**

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

Composition colorante :

Composition	1	2
Extrait de campêche à 76% en hématoxyline : a)	4 g	4 g
Dihydroxybis(ammonium lactato) titanium(IV) à 50% en poids : b)	12,1 g	12,1 g
Ammonium acryloyldimethyltaurate / steareth-25 methacrylate crosspolymer (Aristoflex HMS de Clariant) c)	2 g	-
Polyacrylate crosspolymer-6 (Sepimax zen de Seppic) c)	-	1,5 g
Ethanol	15 g	15 g
Acide lactique	10,1 g	10,1 g
Eau	qsp 100 g	qsp 100 g
Agent de pH (acide sulfurique)	qsp pH=2,3 ± 0.3	qsp pH=2,3 ± 0.3

10 **Composition révélatrice :**

Composition B	quantité
Eau oxygénée (à 50%) : d)	1,7 g
bicarbonate de sodium : e)	5 g
L-arginine : e)	7 g
Hydroxypropyl starch phosphate commercialisé sous la dénomination STRUCTURE ZEA par AKZO NOBEL	5g
Eau	qsp 100 g
Agent de pH (soude)	pH 10 ± 0.3

Des mèches de cheveux caucasiens à 90% de cheveux blancs permanentés sont traitées successivement par :

- 15
- la composition 1 ou 2 qui est laissée poser 45 minutes à 40°C puis rincées,
 - la composition B qui est alors laissée poser 15 minutes à 40°C.

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

5 Résultats de colorations

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

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

Montée de la couleur :

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

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

20 Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurés sur des mèches de cheveux après coloration et L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux vierges non colorés. Plus la valeur de ΔE^* est grande, meilleure est la montée de la couleur.

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

Cheveux	couleur	L*	a*	b*	DE* montée
Référence					
Cheveu naturels caucasien 90% blancs permanentés	-	60.72	1.27	14.65	-
Après coloration par la composition 1 puis B	noir	19.54	0.81	0.27	43.63
Après coloration par la composition 2 puis B	noir	19.12	0.87	0.31	44

25

Exemple 2 :

30 On prépare selon le même protocole que dans l'exemple 1 la composition colorante 3 suivante :

Composition	3
Extrait de campêche à 76% en hématoxyline a)	4g
Dihydroxybis(ammonium lactato) titanium(IV) à 50% en poids b)	10,3g
Homopolymère d'acide acrylique réticulé (CARBOPOL 980 de NOVEON)	1g
Ethanol	10g
Alcool benzylique	5g
Acide Glycolique	15g
Eau	qsp 100 g
Agent de pH	pH 2 ± 0.2

Composition révélatrice :

Composition B	quantité
Eau oxygénée (à 50%) : d)	1,7 g
bicarbonate de sodium : e)	5 g
L-arginine : e)	7 g
Hydroxypropyl starch phosphate commercialisé sous la dénomination STRUCTURE ZEA par AKZO NOBEL	5g
Eau	qsp 100 g
Agent de pH (soude)	pH 10,3 ± 0.2

5 Des mèches de cheveux :

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

sont traitées successivement par :

- la composition 3 qui est laissée poser 45 minutes à 40°C puis rincée,
- la composition B qui est alors laissée poser 15 minutes à 40°C.

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

15 Les mèches traitées avec le mélange des compositions 3 et B sont d'un noir très puissant, et intense.

On mesure les paramètres colorimétriques selon le protocole indiqué pour l'exemple 1 ci-

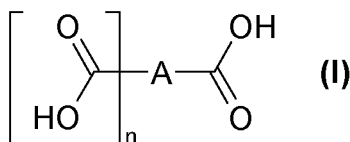
dessus et on obtient les résultats suivants :

Cheveux	couleur	L*	a*	b*	DE* montée
Naturels caucasien 90% blancs	Noir	21.44	0.92	0.14	51.65
Naturels caucasien 90% blancs permanents	Noir	21.19	0.53	1.14	48.32
Naturels chinois 100% blancs	Noir	23.5	0.88	-0.11	62.62

REVENDEICATIONS

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

- 5 a) un ou plusieurs colorant(s), en particulier choisi(s) parmi les colorants d'oxydation et les colorants directs, d'origine synthétique ou naturelle, de préférence choisi(s) parmi les orthodiphénols (ODPs) ;
- 10 b) un ou plusieurs sel(s) de titane dans le(s)quel(s) le titane est en particulier de degré d'oxydation 2, 3 ou 4 de préférence de degré d'oxydation 4 ;
éventuellement b1) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule **(I)** suivante ;



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

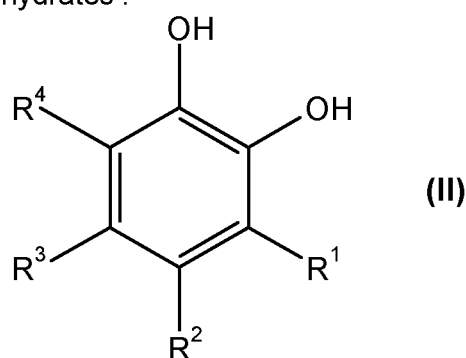
- 15 - **A** représente un groupe monovalent lorsque n vaut 0 ou polyvalent lorsque n est supérieur ou égale à 1, hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, saturé ou insaturé, cyclique ou non cyclique, aromatique ou non aromatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy; de
- 20 préférence **A** représente un groupe monovalent (C_1 - C_6)alkyle ou polyvalent (C_1 - C_6)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ;
- n représente un entier compris inclusivement entre 0 et 10, de préférence n est compris entre 0 et 5, tel que 0, 1 ou 2 ;
- 25 c) un ou plusieurs polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique.

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

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

étant choisi parmi le benzène, le naphthalène, le tétrahydronaphtalène, l'indane, l'indène, l'antracène, le phénanthrène, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydro-benzofuranne, le chromane, l'isochromane, le chromène, l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine, ledit cycle aromatiques comportant
5 au moins deux groupes hydroxy portés par deux atomes adjacents contigus du cycle aromatique.

4. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ingrédient a) est un ODP de formule (II) suivante ou l'un de ses
10 oligomères, tautomères, isomères optiques, isomères géométriques, ainsi que ses sels ou ses solvates tels que les hydrates :



formule (II) dans laquelle :

- R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent : i) un atome d'hydrogène, ii)
15 d'halogène, ou un groupe choisi parmi iii) hydroxy, iv) carboxy, v) carboxylate de (C_1 - C_{20})alkyle ou (C_1 - C_{20})alcoycarbone, vi) amino éventuellement substitué, vii) (C_1 - C_{20})alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, viii) (C_2 - C_{20})alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, ix) cycloalkyle éventuellement substitué, x) (C_1 - C_{20})alcoxy, xi) (C_1 - C_{20})alcoxy(C_1 - C_{20})alkyle, xii) (C_1 - C_{20})alcoxyaryle, xiii) aryle pouvant
20 être éventuellement substitué, xiv) aryle, xv) aryle substitué, xvi) hétérocyclique, saturé ou non, porteur ou non d'une charge cationique ou anionique, éventuellement substitué et/ou éventuellement condensé avec un cycle aromatique de préférence benzénique, ledit cycle aromatique étant éventuellement substitué particulièrement par un ou plusieurs groupes hydroxy ou glycosyloxy, xvii) un radical contenant un ou
25 plusieurs atomes de silicium ;

ou deux des substituants portés par deux atomes de carbone adjacents $R^1 - R^2$, $R^2 - R^3$ ou $R^3 - R^4$ forment conjointement avec les atomes de carbone les portant un cycle saturé ou insaturé, aromatique ou non, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou
30 insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; particulièrement, R^1 à R^4 forment conjointement de un à quatre cycles ; plus particulièrement, R^2 et R^3 forment un radical pyrrolyle ou pyrrolidinyle condensé au cycle benzénique portant les deux

hydroxy.

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

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

6. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes,

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

5 7. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les acide(s) b1) est(sont) de formule **(I)** avec **A** représentant un groupe monovalent (C₁-C₆)alkyle ou polyvalent (C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, et **n** représentant un entier compris inclusivement entre 0 et 5, tel que 0, 1 ou 2, particulièrement le ou les acides
10 carboxyliques de l'invention sont choisis parmi les α -hydroxyacides ; préférentiellement l'acide est choisi parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, et l'acide glycolique.

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

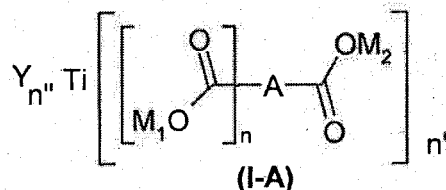
20 9. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les sel(s) de titane est(sont) choisi(s) parmi les sels organiques ou inorganiques de titane, de préférence parmi les sels organiques de titane

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

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

35 11. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les acide(s) b1) est(sont) de formule **(I)** tel(s) que défini(s) dans la revendication 1 ou 7 et ce(s) dernier(s) est(sont) différent(s) du ou des acide(s) organique(s) du sel de titane tel que défini dans la revendication 9 ou 10.

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



5 Formule (I-A) dans laquelle :

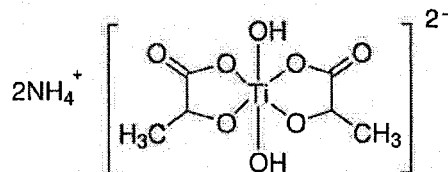
- A est tel que défini dans la revendication 1 ou 7 ;
- n, n' et n'', identiques ou différents, représentent 1,2,3,4 et n'+n''=6
- M₁ et M₂ identiques ou différents, représentent un contre ion cationique tel qu'un cation métallique alcalin tel que Na, ou K, alcalino-terreux tel que Ca ou organique tel que ammonium, de préférence ammonium ou un atome d'hydrogène. De préférence, le dit acide est un alpha hydroxy acide encore plus préférentiellement choisi parmi les acides glycolique, lactiques, tartriques, ou citriques.

10

- TiYn'' désignant Ti(OH)_{n''}, ou Ti(O)_{n''/2}, ou Ti(OH)_{m₁}(O)_{m₂} avec m₁+m₂=n'';

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

15



20

13. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère épaississant anionique issu de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique est choisi parmi les polymères anioniques issus de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide carboxylique et à insaturation éthylénique et/ou d'au moins un monomère à fonction monoacide sulfonique.

25

14. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère épaississant anionique est choisi parmi les polymères épaississants anioniques non associatifs, en particulier les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacryliques réticulés, les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamide-2-méthylpropane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide seuls

30

ou en mélanges, de préférence encore parmi les homopolymères d'acide acrylique

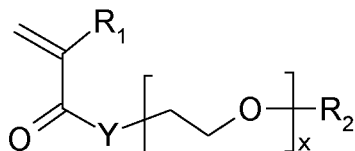
réticulés.

15. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère anionique est choisi parmi les homopolymères d'acide acrylique réticulés.

16. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère épaississant anionique issu de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique est choisi parmi les polymères épaississants anioniques associatifs, de préférence choisis parmi :

- les polymères comportant au moins un motif hydrophile constitué par un monoacide carboxylique vinylique et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse,
- les polymères comportant au moins un motif hydrophile de type monoacide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé,
- les terpolymères acryliques, les copolymères comportant parmi leurs monomères un monoacide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné,
- les copolymères amphiphiles comportant au moins un motif acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS®) et au moins un monomère à groupement hydrophobe et
- leurs mélanges.

17. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère épaississant anionique est choisi parmi les copolymères amphiphiles, de préférence réticulés, comprenant au moins un motif AMPS® et au moins un monomère à groupement hydrophobe choisi parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (2) :



(2)

dans laquelle R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C₁-C₆, de préférence méthyle ; Y désigne O ou NH ; R₂ désigne un

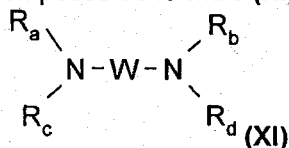
radical hydrocarboné comprenant de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 30 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre allant de 0 à 100.

5 18. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le monomère à groupement hydrophobe est choisi parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de lauryle tetraéthoxylé, le méthacrylate de stéaryle éthoxylé (25OE) et leurs mélanges.

10 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les polymère(s) épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique représentent de 0,01 à 30 %, de préférence de 0,1 à 20 %, mieux de 0,1 à 10 % en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition le(s) comprenant.

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

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



25 Formule (XI) dans laquelle W est un radical divalent (C₁-C₈)alkylène éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxy ou au moins un radical (C₁-C₄)alkyle et/ou éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome tel que oxygène, soufre
35 ou par un groupe -N(R_e)-; R_a, R_b, R_c, R_d et R_e, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical (C₁-C₄)alkyle ou hydroxy(C₁-C₄)alkyle

préférentiellement W représente un radical propylène, de préférence le ou les agents alcalinisant sont choisis parmi les (bi)carbonates et les acides aminés, seuls ou en mélanges.

- 5 22. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les compositions cosmétiques mises en œuvre comprennent un ou plusieurs solvant(s) organique(s), notamment choisis parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, de préférence les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique.
- 10
- 15 23. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit procédé est réalisé en au moins deux étapes qui comprend une première étape dans laquelle les fibres kératiniques sont traitées avec une composition cosmétique comprenant a) un ou plusieurs colorant(s) notamment ODP(s) tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 6, b) un ou plusieurs sel(s) de titane choisis notamment parmi les sels organiques de titane tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 9, 10 et 12 et éventuellement b1) un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 7, ou 11 et c) un ou plusieurs polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique tel(s) que défini(s) dans la revendication 1 ou 13 à 18 ; suivi d'une deuxième étape dans laquelle est appliquée une composition cosmétique alcaline i.e. dont le pH est supérieur à 7, et de préférence compris inclusivement entre 8 et 12, particulièrement compris entre 8 et 10,5, qui comprend e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 21, préférentiellement la composition cosmétique appliquée sur les fibres kératiniques lors de la deuxième étape comprend en outre d) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 20, en particulier choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence du peroxyde d'hydrogène.
- 20
- 25
- 30
- 35 24. Procédé de coloration selon la revendication précédente réalisé en plusieurs étapes par application sur les fibres kératiniques dans un premier temps d'une composition cosmétiques comprenant :
- a) un ou plusieurs ODP(s), tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 6, notamment choisi(s) parmi :

- l'hématéine, la brasiléine, l'acide gallique, l'acide tannique, lorsque le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent oxydant chimique d) ;
ou alors
- l'hématoxyline la brasiline, lorsque le procédé de coloration met en œuvre un agent oxydant chimique d) ;
- 5 b) un ou plusieurs sel(s) organique(s) de titane tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 9, 10 ou 12 ; avantageusement, l'ingrédient b) est choisi parmi les sels ou complexes de Ti(IV) ; b1) éventuellement un ou plusieurs acide(s) carboxylique(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des
- 10 revendications 1, 7, ou 11 ; et
- c) un ou plusieurs polymères épaississant(s) anionique(s) issu(s) de la polymérisation d'au moins un monomère à fonction monoacide organique tel que définis dans une quelconque des revendications 1 ou 13 à 18 ;
- 15 puis dans une deuxième étape l'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant :
- d) éventuellement un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) choisi(s) parmi du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène tel que défini dans la revendication 20 ;
- 20 e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) choisi(s) parmi les acides aminés et les (bi)carbonates particulièrement alcalins ou alcalino-terreux seuls ou en mélange ; étant entendu que :
- préférentiellement la composition comprenant le ou les sels de titane est à pH acide, i.e. inférieur à 7, de préférence inférieur à 5, particulièrement à un pH compris inclusivement entre 1 et 3 ; et
- 25 - la composition comprenant le ou les agents alcalinisants est à pH alcalin de préférence compris entre 8 et 12 et, plus particulièrement, compris entre 8 et 10.
- 25. Composition cosmétique pour la coloration des fibres kératiniques contenant les composés a), b), c) et éventuellement d) tels que définis selon l'une quelconque des
- 30 revendications 1 à 21.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 807513
FR 1462050

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 2 976 793 A1 (OREAL [FR]) 28 décembre 2012 (2012-12-28) * page 40 * * revendication 1 * * page 26, ligne 13 - ligne 15 * -----	1-25	A61K8/29 A61K8/90 A61K8/81 A61K8/49 A61Q5/10
Y	WO 2011/086284 A1 (OREAL [FR]; RONDOT CHRISTOPHE [FR]) 21 juillet 2011 (2011-07-21) * revendications 1,13 * * page 28, ligne 21 - page 29, ligne 11 * * page 33, ligne 19 - ligne 20 * -----	1-25	
E	WO 2015/086678 A1 (OREAL [FR]) 18 juin 2015 (2015-06-18) * revendication 1 * * page 16, ligne 29 * * page 17, ligne 3 * * page 20, ligne 19 * * exemple 2 * -----	1-25	
E	WO 2015/086677 A1 (OREAL [FR]) 18 juin 2015 (2015-06-18) * revendication 1 * * page 21, ligne 33 - ligne 34 * * page 22, ligne 10 - ligne 12 * * page 16, ligne 4 - page 18, ligne 26 * * page 22, ligne 18 * -----	1-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 septembre 2015		Giacobbe, Simone	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1462050 FA 807513**

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 **09-09-2015**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2976793	A1	28-12-2012	AUCUN	

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

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

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