(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
21 juillet 2011 (21.07.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/086285 A1

(51) Classification internationale des brevets :
A61K 8/26 (2006.01) *A61K 8/97* (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01) *A61Q 5/10* (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/052844

(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2010 (21.12.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0959543 23 décembre 2009 (23.12.2009) FR
61/300,515 2 février 2010 (02.02.2010) US

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **L'OREAL** [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **CHOISY, Patrick** [FR/FR]; 6 Quai Albert Baillet, F-37270 Montlouis sur Loire (FR).

(74) Mandataire : **FEVRIER, Murielle**; L'Oréal, D.I.P.I., 25-29 Quai Aulagnier, F-92665 Asnières-sur-Seine Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2011/086285 A1

(54) **Title** : COMPOSITION FOR DYEING KERATIN FIBRES INCLUDING AT LEAST ONE ORTHO-DIPHENOL DERIVATIVE, AND OXIDISING AGENT, A CLAY AND AN ALKALISING AGENT

(54) **Titre** : COMPOSITION POUR COLORER LES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN DERIVE D'ORTHODIPHENOL, UN AGENT OXYDANT, UNE ARGILE ET UN AGENT ALCALINISANT

(57) **Abstract** : The invention relates to a composition including: a) at least one ortho-diphenol derivative, b) at least one oxidising agent, c) at least one clay, and d) at least one alkalising agent; to a method for dyeing keratin fibres by treating said fibres using the ingredients a), b), c) and d) and to the use thereof for dyeing keratin fibres. Said hair dyeing method provides better dyeing results, which are more uniform, chromatic, long-lasting and do not affect the cosmetic properties of the keratin fibres, using mainly natural ortho-diphenol extracts.

(57) **Abrégé** : L'invention a pour objet une composition comprenant a) au moins un dérivé d'orthodiphénol, b) au moins un agent oxydant, c) au moins une argile, et d) au moins un agent alcalinisant; un procédé de coloration de fibres kératiniques par traitement desdites fibres mettant en œuvre les ingrédients a), b), c) et d) et leur utilisation pour colorer les fibres kératiniques. Ce procédé de coloration capillaire permet d'obtenir de meilleures colorations plus homogènes, chromatiques, tenaces et qui n'altèrent pas les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques à partir d'extrait d'orthodiphénols notamment naturels.

COMPOSITION POUR COLORER LES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN DERIVE D'ORTHODIPHENOL, UN AGENT OXYDANT, UNE ARGILE ET UN AGENT ALCALINISANT

L'invention a pour objet une composition comprenant a) au moins un dérivé d'orthodiphénol, b) au moins un agent oxydant, c) au moins une argile, et d) au moins un agent alcalinisant particulier ; un procédé de coloration de fibres kératiniques par traitement desdites fibres mettant en œuvre les ingrédients a), b), c) et d) et leur utilisation pour colorer les fibres kératiniques.

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

Cependant les colorations capillaires commerciales qui les contiennent peuvent présenter des inconvénients comme le tachage, les problèmes d'odeur, de confort et de dégradation des fibres kératiniques. C'est particulièrement le cas avec les colorations d'oxydation.

Dans le domaine de la coloration, il est également connu de colorer des matières kératiniques telles que les cheveux ou la peau à partir de composés orthodiphénols en présence d'un sel métallique notamment de Mn et/ou de Zn. En particulier les demandes de brevets FR 2 814 943, FR 2 814 945, FR 2 814 946, FR 2 814 947, 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. Cependant les colorations obtenues sont insuffisamment intenses notamment dans le cas des fibres capillaires.

L'argile est un matériau composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) ou bien une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Dans la cosmétique l'argile est notamment utilisée particulièrement sous la forme de masque pour traiter et nettoyer les peaux notamment grasses. Dans le domaine du capillaire l'argile est également connue pour traiter les cheveux secs et certains problèmes de cuir chevelu tels que les dermathites, séborrhée, les pellicules (voir par exemple US 4,931,274). Néanmoins ces documents ne divulguent pas de procédé de coloration faisant appel à des dérivés orthodiphénols associés à de l'argile, en milieu alcalin pour colorer les cheveux.

Le document EP 0 148 681 décrit un procédé de teinture de fourrure mettant en œuvre des extraits de campêche, du kaolin et avec comme agent alcalinisant de l'hydroxyde de calcium. Ce procédé n'est pas cosmétiquement acceptable car il met en œuvre une étape avec un agent alcalinisant, dont le pH est trop élevé pour être utilisé dans la coloration capillaire (pH est de 14). En outre, pour obtenir une coloration avec ce procédé il faut prétraiter les fibres par mordançage avec des dérivés métalliques de Fer. En l'absence de ce prétraitement, la coloration de fibres kératiniques n'est pas satisfaisante notamment en termes de puissance, d'intensité, de chromaticité, de ténacité, d'homogénéité de coloration et/ou du respect de la cosmétique desdites fibres.

Il existe donc un réel besoin de développer des procédés de colorations qui permettent d'obtenir des colorations puissantes à partir d'orthodiphénols, notamment à partir d'extrait naturel riche en orthodiphénols, tout en limitant la décoloration des fibres kératiniques. En particulier, il existe un besoin d'obtenir des colorations moins agressives pour les cheveux et dans un même temps qui résistent aux agents extérieurs (lumière, intempéries, shampooings), qui soient tenaces et homogènes, faible sélectivité de la coloration entre la racine et la pointe, tout en restant puissantes et/ou chromatiques.

Ce but est atteint par la présente invention qui a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, dans lequel lesdites fibres sont traitées par :

a) un ou plusieurs dérivé(s) d'orthodiphénol(s) ;

b) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) ;

c) une ou plusieurs argile(s) pro-oxydante(s) ; et

d) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) ;

étant entendu que le pH à la fin du procédé est alcalin soit supérieur à 7 et ne dépassant pas 13, et de préférence compris entre 8 et 12. Particulièrement compris entre 8 et 10,5.

Un autre objet de l'invention concerne une composition cosmétique pour la coloration des fibres kératinique comprenant :

- un ou plusieurs ingrédient(s) **a)** tel(s) que défini(s) précédemment ;
- un ou plusieurs ingrédient(s) **b)** tel(s) que défini(s) précédemment ;
- un ou plusieurs ingrédient(s) **c)** tel(s) que défini(s) précédemment ; et
- un ou plusieurs ingrédient(s) **d)** tel(s) que défini(s) précédemment ;

étant entendu que le pH de la composition est alcalin soit supérieur à 7 et ne dépassant pas 13, de préférence compris entre 8 et 12. Particulièrement compris entre 8 et 10,5

Un autre objet de l'invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments comprenant les ingrédients **a)** à **d)** tels que définis précédemment.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation pour la coloration des fibres kératiniques tels que les cheveux de l'association des ingrédients **a)** avec **b)** avec **c)** et avec **d)** également noté association des ingrédients **a) + b) + c) + d)**, avec **a)**, **b)**, **c)** et **d)** tels que définis précédemment.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de colorer les fibres kératiniques humaines, avec des résultats de colorations puissantes, chromatiques, résistantes aux lavages, la transpiration, le sébum et à la lumière et de plus durables sans altération desdites fibres. De plus les colorations obtenues à partir du procédé donnent des couleurs homogènes de la racine à la pointe d'une fibre (faible sélectivité de coloration).

a) dérivé d'orthodiphénol :

Un mode particulier de l'invention concerne des dérivés d'orthodiphénols ou mélanges de composés comprenant au moins un cycle aromatique, de préférence un cycle benzénique, comportant au moins deux groupes hydroxy (OH) portés par deux atomes de carbone adjacents du cycle aromatique qui ne sont pas des dérivés autoxydables à motif indole. Plus particulièrement ils sont différents du 5,6-dihydroxyindole.

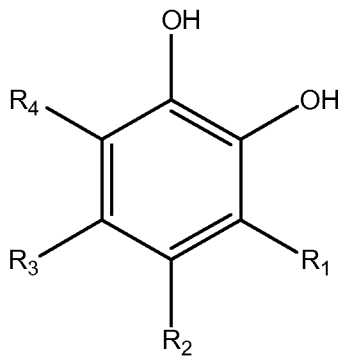
Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les dérivés d'orthodiphénols sont choisis parmi les dihydroxyindoles et plus particulièrement 5,6-dihydroxyindole.

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

Par cycle condensé on entend qu'au moins deux cycles saturés ou insaturés, hétérocycliques ou non, présentent une liaison commune i.e. qu'au moins un cycle soit accolé à un autre cycle.

Les orthodiphénols selon l'invention peuvent être salifiés ou non. Ils peuvent également se trouver sous forme d'aglygone (sans sucre liés) ou sous forme de composés glycosylés.

Plus particulièrement le dérivé d'orthodiphénol a) représente un composé de formule (I), ou l'un de ces oligomères, sous forme salifiée ou non :



(I)

formule (I) dans laquelle les substituants :

- R_1 à R_4, identiques ou différents, représentent :
  - un atome d'hydrogène,
  - un atome halogène,
  - un radical hydroxy,
  - un radical carboxyle,
  - un radical carboxylate d'alkyle ou alcoxycarbonyle,
  - un radical amino éventuellement substitué,
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
  - un radical alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
  - un radical cycloalkyle éventuellement substitué,
  - un radical alcoxy,
  - un radical alcoxyalkyle,

- un radical alcoxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué,
- un radical aryle,
- un radical aryle substitué,
- un radical 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 groupements hydroxy ou glycosyloxy,
- un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium,

- où deux des substituants portés par deux atome 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 R_1 à R_4 forment conjointement de un à quatre cycles.

Un mode de réalisation particulier de l'invention concerne des dérivés d'orthodiphénols de formule (I) 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. Plus particulièrement R_2 et R_3 ne peuvent former un radical pyrrolyle condensé au cycle benzénique portant les deux hydroxy.

Les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi éventuellement substitués.

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

Les radicaux alcényles sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, insaturés en C_2-C_{20} ; de préférence comprenant au moins une double liaison tels que éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et décylène.

Les radicaux aryles sont des radicaux carbonés mono ou polycycliques, condensés ou non, comprenant préférentiellement de 6 à 30 atomes de carbone et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement choisis parmi le radical aryle est un phényle, biphényle, naphtyle, indényle, anthracényle, et tétrahydronaphtyle.

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

Les radicaux alcoxy alkyles sont de préférence les radicaux alcoxy (C_1-C_{20}) alkyle (C_1-

C_{20}), tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc.

Les radicaux cycloalkyles sont en général les radicaux cycloalkyles en C_4-C_8, 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 alkyles ou alcényles lorsqu'ils sont éventuellement substitués, peuvent être substitués par au moins un substituant porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi :

- un atome d'halogène;
- un groupement hydroxy ;
- un radical alkoxy en C_1-C_2 ;
- un radical alcoxycarbonyle en C_1-C_{10} ;
- un radical (poly)-hydroxyalkoxy en C_2-C_4 ;
- un radical amino ;
- un radical héterocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;
- un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C_1-C_4) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C_1-C_6 éventuellement porteurs d'au moins :
  * un groupement hydroxy,
  * un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_3 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,
  * 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 C_1-C_4; et M^- représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant,
  * ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C_1-C_4) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- un radical acylamino (-NR-COR') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C_1-C_2 ; un radical carbamoyle ($(R)_2N$-CO-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle

en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; un radical alkylsulfonylamino ($R'SO_2$-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C_1-C_4, un radical phényle ; un radical aminosulfonyle ($(R)_2N$-SO_2-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy,

- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupement cyano ;
- un groupement nitro ;
- un groupement carboxy ou glycosylcarbonyle ;
- un groupement phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;
- un groupement glycosyloxy ; et
- un groupement phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

Les radicaux aryles ou hétérocycliques ou la partie aryle ou hétérocycliques des radicaux lorsqu'ils sont éventuellement substitués peuvent être substitués par au moins un substituant porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi :

- un radical alkyle en C_1-C_{10}, de préférence en C_1-C_8, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxyle, alkoxy en C_1-C_2, (poly)-hydroxyalkoxy en C_2-C_4, acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C_1-C_4 , éventuellement porteurs d'au moins un groupement 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 ;
- un atome d'halogène ;
- un groupement hydroxy ;
- un radical alkoxy en C_1-C_2 ;
- un radical alcoxycarbonyle en C_1-C_{10} ;
- un radical (poly)-hydroxyalkoxy en C_2-C_4 ;
- un radical amino ;
- un radical héterocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;
- un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement

imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C_1-C_4) alkyle, préférentiellement méthyle ;

- un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C_1-C_6 éventuellement porteurs d'au moins :
  * un groupement hydroxy,
  * un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_3 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,
  * 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 C_1-C_4; et M^- représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant,
  * ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C_1-C_4) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- un radical acylamino (-NR-COR') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C_1-C_2 ; un radical carbamoyle ($(R)_2N$-CO-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; un radical alkylsulfonylamino ($R'SO_2$-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C_1-C_4, un radical phényle ; un radical aminosulfonyle ($(R)_2N$-SO_2-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy,
- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupement cyano ;
- un groupement nitro ;
- un groupement polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ;
- un groupement carboxy ou glycosylcarbonyle ;
- un groupement phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;
- un groupement glycosyloxy ; et

- un groupement phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

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

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 en général des radicaux comprenant dans au moins un cycle un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par notamment un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxy, amine ou cétone. Ces cycles peuvent contenir un ou plusieurs groupements oxo sur les atomes de carbone de l'hétérocycle.

Parmi les radicaux hétérocycliques utilisables, on peut citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle.

De préférence encore, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chromènyle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle, isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes OH.

Les orthodiphénols utiles dans le procédé de l'invention peuvent être naturels ou synthétiques. Parmi les orthodiphénols naturels on inclut les composés qui peuvent être présents dans la nature et qui sont reproduits par (hémi)synthèse chimique.

Les sels des orthodiphénols 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.

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

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend comme ingrédient i) un ou plusieurs dérivé(s) d'orthodiphénol(s) synthétique(s) qui n'existe pas dans la nature.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de coloration des fibres kératiniques met en œuvre comme ingrédient a) un ou plusieurs dérivé(s) d'orthodiphénol(s) naturel(s).

Plus particulièrement, les orthodiphénols utilisables dans le procédé de l'invention

selon i) sont en particulier :

- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épichatéchine,
- les flavonols comme la quercétine,
- les anthocyanidines comme la cyanidine, la delphinidine, la pétunidine,
- les anthocyanines ou les anthocyanes comme la myrtilline ,
- les orthohydroxybenzoates, par exemple les sels d'acide gallique,
- les flavones comme la lutéoline,
- les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement oxylés (par exemple glucosylés),
- la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique,
- les orthopolyhydroxycoumarines,
- les orthopolyhydroxyisocoumarines,
- les orthopolyhydroxycoumarones,
- les orthopolyhydroxyisocoumarones,
- les orthopolyhydroxychalcones,
- les orthopolyhydroxychromones,
- les orthopolyhydroxyquinones,
- les orthopolyhydroxyxanthones,
- 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 C1,
- les proanthocyanines,
- l'acide tannique,
- l'acide ellagique,
- et les mélanges des composés précédents.

Particulièrement la catéchine, la quercétine, la braziline, l'hématéine, l'hématoxyline, les acides chlorogénique, caféiques, galliques, Catechol, Acide gallique, L DOPA, Pelargonidine, cyanidine, (-)-Epicatéchine, (-)-Epigallocatéchine, (-)-Epigallocatéchine 3-gallate (EGCG), (+)-Catéchine, Isoquercetine, 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, Variegatic acid, Gomphidic acid, Xerocomic acid, Carnosol, et les extraits naturels les contenant.

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 orthodiphénols naturels sont issus d'extraits d'animaux, de bactéries, de champignons, d'algues, de plantes utilisés dans leur totalité ou partiellement. En particulier concernant les plantes les extraits sont issus de plante ou de partie de plantes telles que les fruits dont les agrumes, les légumes, les arbres, les arbustes. On peut aussi utiliser des mélanges de ces extraits, riches en othodiphénols tels que définis précédemment.

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

Au sens de l'invention on assimilera cesdits extraits dans leur ensemble en tant que composé a).

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

Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de feuilles de thé, de réséda, de cosmos, de coreopsis, de genêt.

Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin (en particulier de pépins de raisin), de grenade, 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, de bois de brésil, de chêne, de châtaignier, de sumac, de tara, de valonée, de cachou, de divi-divi, de mimosa, de Pernambouc, de mûrier des teinturiers, de Quebracho, de Gambier ou de Myrobolam.

Parmi les extraits de galles, on peut citer les extraits de galles de l'érable, du frêne, du hêtre, du sorbier d'Amérique et surtout la noix de Galle de chêne.

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 orthodiphénols. Selon un mode préféré,

le ou les dérivés d'orthodiphénols sont uniquement des extraits naturels.

Préférentiellement le ou les orthodiphénols selon l'invention sont choisis parmi la Catéchine, la quercétine, l'hématéine, l'hématoxyline, la brasiline, l'acide gallique, 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.

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

Selon l'invention, le ou les dérivé(s) d'orthodiphénol(s) synthétique(s), naturel(s), et/ou le ou les extrait(s) naturel(s) utilisé(s) comme ingrédient i) dans une ou plusieurs composition(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 contenant le ou les orthodiphénols ou le ou les extraits.

En ce qui concerne les orthodiphénols purs, la teneur dans la ou les compositions les contenant est comprise de préférence entre 0,001 et 5 % en poids de chacune de ces compositions.

En ce qui concerne les extraits, la teneur dans la ou les compositions contenant les extraits tels quels est comprise de préférence entre 0,5 et 20 % en poids de chacune de ces compositions.

b) Les agents oxydants :

Le deuxième constituant du procédé de coloration et de la composition selon l'invention est le ou les agent(s) oxydant(s). Cet oxydant peut provenir de l'oxygène de l'air et/ou d'un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) supporté(s) ou non, particulier(s).

Particulièrement ;

a) l'ozone ;

b) les persels de métal alcalin ou d'ammonium quaternaire sont des perborates, les persulfates, les percarbonates, les peroxodiphosphates, l'Oxone® ou persulfate de potassium particulièrement l'oxydant est choisi parmi le perborate de sodium, le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, le percarbonate de sodium, le percarbonate de potassium ;

c) les peracides organiques aliphatiques en C_1-C_6 et aromatiques en C_6-C_{20} et leurs formes percarboxylates : R-C(O)O-OM' avec R représentant un groupe (C_1-C_6)alkyle, ou (C_6-C_{20})aryle tel que phényle, M' représentant un atome d'hydrogène (peracide) un métal alcalin ou alcalinoterreux (percarboxylate) sont choisis parmi l'acide performique, l'acide peracétique, les dérivés d'acides perbenzoïques, l'acide

trifluoroacétique, l'acide peroxyphtalique, l'acide peroxymaléique, l'acide peroxypropionique particulièrement l'oxydant est l'acide peracétique ;

d) les peroxydes organiques choisis parmi le dioxirane, les peroxydes d'alkyles en C_1-C_6, le peroxyde de benzoyle, les carboxylates de peroxo(C_1-C_6)alkyles, les peroxydes de bis(tri)(C_1-C_6)alkylsilyle tel que le peroxyde bis(triméthylsilyle), les péroxydicarbonates d'alkyles en C_1-C_6, le nonanoyloxybenzène sulfonate de sodium tel que décrit dans les brevets WO1995/000625 et US4,412,934.

e) les anions oxydants choisis parmi les nitrites, les nitrates, les hypochlorites, hypobromites, hypoiodites, les chlorites, bromites, iodites, les chlorates, bromates, iodates, les periodates, plus particulierement l'oxydant est choisi parmi l'hypochlorite ou le periodate de métal alcalin tel que l'hypochlorite de sodium ou le periodate de sodium ;.

f) les radicaux stables à groupe N-oxy ($NO^{\cdot}$), choisis parmi i) les hétérocycles à groupe N-oxyde stériquement encombré tels que le radical 2,2,6,6-tétra(C_1-C_6)alkylpipéridino-oxy, 2,2,6,6-tétra(C_1-C_6)alkylmorpholino-oxy ; ii) les sels de Frémy nitrosodisulfonates, et iii) la N-oxyde morpholine ; particulièrement l'oxydant est choisi parmi le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy

g) les dérivés hypervalents de l'iode, choisis parmi l'iodotriacétate, l'iodosobenzène, l'iodobenzènetriacétate, les dérives d'acide iodoperbenzoiques, les périodinanes, les alkyls et benzoylhypoiodites, plus préférentiellement l'oxydant est choisi parmi l'iodotriacétate, l'iodosobenzène, l'iodobenzènetriacétate, l'acide iodoperbenzoique, le periodinane de Dess-Martin ; l'iodoaryle de diallkyl(C_1-C_6)carboxylate tel que le diacétate d'iodobenzène ;

h) les composés organiques suivants : N-halogénosuccinimides, l'acide trichloroisocyanurique, la N-hydroxyphtalimide, les nitrites d'alkyles en C_1-C_{10}, linéaires ou ramifiés ;

i) les peroxyde d'hydrogène ou système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène tel(s) que :

i-1) le peroxyde d'urée ;

i-2) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène tels que le polyvinylpyrrolidone/H_2O_2 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 ;

i-3) les oxydases produisant du peroxyde d'hydrogène en présence d'un substrat adéquat (par exemple le glucose dans le cas de glucose oxydase ou l'acide urique avec l'uricase) ;

i-4) les peroxydes de métaux générant dans l'eau du peroxyde d'hydrogène comme le

peroxyde de calcium, peroxyde de magnésium;

i-v) les perborates ; ou

i-vi) les percarbonates.

Les supports éventuels de ces oxydants a) à h) peuvent être choisis parmi les argiles, les montmorillonites, la silice, l'alumine, le charbon, des polymères chargés ou neutres ;

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le procédé met en œuvre un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène choisi(s) parmi i) le peroxyde d'urée, i-2) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/H_2O_2 ; i-3) les oxydases ; i-v) les perborates et i-vi) le percarbonates.

Par ailleurs la ou les compositions comprenant le ou les agents oxydants chimiques peut ou peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis ci-après au point intitulé « *composition cosmétique* ».

Préférentiellement les agents oxydants chimiques sont choisis parmi les perborates d'agent alcalin tel que le perborate de sodium, les persulfates d'agent alcalin tel que le persulfate de sodium, l'oxone ou persulfate de potassium, les peracides d'acides carboxyliques R-C(O)O-OH avec R représentant un groupe alkyle en C_1-C_6, linéaire ou ramifié tel que méthyle, et hypochlorite de métal alcalinoterreux tel que l'hypochlorite de calcium, le periodate de métal alcalin ou alcalinoterreux tel que le periodate de sodium, l'iodoaryle de diallkyl(C_1-C_6)carboxylate tel que le diacétate d'iodobenzène.

Particulièrement le deuxième constituant est l'oxygène de l'air, préférentiellement le procédé selon l'invention et la composition sont exempts d'agent oxydant chimique. Selon un deuxième mode de réalisation préféré le ou les agents oxydants sont i) les peroxyde d'hydrogène ou système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, préférentiellement H_2O_2.

Selon un mode particulier de l'invention, le peroxyde d'hydrogène ou le ou les agents oxydants chimiques représentent de préférence, de 0.001% à 12% en poids exprimé en 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.

c) Les argiles pro-oxydantes :

Le troisième constituant de l'invention sont des argiles pro-oxydantes c'est-à-dire qui catalysent l'oxydation par l'oxygène de l'air.

On peut citer les argiles décrites dans Ullman's Encyclopedia, 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim « *Clays* » : http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a07_109/current/pdf

Parmi les argiles on peut citer :

- Les argiles I) Amorphes du groupe des Allophanes [12172-71-3] constituées notamment de Silice, d'alumine et sont généralement associées à l'halloysite (voir ci-dessous).
- Les argiles II) Crystalline A) à 2 couches composées d'une couche de silice tétraédrique et d'une couche d'alumine octaédrique :
    1) à même dimension du groupe du [1332-58-7] kaolin, groupe minéral comprenant :
        - la kaolinite [1318-74-7], de formule $Si_2O_5Al_2(OH)_4$;
        - la dickite [1318-45-2],
        - la nacrite [12279-65-1], et
        - la halloysite [12244-16-5] et ses minéraux, déshydratée, de formule chimique identique à la kaolinite ;

    le minéral kaolin est issu de silicates d'aluminium hydratés constitués notamment d'aluminium, et de silicium tels que $2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$; la Kaolinite est formée de couche simple de silice tétraédrique associée à une couche simple d'alumine octaédriques. Elle est généralement de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

    2) les élongates tels que l'halloysite [12244-16-5] de formule identique que la kaolinite ;
- Les argiles III) à 3 couches composées de deux couches de silice tétraédriques et une couche à octaèdre ou tri octaèdre central :

1) à réseau expansé qui comprend les Smectites [12199-37-0] issues notamment de la bentonite :

a) à même dimension : i) la montmorillonite [1318-93-0] incluant les métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le sodium et/ou de calcium, particulièrement ceux de formule $Si_4O_{10}Al_{5/3}Mg_{1/3}Na_{1/3}(OH)_2$, connue sous l'appellation de terre de Sommières ; ii) la sauconite [12424-32-7] qui correspond à la smectite dans lequel le zinc a remplacé quelques atomes d'aluminium, et iii) la vermiculite [1318-00-9] ;

b) Elongate tel que la nontronite [12174-06-0], la saponite [1319-41-1], la hectorite [12173-47-6] ;

2) à réseau non expansé tel que le groupe des Illites [12173-60-3] qui comprennent

notamment de l'eau et des silicates d'aluminium et de potassium de formule $(OH)_4K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}$ ou $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$;

- Les argiles IV) à mélange de couches régulières appartenant au groupe des Chlorites
- Les argiles de type V) a enchainement structurel de Silice sous forme tétraédrique reliée à des groupes octaédriques d'atome d'oxygène et de groupes hydroxy contenant également de l'aluminium et du magnésium tels que la palygorskite [*12174-11-7*] ou l'attapulgite [*1337-76-4*] qui ont généralement une structure de type $(OH_2)_4(OH)_2Mg_5Si_8O_{20} \cdot 4H_2O$ On peut également citer la sépiolite [15501-74-3] qui fait partie des argiles de type V).
- Les argiles de type VI obtenues synthétiquement la Laponite de formule : $Na^+_{0,7}[(Si_8Mg_{5,5}Li_{0.3})O_{20}(OH)_4]^-_{0,7})$ qui est une famille de smectite synthétique, ou l'hydrotalcite synthétique ou non, de type $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\bullet 4(H_2O)$,

Particulièrement, les argiles intéressantes pour l'invention sont les argiles choisies parmi les Montmorillonites, Attapulgites, bentonites, vermiculites, Goethites, hydroxyapatites, laponites et l'hydrotalcite.

Par argile selon l'invention est également entendu :

- les mélanges d'argiles notamment celles naturelles également appelées mélanges couche à couche tels que les mélanges Illite–smectite, illite–chlorite, smectite–chlorite, vermiculite–illite, et smectite–kaolinite
- les argiles modifiées sont des argiles qui ont connues des modifications chimiques et qui ne se trouvent pas à l'état naturel sous cette forme. Ces modifications peuvent être obtenues par des procédés physiques (température), chimique (addition d'un contre ion neutralisant comme des acides ou des bases minérales ou organiques, par échange d'ions, par addition d'un surfactant anionique ou cationique polymérisable ou pas ou encore un polymère naturel ou synthétique. On peut particulièrement citer comme argiles modifiées les bentones telles que l'hectorite stéaralkonium, la bentonite stéaralkonium.

Le pH du kaolin non traité est compris entre 4.5 et 6.5 mais peut être augmenté par des sels solubles. Préférentiellement le pH est compris entre 7,4 et 9.

Préférentiellement les argiles pro-oxydantes sont choisies parmi i) les montmorillonites commerciales telles que MK10, MKSF, ii) les montmorillonites basifiées telles que K10 ou KSF notées OH^-, iii) les montmorillonites acidifiées telles que celles K10 ou KSF notées H^+, iv) l'hydrotalcite, v) la Goethite vi) les Goethites alcalinisées, notées OH^-, vii) les Goethites traitées à l'acide, notées H+, viii) la Bentonite, ix) les Bentonites traitée par un agent alcalin, noté OH^-, x) Bentonite traité par un agent acide, noté H^+

Les argiles dites acidifiées (dénommée H^+) peuvent l'être par prétraitées en milieu

acide :

Le procédé pour réaliser l'acidification de l'argile (dénommée H^+) est typiquement de mélanger un poids d'argile pour 10 volumes d'une solution aqueuse acide (par exemple l'acide chlorhydrique à 1N). Ledit mélange est généralement fait sous agitation à température ambiante à 25 °C pendant plusieurs heures (2 heures). L'argile est ensuite laissée à décanter puis lavée. Le lavage est stoppé quand le pH est >3

Les argiles dites basifiées (dénommée OH^-) peuvent l'être par prétraitées en milieu alcalin :

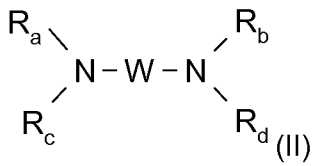
Le procédé pour réaliser l'acidification de l'argile est typiquement de mélanger un poids d'argile pour 10 volumes d'une solution aqueuse acide (par exemple la soude). Ledit mélange est généralement fait sous agitation à température ambiante à 25 °C pendant plusieurs heures (2 heures). L'argile est ensuite laissée à décanter puis lavée. Le lavage est stoppé quand le pH est < 8.

Les argiles sont préférentiellement de granulométrie < 10 µm et plus particulièrement < à 2 µm.

d) agent(s) alcalinisant(s)

L'agent alcalinisant utilisé dans le procédé de coloration selon l'invention en tant que troisième ingrédient **c)** est un agent 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.

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 silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, vi) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'histidine, et vii) les composés de formule (II) suivante :



(II)

Formule (II) dans laquelle W est un radical divalent (C_1-C_8)alkylène éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxy ou au moin un radical (C_1-C_4)alkyle et/ou éventuellement interrompu par au moins un hétérotatome 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 (C_1-C_4)alkyle ou hydroxy(C_1-C_4)alkyle préférentiellement W

représente un radical propylène.

Par (bi)carbonates i) est sous entendu :

a) les carbonates de métal alcalins ($Mét_2^+$, CO_3^{2-}), de métal alcalino-terreux ($Mét'^{2+}$, CO_3^{2-}) d'ammonium ($(R''_4N^+)_2,CO_3^{2-}$) ou de phosphonium ($(R''_4P^+)_2,CO_3^{2-}$ 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 (C_1-C_6)alkyle éventuellement substitué tel que hydroxyéthyle),

et

b) les bicarbonates, également appelés hydrogénocarbonates, de formules suivantes :

- R''^+, HCO_3^- 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 (C_1-C_6)alkyle éventuellement substitué tel qu'hydroxyéthyle et lorsque R' représente un atome d'hydrogène l'hydrogénocarbonate est alors appelé dihydrogénocarbonate (CO_2, H_2O) ; et
- $Mét'^{2+}$ $(HCO_3^-)_2$ avec Mét' représentant un métal alcalino-terreux.

On peut citer à titre d'exemple d'amines de formule (II), le 1,3 diaminopropane, le 1,3 diamino 2 propanol, la spermine, la spermidine.

Par alcanolamine on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C_1-C_8 porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxyle.

Conviennent en particulier à la réalisation de l'invention les amines organiques choisies parmi les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri- alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C_1-C_4.

Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N-diméthylaminoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanol-amine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane.

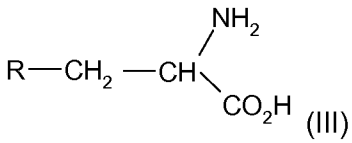
Plus particulièrement, les acides aminés utilisables sont d'origine naturelle ou de synthèse, sous leur forme L, D, ou racémique et comportent au moins une fonction acide choisie plus particulièrement parmi les fonctions acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques ou phosphoriques. Les acides aminés peuvent se trouver sous forme neutre

ou ionique.

A titre d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline, la serine, la taurine la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine.

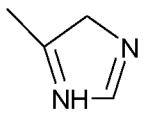
De manière avantageuse, les acides aminés sont des acides aminés basiques comprenant une fonction amine supplémentaire éventuellement incluse dans un cycle ou dans une fonction uréido.

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (III) suivante :

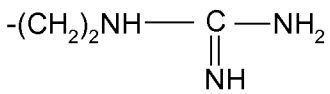


(III)

Formule (III) dans laquelle R représente un groupe choisi parmi :

 ; $-(CH_2)_3NH_2$;

$-(CH_2)_2NH_2$; $-(CH_2)_2NHCONH_2$; et



Les composés correspondants à la formule (III) sont l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les amines organiques de type hétérocycliques. On peut en particulier citer, outre l'histidine déjà mentionnée dans les acides aminés, la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les dipeptides d'acides aminés. A titre de dipeptides d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer la carnosine, l'anserine et la baleine

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les composés comportant une fonction guanidine. A titre d'amines d'amines de ce type utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer outre l'arginine déjà mentionnée à titre d'acide aminé, la créatine, la

créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycocyamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidino-propionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)-éthane-1-sulfonique.

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

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). 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 = $Na(HCO_3)_2$.

De préférence le ou les agents alcalinisants est 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 silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, vi) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'histidine, et vii) les composés de formule (II) telle que définie précédemment.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux le ou les agent(s) alcalinisant(s) **d)** est (sont) choisi(s) parmi les alcanolamines et les (bi)carbonates particulièrement alcalins ou alcalino-terreux. De plus 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.

dérivé(s) métallique(s)

Le procédé de l'invention peut mettre en œuvre, et la composition peut comprendre en outre un ou plusieurs dérivé(s) métallique(s) qui catalyse(nt) l'oxydation par l'oxygène de l'air. De préférence ni la composition selon l'invention, ni le procédé de coloration selon l'invention ne contiennent ou ne mettent en œuvre de fer ou dérivé métallique du fer. En particulier le procédé selon l'invention ne met pas en œuvre d'étape préalable, ou prétraitement par mordançage à partir de mordants classiques tels que prétraitement à partir

de dérivés métalliques du Fe, et notamment les sels de fer.

Particulièrement les dérivés métalliques qui catalysent l'oxydation par l'oxygène de l'air sont choisis parmi les sels métalliques, complexes métalliques, oxydes métalliques, oxanions métalliques et leurs formes supportées pour lesquels les métaux sont 1) Cu ; 2) Au ; 3) Mo ; 4) Ag ; 5) W ; 6) V ; 7) Ru ; 8) Mg ; 9) Ce ; 10) Re ; 11) Ti ; 12) Si ; 13) Sn ; 14) Zr ; 15) Nb ; 16) In ; 17) Se ; 18) Al ; 19) Mn ; 20) Zn particulièrement ces dérivés ne pouvant pas représenter i) l'halogénure de Mg, de Sn, d'Al, de Cu ii) le nitrate de Cu et d'Ag, et iii) le sulfate de Cu et d'Al.

Plus particulièrement le ou les métal(aux) est (sont) choisi(s) parmi :

1) le ou les dérivé(s) de cuivre suivant(s) :

i) les oxyde(s) de cuivre (Cu) de degré d'oxydation I ou II (Cu I ou II) ;

ii) les complexes métalliques de cuivre tels que les métalloporphyrine(s) de Cu I et II, les phtalocyanines et les chlorophyllines de cuivre ;

iii) les sel(s) de Cu I et II choisis parmi :

a) les halogénures de Cu II de formule **CuHal(R^2)** avec Hal représentant un atome d'halogène, et R^2 représentant un groupe hydroxy, (C_1-C_6)alkoxy, ou R^1-C(O)O- avec R^1 représentant un groupe (C_1-C_6)alkyle ,

b) les alkyl(C_1-C_{16})carboxylates de Cu II tels que l'acétate de Cu,

c) les ((C_1-C_{16})alkyl)sulfates de Cu tels que le laurylsulfate de Cu ammoniacal,

d) les (bi)carbonate de Cu tel que le carbonate de Cu,

e) les alkyl(C_1-C_{16})polycarboxylates de Cu II tels que le citrate de Cu $Cu_3(C_6H_5O_7)_2$, le succinate de Cu,

f) les alkyl(C_1-C_{16})polycarboxylates de Cu II avec le groupe alkyle éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que l'atome d'azote comme l'édétate de Cu,

g) les (poly)hydroxyalkyl(C_1-C_{16})carboxyates de Cu II tels que gluconate de Cu, le glycocollate de Cu, le lactate de Cu,

h) les hétérocycloalkylcarboxylates tels que le pidolate de Cu,

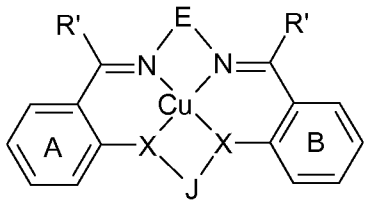
i) le désoxyribonucléate de Cu,

j) l'oxalate de Cu,

k) les [(poly)(C_1-C_{16})alkyl](poly)phosphates de Cu tels que le diphosphate de Cu,

iv) les complexes métalliques du Cu (I) ou (II) comprenant des ligands particulièrement ceux à ligands mono, di, tri ou tétra fonctionnalisés tels que :

a) les complexes de Cu(II) à ligand bisazométhine de formule (α) suivante :

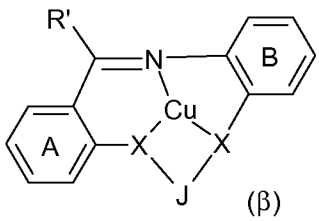


(α)

ainsi que ces hydrates, formule (α) dans laquelle :

- E représente une chaine divalente (C_1-C_6)alkylène linéaire ou ramifiée éventuellement substitué par des groupes oxo, ou (C_2-C_6)alkylène linéaire ou ramifiée,
- soit J est présent et représente un groupe tel que défini pour E et dans ce cas X représente un hétéroatome choisi parmi N et P ;
- soit J est absent et X représente un hétéroatome tel que O, S, N(R'), ou P(R') avec R' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6)alkyle linéaire ou ramifié,
- A et B, identiques ou différents, sont des groupes aryle éventuellement substitués, ou hétéroaryle éventuellement substitués; et
- R' est tel que défini pour N(R') et P(R') ;

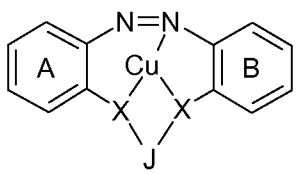
b) les complexes de Cu(II) à ligand azométhine tels que ceux de formule (β) suivante :



(β)

ainsi que ces hydrates, formule (β) dans laquelle : X, J, A, B, R' et J sont tels que définis précédemment dans la formule (α) ;

c) les dérivés de colorants directs azoïques à complexe de cuivre tels que ceux de formule (γ) suivante :



(γ)

avec X, J, A et B tels que définis précédemment dans la formule (α),

d) les complexes de Cu(II) issus de colorants sont particulièrement les complexes de Cu du : 2,2'-dihydroxyazo ; 2,2'-hydroxyaminoazo ; 2,2'-dihydroxy-azométhine, 2,2'-dihydroxycarboxyazo ; 2,2'-dihydroxycarboxyazométhine ; les

ligands tridendates dérivés des formazans ;,

2) l'or (Au),

3) le molybdène (Mo),

4) les oxydes d'argent (Ag) I et II, les sels d'Ag I et II choisis parmi les halogénures d'argent, le sulfate d'Ag, $[R^1\text{-}C(O)O]_nAg$ avec n= 1 ou 2, R^1 représentant un groupe $(C_1\text{-}C_6)$alkyle tel que l'acétate d'Ag, le lactate d'Ag, les complexes d'argent tels que les métalloporphyrines d'Ag I, les phtalocyanines d'Ag I ou les chlorophyllines Ag I,

5) le tungstène (W),

6) le vanadium (V),

7) le Ruthénium (Ru),

8) l'oxyde de magnésium (Mg) II, les sels de Mg II choisi parmi le sulfate de Mg, les métalloporphyrines de Mg II, les phtalocyanines de Mg II, les chlorophyllines de Mg II, les chlorophylles de Mg II,

9) le cérium (Ce),

10) le rhénium (Re),

11) le titane (Ti),

12) le silicium (Si),

13) les oxydes d'étain (Sn),

14) le zirconium (Zr),

15) le niobium (Nb),

16) l'indium (In),

17) le sélénium (Se),

18) les oxydes d'aluminium (Al) et

19) le manganèse (Mn), particulièrement les sels de manganèse, plus particulièrement les sels de manganèse (II) tel que les halogénures de manganèse par exemple le $MnCl_2$; et

20) le Zinc (Zn), particulièrement les sels de zinc, plus particulièrement les sels de zinc (II) tel que les halogénures de manganèse par exemple le $ZnCl_2$.

Plus particulièrement le ou les métaux sont choisis parmi **1)** à **19)**. Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les métaux sont choisis parmi le zinc.

Par « *sel métallique* » on entend un composé différent des alliages i.e. le sel est constitué d'un métal combiné avec certains éléments non métalliques.

La formation des sels métalliques découle d'une attaque oxydante. Le métal est oxydé en une espèce cationique et se combine alors avec une espèce anionique pour donner un sel. Cette formation a lieu en appliquant les principes et réaction d'oxydoréduction

(réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons dans laquelle l'atome qui capte les électrons est appelé « oxydant » ; celui qui les cède, « réducteur ») ; ou par réactions d'échange chimique entre un sel et un autre sel ou un acide, en présence ou pas d'oxygène de l'air. Ces réactions sont connues par l'homme du métier.

Préférentiellement les sels selon l'invention sont solubles dans l'eau à une proportion d'au moins 0,0001 g/L.

Les sels de métaux selon l'invention peuvent être introduits sous forme solide dans les compositions ou bien provenir d'une eau naturelle, minérale ou thermale, riche en ces ions ou encore d'eau de mer (mer morte notamment). Ils peuvent aussi provenir de composés minéraux comme les terres, les ocres comme les argiles (argile verte par exemple) ou même d'extrait végétal les contenant (cf. par exemple brevet le document FR 2 814 943).

Par « *complexe métallique* » ou « *coordination compounds* » on entend des systèmes dans lesquels l'ion métallique, l'atome central, est lié chimiquement à un ou plusieurs donneurs d'électron (ligands). Un ligand comprenant différents groupes coordinants (capable de coordination avec un métal) donne des composés métalliques répondant à des principes de sphère de coordination à nombre d'électrons déterminés (complexes internes ou chelates) – voir Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, « *Metal complex dyes* », 2005, p. 1-42 - Plus particulièrement par complexe métallique on entend :

i) des colorants métalliques ou « *metal-complex dyes* » qui sont des colorants complexés issus de colorants azoïques, azométhiniques, hydrazono, formazans (libres, bidendates, tridendates, quadridendates) tels que ceux décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, « Metal complex dyes », 2005, p. 1-42, qui comprennent préférentiellement du Cu et Mg ;

ii) les composés de type « *aza[18]annulènes* » ou également appelées « *(métallo)porphyrines* » et « *phtalocyanines* » qui contiennent 4 et 8 atomes d'azote respectivement compris dans le périmètre du macrocycle - voir l'ouvrage « *Color Chemistry*, » H. Zollinger, 3th Ed., Wiley-VCH, 2003, chap.5. Aza[18]annulenes, p. 123-160. L'ion métallique se trouve alors au centre dudit macrocycle lié par coordination à 2 atomes d'hydrogènes aux atomes d'azote de pyrroles, le métal pouvant également être stabilisé par un ou plusieurs ligands bidendates ou non ; l'ion métallique étant préférentiellement du Mg^{2+} ou Cu^{2+};

particulièrement le complexe métallique est :

- une « *métalloporphyrine* » constitué d'un squelette à 4 groupes

pyrroles qui sont reliés à leur position α,α' par 4 groupes méthines et contiennent 16 atomes hybridés sp^2, complexant un métal tel que Cu, Mg.ou

- une « *chlorine* » (correspondant à une porphyrine dont une double liaison C=C externe d'un groupe pyrrole a été réduite) complexé à un métal préférentiellement Mg^{2+} tel que le chromophore de la chlorophylle : la chlorophylline ;

iii) les « *phtalocyanines* » analogues tétraaza de tétrabenzoporphyrines, telles que le Monastral Fast Blue B (C.I. Pigment Blue 15) ; Monastral Fast Blue G (C.I. Pigment Blue 16) (voir « *Color Chemistry*, » H. Zollinger, 3th Ed., Wiley-VCH, 2003, chap.5. Aza[18]annulenes, p. 140) ; les dérivés sulfonylés Sirius light Turquoise Blue G (C.I. Direct Blue 86, acide phtalocyanine tétrasulfonique de Cuivre) et les « phtalocyanines » telles décrites dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, « Phtalocyanines », 2005, p. 1-34 qui comprennent du Cu et Si.

Par « *oxyde(s) métallique(s)* » on entend les composés de formule générique $\mathbf{A_xO_y}$ avec **A** représentant un élément métallique et $1 \leq x \leq 4$ et $1 \leq y \leq 12$

Par « *oxanion(s) métallique(s)* » on entend les composés de formule générique $\mathbf{Z_zA_xO_y}$ avec **A** représentant un élément métallique, **Z** représentant un métal alcalin tel que Li, Na, K ou un atome d'hydrogène ou un ion ammonium, et $1 \leq z \leq 6$, $1 \leq x \leq 4$ et $1 \leq y \leq 12$

Par « *forme(s) supportée(s)* » on entend les formes où le dérivé métallique b) est imprégné sur un matériau appelé « support ». Les supports éventuels de ces dérivés métalliques peuvent être choisis parmi le charbon, la silice, l'alumine, des polymères éventuellement chargés comprenant des contre-anions ou contre-cations (contre-cation ou contre-anion de l'espèce métallique). A titre d'exemple les polymères peuvent être le polyéthylène glycol (PEG) et le polystyrène.

1) Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) choisis parmi :

i) les oxyde(s) de cuivre (Cu) de degré d'oxydation I ou II (Cu I ou II),

ii) les complexes métalliques du cuivre tels que les métalloporphyrines de Cu I et II, les phtalocyanines telle que décrites dans US 3,931,249 et les chlorophyllines de cuivre,

iii) les sels de Cu I et II choisis parmi :

a) les halogénures de Cu II de formule $\mathbf{CuHal(R^2)}$ avec Hal représentant un atome

d'halogène, et R^2 représentant un groupe hydroxy, (C_1-C_6)alkoxy, ou R^1-C(O)O- avec R^1 tel que défini précédemment,

b) les alkyl(C_1-C_{16})carboxyates de Cu II tels que l'acétate de Cu,

c) les ((C_1-C_{16})alkyl)sulfates de Cu tels que le laurylsulfate de Cu ammoniacal ,

d) les (bi)carbonates de Cu tel que le carbonate de Cu,

e) les alkyl(C_1-C_{16})polycarboxylates de Cu II tels que le citrate de Cu $Cu_3(C_6H_5O_7)_2$, le succinate de Cu,

f) les alkyl(C_1-C_{16})polycarboxylates de Cu II avec le groupe alkyle éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que l'atome d'azote comme l'édétate de Cu,

g) les (poly)hydroxyalkyl(C_1-C_{16})carboxyates de Cu II tels que gluconate de Cu, le glycocollate de Cu, le lactate de Cu,

h) les hétérocycloalkylcarboxylate tel que le pidolate de Cu,

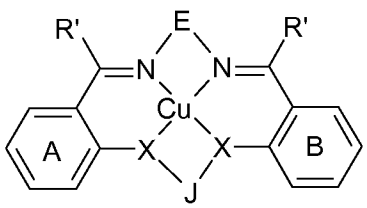
i) le désoxyribonucléate de Cu ,

j) l'oxalate de Cu,

k) les [(poly)(C_1-C_{16})alkyl](poly)phosphates de Cu tel que le diphosphate de Cu, ,.

iv) les complexes métalliques du Cu (I) ou (II) comprenant des ligands tels que les *metal complex dyes* décrits dans *Ullmann's Encyclopedia*, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgA, Weinheim, 10.1002/14356007.a16_299, pp. 1-42, particulièrement ceux à ligands mono, di, tri ou tétra fonctionnalisés tels que :

a) les complexes de Cu(II) à ligand bisazométhine tels que ceux de formule (α) suivante :



(α) ainsi que ces hydrates,

formule (α) dans laquelle :

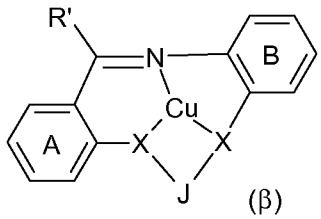
- E représente une chaine divalente (C_1-C_6)alkylène linéaire ou ramifiée éventuellement substitué par des groupes oxo, ou (C_2-C_6)alkylène linéaire ou ramifiée telle que éthylène $-CH_2$-CH_2-, arylène tel que ortho phénylène, hétéroarylène,
- Soit J est présent et représente un groupe tel que défini pour E et dans ce cas X représente un hétéroatome choisi parmi N et P ;
- Soit J est absent et X représente un hétéroatome tel que O, S, N(R'), ou P(R') avec R' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-

C_6)alkyle linéaire ou ramifié, préférentiellement X = O,

- A et B, identiques ou différents, particulièrement identiques, sont des groupes aryle éventuellement substitués, ou hétéroaryle éventuellement substitués; préférentiellement A et B sont des aryles tels que phényle et
- R' est tel que défini pour N(R') et P(R'), préférentielle R' est un atome d'hydrogène ;

plus particulièrement le complexe de Cu est tel que X = O, E = éthylène, J est absente, R' = H, A et B = phényle susbtitué en para de l'atome d'oxygène par un groupe sulfate de métal alcalin tel que le sodium ou tel que le Brilliant Red [76683-16-4] ;

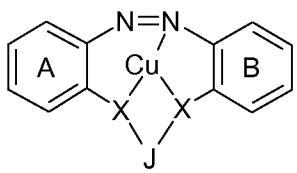
b) les complexes de Cu(II) à ligand azométhine tels que ceux de formule (β) suivante :



(β) ainsi que ces hydrates,

formule (β) dans laquelle : X, J, A, B, R' et J sont tels que définis précédemment dans la formule (α), particulièrement R' représente un atome d'hydrogène, B représente un phényle, X représente un atome d'oxygène, A représente un phényle éventuellement substitué en para de l'oxygène par un phényle ou un naphtyle tels que le Pigment Yellow 117 [21405-81-2] et le Pigment Yellow 129 [68859-61-0] ;

c) les dérivés de colorants directs azoïques à complexe de cuivre tels que ceux de formule (γ) suivante :



(γ) avec X, J, A et B tels que définis précédemment dans la formule (α),

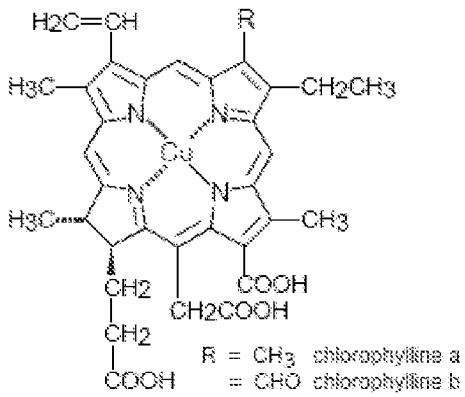
particulièrement les composés de formule (γ) sont choisis parmi les Acid Dyes tels que le Sirius Light Blue 3 RL [13217-74-8], C.I. Direct Blue 93, Benzo Fast Red CGL, C.I. Direct Red 180, et ceux [92341-30-5], [119103-25-2], [116932-38-8], [113989-79-0] ;

les dérivés de colorants directs Bisazoïques à complexe de cuivre tels que le Direct Blue 80 [12222-003] ;

les dérivés des colorants Formazans ou formazan dyes tels que décrits dans Ullmann's Encyclopedia, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgA, Weinheim, 10.1002/14356007.a16_299, p. 27, point 6 et 6.1.2 : Bidendates tel que [53708-91-1], Tridendates ou Quadridendates tels que [36090-18-3] et [109973-79] ;

d) les complexes de Cu(II) issus de colorants sont particulièrement les complexes de Cu du : 2,2'-dihydroxyazo ; 2,2'-hydroxyaminoazo ; 2,2'-dihydroxyazométhine, 2,2'-dihydroxycarboxyazo ; 2,2'-dihydroxycarboxyazométhine, les ligands tridendates dérivés des formazanes

Plus particulièrement, le dérivé métallique de cuivre est choisi parmi le gluconate de cuivre, la chlorophylline a ou b cuivrique, et CuHal(OH) avec Hal représentant un atome d'halogène tel que CuCl(OH).



2) Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) de l'or (Au). Plus particulièrement

i) des oxydes d'or I et III tel que Au_2O_3,

ii) les hydroxydes d'Au I et III tels que $Au(OH)_3$, AuOH, Au(O)OH,

iii) des sels d'or I particulièrement de formule AuHal avec Hal représentant un atome d'halogène (F, Cl, Br, I) tel que AuCl ou AuI, ,

iv) des sels d'or III particulièrement choisi parmi les formules suivantes :

- **$Au(Hal)_3$** avec Hal, identiques ou différents, tels que définis précédemment, comme $AuCl_3$, et $AuBr_3$,
- **$ZAu(Hal)_4$**, hydraté ou non, avec Z représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin tel que Li, Na, K ou un ammonium NH_4^+, et Hal, identiques ou différents, tels que définis précédemment, comme le $KAuCl_4$ ou $HAuCl_4$,
- **$Au(R)_3$** avec R, identiques ou différents, représentant :

  - un groupe (C_1-C_6)alkylcarbonyloxo, où le groupe alkyle est linéaire ou ramifié, tel que méthyle ou terbutyle tel que $Au(OAc)_3$,

  - ou alors un ou deux des groupes R représentant un ligand L portant au moins

un groupe électrodonneur tel que amino, phosphino, hydroxy, thiol, ou le ligand est un carbène « persistant » particulièrement de type « *Arduengo* » (Imidazol-2-ylidenes) ; préférentiellement le ligand est une phosphine telle que triphényl phosphine par exemple $(Ph_3P)AuOC(O)^tBu$,

v) des complexes métalliques de l'Au tels que des métalloporphyrines d'Au I et III des phtalocyanines d'or I et III ou des chlorophyllines a ou b d'or I et III ;

Préférentiellement, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) choisi(s) parmi les oxydes d'or I et III tels que Au_2O_3, les hydroxydes d'or et les sels d'or III tels que $ZAu(Hal)_4$, et $Au(R)_3$. Plus préférentiellement le dérivé métallique est choisi parmi les oxydes et hydroxydes tels que Au_2O_3, $Au(OH)_3$, AuOH.

3) Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) de l'argent (Ag). Plus particulièrement :

i) des oxydes d'argent I et II tels que Ag_2O et AgO,

ii) des sels d'Ag I particulièrement choisis parmi les formules suivantes :

- AgHal avec Hal représentant un atome d'halogène (F, Cl, Br, I) tel que AgCl, AgBr, AgI ;
- $Ag_xR^3_z$, avec R^3 identiques ou différents représentant :
  - un groupe sulfate tels que Ag_2SO_4
  - un groupe $(C_1\text{-}C_6)$alkylcarbonyloxo où le groupe alkyle est linéaire ou ramifié et peut éventuellement être substitué par un groupement hydroxyle, tel que l'acétate d'Ag, le propionate d'Ag, le lactate d'Ag
  - x et z tels que définis précédemment
  - à l'exception du nitrate d'argent $Ag(NO_3)$:

iii) des métalloporphyrines d'Ag I ;

iv) des phtalocyanines d'Ag I telles que décrites dans US 3,931,249 ; et

v) des chlorophyllines a ou b d'Ag I.

4) Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est du molybdène (Mo).

Particulièrement les dérivé(s) métalliques de nombre d'oxydation (II) à (VI) et sont tels que décrits *dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Copyright* © 2001 by John Wiley & Sons, Inc. Last updated: 17 Sep 2009, « Molybdenium compounds », Edward I. Stieffel, pp. 871-895 ou *Ullmann's Encyclopedia;* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA © 2000-2005, « Molybdenum and Molybdenum Compounds ».

Plus particulièrement :

a) des oxydes de Mo particulièrement VI tels que :

- l'oxyde de molybdène(VI),de formule **MoO_3** ;
- les oxydes de Mo (IV) à ligand β-dicétones **MoO_2L_2** avec L ligand, identiques ou différents, préférentiellement identiques représentent une β-dicétone de type **R-C(X)-C(R')-C(X)R''** avec R et R'', identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_6)alkyle, linéaire ou ramifié, et R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6)alkyle, linéaire ou ramifié, X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe N(R) avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6)alkyle, linéaire ou ramifié, plus particulièrement le dioxide de Mo est de formule $MoO_2[CH_3C(O)CHC(O)CH_3]_2$ [*17524-05-9*] ;
- les complexes d'oxyde de Mo(VI) provenant du MoO_3 et de ligand hydroxyacide carboxylique en C_2-C_{10} notamment d'acide citrique, maléique, tels que décrits dans l'article C. B. Knobler et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1299) ou de polyols en C_2-C_{10} comprenant de 2 à 5 groupes hydroxy notamment l'éthylène glycol, glycérol, tels que décrits dans l'article F. A. Schroder, J. Scherle, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **28B** (1973) 46; voir également C. B. Knobler, B.R. Penfold, G. T. Wilkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 248)
- le monohydrate, **$MoO_3 \cdot H_2O$** [*39082-25-2*], le dihydrate,**$MoO_3 \cdot 2H_2O$** [*25942-34-1*], l'acide molybdique (**$H_2MoO_4 \cdot H_2O$**);
- le dioxide de Molybdène ;
- dihalogénodioxomolybdène **$(Hal)_2MoO_2$** avec Hal identique ou différent est tel que défini précédemment, particulièrement Hal sont identiques et représentent un atome de chlore ;
- les molybdènes bleus ou « molybdenum blues » [*66771-43-5*], mélange d'oxyde de Mo / hydroxydes de Mo(VI) et Mo(V) tels que décrits dans l'article V. K. Rudenko, *Koord. Khim.* **5** (1979) 307; *(Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* **5** (1979) 231 ; particulièrement Mo^{6+}_3 Mo^{5+}_3 $O_{18}H$, et les dérivés de condensation d'avec les ions phosphates ;
- les mélanges d'oxydes de Mo à valences différentes Mo(VI)-Mo(V) (les bronzes d'oxyde de Mo) tels que décrit dans l'article M. Greenblat, *Chem. Rev.* **88** (1988) 31 ; plus particulièrement les bronzes binaires et les bronzes tertiaires,**$A_{0.33}MoO_3$** (A = Li, K, Rb, Cs, Tl), ; **$A_{0.3}MoO_3$** (A = K, Rb, Tl) ; **$A_{0.9}Mo_8O_{17}$** (A = Li, Na, K, Tl), et les bronzes à terre rares $La_2Mo_2O_7$;.

b) des oxanions de Mo choisi parmi les molybdates **Z_2MoO_4** avec Z, identiques ou différents, tels que définis précédemment tel que, le molybdate de sodium

Na_2MoO_4, le molybdate d'ammonium $(NH_4)_2MoO_4$;

c) des polyoxométallates tels que : $\mathbf{[XY_uMo_{12-u}O_{40}]^{(3+u)-}\ (Z)_{(3+u)}}$ avec X et Y choisis parmi P, Si, V ; $0 \leq u \leq 6$, et Z est tel que défini précédemment où Z représente un atome d'hydrogène, particulièrement le polyoxométallate est de formule $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$,

d) les halogénures de Mo binaires d'états d'oxydation (II) à (VI), hexacoordiné par 6 halogènes de Mo(V), (IV) et (III), les atomes de Mo étant lié par des liaison halogène tel que l'halogénure de Mo(II) contenant des clusters $[Mo_6Hal_8]^{4+}$ liés à des atomes d'halogène pour donner $\mathbf{Mo_6Hal_{12}}$ avec Hal, identiques ou différents, tels que défini précédemment et plus particulièrement Hal représente Cl ;

e) les tétrahalogénures de molybdène $\mathbf{(Hal)_4Mo}$ avec Hal', identiques ou différents, tels que définis précédemment, tel que $MoCl_4$;

f) les dérivés soufrés du Mo choisis parmi :

- les disulfures de Molybdenum [*1317-33-5*], sulfures de molybdenum(IV), MoS_2 les molybdates de formule $\mathbf{(Z)_2MoS_4}$, avec Z, identiques ou différents, tels que défini précédemment, particulièrement Z représentent un ammonium tels que tétrathiomolybdate $(NH_4)_2[MoS_4]$ [*15060-55-6*] ;
- les sesquisulfure de Mo [*12033-33-9*] ; les trisulfures de dimolybdène (III), Mo_2S_3 ;
- les sels de tétrasulfures $\mathbf{Z\ MoS_{24}^-}$ avec Z tel que défini précédemment, préférentiellement représente l'ammonium ;

g) les dérivés d'Oxomolybdène (VI) choisi parmi :

- $\mathbf{Mo(O)Hal_4}$ avec Hal, identiques ou différents, sont tels que definis précédemment, particulièrement Hal représente l'atome de F et le Cl ;
- ,$\mathbf{Mo(O)_2Hal_2}$ avec Hal, identiques ou différents, sont tels que definis précédemment, particulièrement Hal représente l'atome de F, le Cl et le Br ;

h) les dérivés trihalogénooxomolybdène(V) et ces adduits avec des ligands organiques L tels que définis précédemment, L représente préférentiellement :

- un groupe bidendate R-C(X)-CR'R''-C(X)-R''' avec R et R'''', identiques ou différents, représentant un groupe $(C_1\text{-}C_6)$alkyle, linéaire ou ramifié et R' et R'', identiques ou différentes représentent un atome d'hydrogène ou un groupe $(C_1\text{-}C_6)$alkyle, linéaire ou ramifié, préférentiellement R' et R'' représentent un atome d'hydrogène, X représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R) avec R représentant un atome d'hydrogène ou groupe $(C_1\text{-}C_6)$alkyle, linéaire ou ramifié, tel que l'acétylacétone ;
- un groupe bidendate de type 2,2-bipyridyle ;

i) le dérivé d'Oxomolybdène de formule **$Mo(O)Hal_3 \cdot 2$ L** avec L et Hal tels que définis précédemment, préférentiellement L représente un R''-O-R' avec R et R' tels que définis précédemment, tel que diéthyléther et un groupe hétéroaryle tel que pyridine ;

j) les molybdates, isopolymolybdates, et hétéropolymolybdates contenant un anion tétraédrique $[MoO_4]^{2-}$ tels que l'ammonium heptamolybdate (isopolymolybdate), $(NR'_4)_6Mo_7O_{24}$ hydraté, avec R' identiques ou différents sont tels que définis précédemment, particulièrement R' est un atome d'hydrogène ;

k) les molybdates de cations divalents notamment ceux solubles dans l'eau tels que les molybdates du Mg^{2+} et les molybdates de cations trivalents notamment de formules **$A_2(MoO_4)_3$** ou **$A_2Mo_3O_{12}$**, avec A représentant un atome choisi parmi Al, Cr, Bi et Lanthanide ;

l) les hétéropolymolybdates à octaèdre [**MoO_6**] incorporant d'autres hétéroatomes que l'atome d'oxygène choisi parmi notamment S, N et P, Plus spécifiquement les hétéromolybdates sont de formule **$[X^+_nMo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$**, à hétéroatomes (X) tétracoordinés tel que [*12026-57-2*], $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 28H_2O$,

m) les complexes des Mo avec des ligands organosoufrés tels que les phosphorodithioates ou dithiophosphates et dithiocarbamates, **$[Mo_2O_3L_4]$** et **$[Mo_2O_2S_2L_2]$** avec L tel que défini précédemment, particulièrement L représente $(RO)_2PS^-_2$, R_2NCS^- avec R, identiques ou différents, sont tels que définis précédemment ;

n) l'hexacarbonyl de molybdène [13939-06-5], $Mo(CO)_6$;

o) les pigments organiques dérivés de molybdate de métal alcalin et alcalino-terreux tel que dérivés du molybdate de sodium tels que dérivés de i) Diarylméthane (Auramine C.I. 655), ii) Triarylméthane (Malachite Green C.I. 657, Brilliant Green C.I. 662 ; Rhoduline Blue 6G C.I. 658, Acronol Brilliant Blue C.I. 664, Methyl Violet B C.I. 680 ; Victoria Pure Blue BO C.I. Pr198) ; iii) Xanthène (Rhodamine B C.I. 749, Rhodamine 6G) ; et

p) les molybdates de Ca et de Sr et

q) les porphyrines de Mo telles que décrites dans l'article de T. Ma, K. Inoue, E. Abe, J. Yu, X. Wang, B. Zhang, *J Electroanal. Chem.* 537 (2002) 31, et phtalocyanines de Mo telles que décrites dans US 3,931,249.

.

Préférentiellement, le dérivé métallique est choisi parmi les composés de formule Z_2MoO_4 tel que Na_2MoO_4,

5) Selon une variante particulière de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du tungstène (W). Plus particulièrement i) des oxydes de tungstène VI, ii) des oxanions de tungstène préférentiellement les tungstates de métal alcalin $\mathbf{Z_2WO_4}$, hydraté ou non, avec Z, identiques ou différents, tels que définis précédemment, iii) des polyoxométallates tels que $\mathbf{[XY_uW_{12-u}O_{40}]^{(4+u)-};(Z)_{(4+u)}}$ avec X et Y choisis parmi P, Si, V ; $0 \leq u \leq 6$, particulièrement le polyoxométallate est de formule $H_4SiW_{12}O_{40}$.
Préférentiellement, le dérivé métallique est choisi les tungstates de métal alcalin tels que le tungstate de sodium Na_2WO_4.

6) Selon une variante particulière de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du vanadium (V). Plus particulièrement i) des oxydes de vanadium tel que le V_2O_5, ii) des oxanions de vanadium choisis parmi les vanadates et métavanadates tels que l'acéthylacétonate d'oxyde de vanadium $VO(acac)_2$, $VOSO_4$, ammonium vanadate et iii) des polyoxométallates tels que $\mathbf{[XV_uM_{12-u}O_{40}]^{q-};(Z)_q}$ avec M = W, Mo ; X = P, Si ; $0 \leq u \leq 6$ et q=3+x si M=Mo ou q=4+x si M=W et Z est tel que défini précédemment, particulièrement le polyoxométallate est de formule $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ et iv) des complexes de vanadium tels que ceux décrits dans US 3,931,249..
Préférentiellement, le dérivé métallique est choisi parmi ceux de formule $\mathbf{[XV_uMo_{12-u}O_{40}]^{(3+u)};(Z)_{(3+u)}}$ telle que définie précédemment et particulièrement $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$.

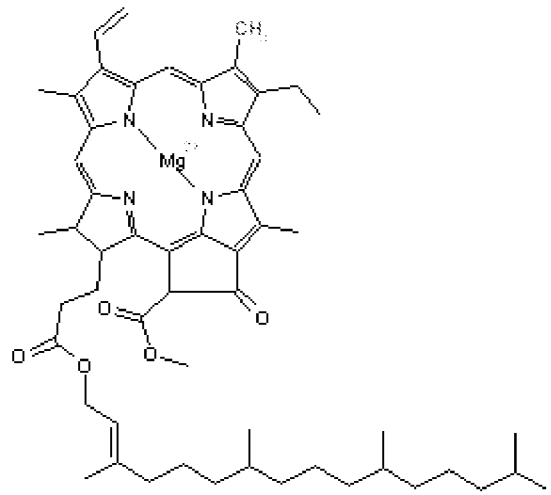
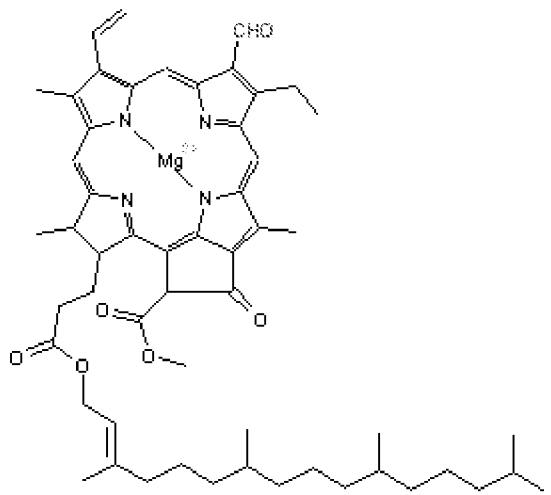
7) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du ruthénium (Ru). Plus particulièrement i) des oxydes de ruthénium, ii) des oxanions de ruthénium tels que les perruthénates de métal alcalin, et iii) des complexes de ruthénium tels que $\mathbf{(Hal)_2RuL_4}$ avec Hal identiques ou différents, tels que définis précédemment et L, identiques ou différents, sont des ligands tels que définis précédemment.

Préférentiellement, le dérivé métallique est choisi parmi $RuCl_2(PPh_3)_4$, le perruthénate de potassium.

8) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du magnésium (Mg) particulièrement i) l'oxyde de magnésium II, ii) des sels de magnésium II tels que le sulfate de magnésium II, iii) des métalloporphyrines de magnésium II, iv) des phtalocyanines de magnésium II, v) des chlorophyllines de magnésium II, vi) des chlorophylles de magnésium II, les colorants à complexes métalliques ou *metal complex dyes* tels que décrits dans Ullmann's Encyclopedia, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgA, Weinheim, 10.1002/14356007.a16_299, pp. 1-42) en particuliers ceux dérivés

des formazanes tels que décrits dans Ullmann's Encyclopedia, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgA, Weinheim, 10.1002/14356007.a16_299, p. 27, point 6.1.2.

Préférentiellement, le dérivé métallique est choisi parmi la chlorophylline a ou b magnésique et la chlorophylle a ou b magnésique :

	
Chlorophylle a	Chlorophylle b

9) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du cérium (Ce). Plus particulièrement des oxydes de cérium IV, des sels de cérium III et IV.

Préférentiellement, le dérivé métallique est choisi parmi le cérium ammonium nitrate, le cérium ammonium sulfate et le cérium nitrate et les oxydes de cérium ainsi que leurs sels, leurs hydrates et leurs formes supportées. A titre d'exemple d'oxydes de Ce on peut citer les oxydes et hydroxydes de Ce tels que ceux décrits dans les point 4.2 et de Ullmann's encyclopedia « *Cerium Mischmetal, Cerium Alloys, and Cerium Compounds* », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a06 139, pp. 12. Plus particulièrement le ou les oxyde(s) de cérium est(sont), choisi(s) parmi l'Hydrate d'oxyde de cérium(IV) [63394-44-5], [67285-52-3], les hydrates d'oxyde de terre rare de, cérium (III), l'oxyde de Cérium (IV) [1306-38-3], CeO_2. Préférentiellement le ou les oxyde(s) métallique(s) est(sont) l'oxyde de Cérium (IV) CeO_2.

10) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du Rhénium (Re). Plus particulièrement du $R'ReO_3$ avec R' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6)alkyle, linéaire ou ramifié, tel que CH_3ReO_3 ou les complexes de Re tels que les phtalocyanines décrites par exemple dans US 3,931,249.

11) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du titane (Ti). Plus particulièrement des sels de titane IV tels que le $Ti(SO_4)_2$, les complexes de Ti tels que les phtalocyanines décrites par exemple dans US 3,931,249 ou des oxydes et hydroxydes de Ti sont tels que ceux décrits dans Ullmann's encyclopedia « *Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds* », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a27 095, pp. 1-33.

Particulièrement le ou les oxyde(s) de titane est(sont), choisi(s) parmi l'hydroxide et d'hydroxide de Titane (III) $Ti(OH)_3$ et TiO_3, le trioxide de dititane Ti_2O_3, les trioxydes de titane de métal alcalinoterreux, les pentoxides de titane de métal alcalinoterreux, les titanates de formule générale $\mathbf{M^{II}TiO_4}$ dans laquelle M^{II} représente un métal Mg, Zn, Mn ou Co, l'acide peroxytitanique et les peroxytitanates H_4TiO_5, le dioxyde de titane (II) TiO_2, le disulfure de titane TiS_2,

Les oxides peuvent provenir de minéraux tels que l'anatase et la rutile qui contiennent du TiO_2; la pérovskite qui contient du trioxyde de calcium $CaTiO_3$, a sphène ou titanite qui contient du $CaTi(SiO_4)O$.

Préférentiellement le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) TiO_2.

12) Selon une variante particulière de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) les oxydes de silicium ainsi que leurs sels, leurs hydrates et leurs formes supportées. Préférentiellement le ou les oxyde(s) métallique(s) est(sont), l'oxyde de silicium (IV) le SiO_2.

13) Selon une variante particulière de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est(sont) des oxydes les oxyde d'étain ainsi que leurs sels, leurs hydrates et leurs formes supportées. A titre d'exemple on peut citer les oxydes d'étain sont tels que ceux décrits dans le point 10 et 11 de *Ullmann's encyclopedia* « *Tin, Tin Alloys, and Tin Compounds* », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim10.1002/14356007.a27 049, pp. 27-29.

Particulièrement l'oxyde d'étain (II) Hydraté tel que 5 $SnO \cdot 2H_2O$ et l'oxyde d'étain (II), l'oxyde d'étain (IV) hydraté $SnO_2 \cdot nH_2O$ et l'oxyde d'étain (IV) SnO_2, les sels de métal alcalin tel que le sodium et potassium d'hydroxyde d'étain de formule $\mathbf{M_2\ [Sn(OH)_6]}$ avec M représentant un métal alcalin, les hydroxydes d'étain de formule $\mathbf{R_3SnOH}$, $\mathbf{R_2SnOH_2}$, ou $\mathbf{RSnOH_3}$. avec, R qui représente un groupe hydrocarboné tel que $(C_1\text{-}C_6)$alkyle, linéaire ou ramifié, ou $(C_1\text{-}C_6)$alkoxy, linéaire ou ramifié, (di) $(C_1\text{-}C_6)$alkylamino ;

Préférentiellement le ou les dérivé(s) métallique(s) est(sont) l'oxyde d'étain (IV) SnO_2

14) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du zirconium (Zr). Particulièrement les complexes de Zr tels que les phtalocyanines décrites par exemple dans US 3,931,249 et les oxydes de titane ainsi que leurs sels, leurs hydrates et leurs formes supportées. A titre d'exemple d'oxydes de Ti on peut citer les oxydes et hydroxydes de Zr sont tels que ceux décrits dans les points 2.2, 2.3 et 2.5 et de Ullmann's encyclopedia « *Zirconium and Zirconium Compounds* », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a28 543, pp. 15-18. Plus particulièrement l'oxyde de Zirconium [*1314-23-4*],ZrO_2, l'hydrate d'oxyde de zirconium $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]_8$, le dihalogénure d'Hydroxide de zirconium tel que le dichloride d'hydroxyde de Zirconium [*22196-48-1*], ainsi que les composés de formule $Zr(OH)_2Hal_2 \cdot 7H_2O$, avec Hal représentant un atome d'halogène tel que le chlore, les oxyhalogénure de zirconium tel que l'oxychlorure de zirconium, les oxides d'halogénure de zirconium tel que dichlorure d'oxyde de zirconium, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]Cl_8 \cdot 12H_2O$ et le monohalogénure de zirconium tel que le monochlorure d'hydroxide de zirconium $[Zr_4(OH)_{12} \cdot 16H_2O]Cl_4$

Préférentiellement les dérivés métalliques sont l'oxyde de zirconium (II) le ZrO_2.

15) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) les oxydes de niobium ainsi que leurs sels, leurs hydrates et leurs formes supportées. A titre d'exemple on peut citer les oxydes et hydroxydes de Nb sont tels que ceux décrits dans les points 5.1 et 5.2 et de Ullmann's encyclopedia « *Niobium and Niobium Compounds* », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a17 251, pp. 5-6.

Particulièrement le ou les oxyde(s) de niobium est(sont), choisi(s) parmi le pentoxyde de niobium Nb_2O_5 [*1313-96-8*], le trioxyde de niobium de métal alcalin tel que le trioxyde de niobium de lithium $LiNbO_3$ [12031-63-9] ou $KNbO_3$ [12030-85-2] et les oxyhalogénures de Niobium tel que l'oxychlorure de chlore [*13597-20-1*], $NbOCl_3$.

Préférentiellement le ou les oxyde(s) métallique(s) est(sont) le pentoxyde de niobium Nb_2O_5.

16) Selon une variante particulière de l'invention, le dérivé métallique est choisi parmi les oxydes d'indium ainsi que leurs sels, leurs hydrates et leurs formes supportées. A titre d'exemple on peut citer les oxydes d'indium sont tels que ceux décrits dans le point 7 de *Ullmann's encyclopedia* « Indium and Indium Compounds », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim10.1002/14356007.a14 157, pp. 7.

Particulièrement l'oxyde de Indium(III) de formule In_2O_3, l'oxyde d'Indium(II) [12136-

26-4] de formule InO, et l'oxyde d'indium(I) [12030-22-7] de formule In_2O, l'hydroxyde d'Indium [56108-30-6], de formule $In(OH)_3$, Préférentiellement l'oxyde d'indium (III) In_2O_3.

17) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du sélénium (Se). Plus particulièrement du SeO_2.

18) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est(sont) choisi(s) parmi les oxyde d'aluminium ainsi que leurs sels, leurs hydrates et leurs formes supportées. A titre d'exemple on peut citer les oxydes et hydroxydes d'aluminium sont tels que ceux décrits dans Ullmann's encyclopedia « *Aluminium oxyde* », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a06 139, pp. 1-40.

Particulièrement le ou les hydroxyde(s) et oxyde(s) d'aluminium est(sont), choisi(s) parmi le trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, l'hydroxyde oxyde d'aluminium AlO(OH), le trioxyde de dialuminium Al_2O_3 hydraté ou non hydraté, les aluminates de métal alcalin tels que l'aluminate de sodium $NaAlO_2$ [*1302-42-7*]

Préférentiellement le ou les oxyde(s) métallique(s) est(sont) l'oxyde de le trioxyde de dialuminium Al_2O_3.

19) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du Manganèse (Mn) particulièrement de degré d'oxydation (II). Particulièrement le chlorure de manganèse, le fluorure de Mn, l'acétate de Mn tétrahydraté, le lactate de Mn trihydraté, le phosphate de Mn, l'iodure de Mn, le nitrate de Mn trihydraté, le bromure de Mn, le perchlorate de Mn tétrahydraté, le sulfate de Mn monohydraté et le gluconate de manganèse. Les sels utilisés avantageusement sont le gluconate de manganèse et le chlorure de manganèse.

20) Selon une mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivé(s) métallique(s) est (sont) du Zinc (Zn) particulièrement de degré d'oxydation (II). Parmi les sels de zinc on peut citer le sulfate de zinc, le gluconate de zinc, le chlorure de zinc, le lactate de zinc, l'acétate de zinc, le glycinate de zinc et l'aspartate de zinc.

Les métaux ci-dessus, notamment les sels de manganèse et de zinc, peuvent être introduits sous forme solide dans les compositions ou bien provenir d'une eau naturelle, minérale ou thermale, riche en ces ions ou encore d'eau de mer (mer morte notamment). Ils peuvent aussi provenir d'argiles telles définies précédemment dans c) *Les argiles pro-oxydantes* .

Un mode de réalisation préféré de l'invention concerne les ou les dérivés métalliques qui se trouvent dans une seule espèce métallique choisie parmi 1) et 20) tels que définis précédemment.

Plus particulièrement le ou les dérivés métalliques sont choisis parmi les composés de formule $ZAu(Hal)_4$; $Au(R)_3$ Au_2O_3 ; Z_2MoO_4 ; Z_2WO_4 ; $[XY_xMo_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}(Z)_{(3+x)}$; TiO_2 ; SiO_2 ; SnO_2 ; ZrO_2 ou In_2O_3.

Selon un mode réalisation préféré de l'invention le ou les dérivé(s) métallique(s) b) est (sont) de l'or (Au). Plus particulièrement, le ou les dérivé(s) métallique(s) b) est (sont) de l'or (Au) à l'exception des sels d'or.

Selon un autre mode réalisation préféré de l'invention le ou les dérivé(s) métallique(s) b) est (sont) du Mn ou Zn ; préférentiellement Mn, particulièrement les sels de manganèse, plus particulièrement les sels de manganèse (II) tel que les halogénures de manganèse par exemple le $MnCl_2$

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les dérivés métalliques utilisés représentent de 0,0001% à 10% en poids environ du poids total de la ou des composition(s) contenant ce ou ces sels métalliques et encore plus préférentiellement de 0,0001% à 0,1% en poids environ.

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 **d)** tels que définis précédemment ou d'une ou plusieurs autres compositions. De préférence l'eau provient au moins d'une composition comprenant au moins un composé choisi parmi **a)** à **d)** tels que définis précédemment.

compositions cosmétiques:

Les compositions cosmétiques selon l'invention sont cosmétiquement acceptable i.e. elles comprennent un support de coloration qui contient généralement de l'eau ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques ou un mélange de solvants organiques.

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

Les Solvants organiques:

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

Les solvants organiques sont présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 60 % 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 également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiant.

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

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

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

Les Colorants additionnels:

Le procédé mettant en œuvre les ingrédients **a)** à **d)** tels que définis précédemment ; ou la composition cosmétique selon l'invention comprenant les ingrédients **a)** à **d)** tels que

définis précédemment ; peut en outre mettre en œuvre ou comprendre un ou plusieurs colorants directs additionnels.

Ces colorants directs sont par exemple choisis parmi ceux classiquement utilisés en coloration directe, et parmi lesquels on peut citer tous les colorants aromatiques et/ou non aromatiques d'utilisation courante tels que les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs naturels différents des orthodiphénols, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, triarylméthaniques, indoaminiques, les méthines, les styriles, les porphyrines, métalloporphyrines, les phtalocyanines, les cyanines méthiniques, et les colorants fluorescents. Tous ces colorants additionnels sont différents des dérivés d'orthodiphénols selon l'invention et des « metal-complex dyes » ou des porphyrines, métalloporphyrines, les phtalocyanines, appartenant à a) selon l'invention.

Parmi les colorants directs naturels, on peut citer la lawsone, la juglone, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Le ou les colorants directs additionnels utilisés dans la ou les compositions représentent de préférence, de 0.001% à 10% en poids environ du poids total de la ou des compositions les contenant et encore plus préférentiellement de 0.05% à 5% en poids environ.

Le procédé mettant en œuvre les ingrédients **a)** à **d)** tels que définis précédemment, et de l'eau ou la composition cosmétique selon l'invention comprenant les ingrédients **a)** à **d)** tels que définis précédemment et de l'eau peut également mettre en œuvre ou comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques.

Parmi les bases d'oxydation, on peut citer les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition

Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

La ou les bases d'oxydation présentes dans la ou les compositions sont en général présentes chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids du poids total de la ou des compositions correspondantes.

La ou les composition(s) cosmétique(s) de l'invention peuvent se présenter sous des

formes galéniques diverses, telles qu'une poudre, une lotion, une mousse, une crème, un gel ou sous tout autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques. Elles peuvent également être conditionnées en flacon pompe sans propulseur ou sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

pH de la ou des composition(s)

Le procédé selon l'invention met en œuvre les ingrédients **a)**, **b)**, **c)** et **d)**, avec le pH final qui est basique ou alcalin soit supérieur à 7 et ne dépassant pas 13, de préférence compris entre 8 et 12. Particulièrement compris entre 8 et 11 i.e. le pH comprenant l'ingrédient d) est basique ou alcalin tel que défini précédemment. Il en est de même pour les compositions selon l'invention qui sont basiques ou alcalines et qui présentent un pH supérieur à 7, de préférence compris entre 8 et 12. Particulièrement compris entre 8 et 11, plus particulièrement entre 9 et 11, autour d'un pH de 10 (tel que 9,5 + ou – 0,3 comme 9,7).

Le pH de ces compositions peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents alcalinisants tels que définis précédemment dans **d)** 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.

Parmi les agents alcalinisants il s'agit des agents tels que définis précédemment dans « *d) agent(s) alcalinisant(s)* ».

Procédé de coloration en une ou plusieurs étapes

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

a) un ou plusieurs dérivé(s) d'orthodiphénol(s) tel(s) que défini(s) précédemment ;

b) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) tel(s) que défini(s) précédemment ; et éventuellement un ou plusieurs dérivés métalliques tels que définis précédemment, préférentiellement un halogénure de Mn(II) tel que le $MnCl_2$;

c) une ou plusieurs argile(s) pro-oxydante(s), telle(s) que définie(s) précédemment ; et

d) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) tel(s) que défini(s) précédemment ;

étant entendu que le pH de ladite composition comprenant le ou les agents alcalinisant(s) **d)**

est alcalin soit supérieur à 7 et ne dépassant pas 13 et de préférence compris entre 8 et 12, plus particulièrement compris entre 8 et 10,5 ; avec au moins une desdites compositions étant aqueuse. Préférentiellement le ou les orthodiphénols avec b) l'agent oxydant tel que défini précédemment et éventuellement avec un dérivé métallique tel que défini précédemment, particulièrement un halogénure de Mn(II) tel que le $MnCl_2$.

Selon un mode particulièrement avantageux de l'invention, les fibres kératiniques ne sont pas pré-traitées à l'aide de sel ferreux tel que l'acétate ferreux.

Le temps de pause entre les étapes d'application des compositions comprenant le ou les ingrédients a) et éventuellement les dérivés métalliques tels que définis précédemment, b), c) et/ou d) est fixé entre 3 et 120 minutes, préférentiellement entre 10 et 60 minutes et plus particulièrement entre 15 et 45 minutes.

Les fibres kératiniques peuvent être ou non préalablement humidifiées.

Plus particulièrement, dans le procédé de l'invention le ou les composé(s) d) se trouvent soit en mélange avec a) et éventuellement les dérivés métalliques tels que définis précédemment, b) et c) ; soit appliqué séparément après application d'une composition cosmétique comprenant les ingrédients a) et éventuellement les dérivés métalliques tels que définis précédemment, b) et c) ; ou alors

- soit appliqué ensemble avec l'ingrédient argile c) après application d'une composition cosmétique comprenant le ou les ingrédients a), éventuellement les dérivés métalliques tels que définis précédemment préférentiellement un halogénure de Mn(II) tel que le $MnCl_2$ et b).

Un mode de réalisation particulier de l'invention concerne les procédés de coloration en une ou deux étapes.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de coloration de fibres kératiniques se fait en deux étapes.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré du procédé de l'invention, le ou les agents alcalinisant sont appliqués après que les fibres aient été traitées avec a), éventuellement les dérivés métalliques tels que définis précédemment préférentiellement un halogénure de Mn(II) tel que le $MnCl_2$ et b) puis c) et d) tels que définis précédemment.

Dans une variante de procédé en deux étapes la première étape consiste à appliquer sur les dites fibres une composition cosmétique comprenant les ingrédients a), éventuellement les dérivés métalliques tels que définis précédemment préférentiellement un halogénure de Mn(II) tel que le $MnCl_2$, b) et c), tels que définis précédemment, puis dans une deuxième étape une composition cosmétique comprenant l'ingrédient d) tel que défini précédemment est appliquée sur lesdites fibres, étant entendu qu'au moins une des deux compositions cosmétiques est aqueuse.

Selon un procédé particulièrement avantageux de l'invention l'ingrédient d) qui est appliqué sur les fibres comprend au moins un (bi)carbonate tel que défini précédemment.

Plus particulièrement le (bi)carbonate se trouve dans une composition en présence d'un autre agent alcalin particulièrement une alcanolamine tel que la monoéthanolamine.

Préférentiellement, le procédé de coloration selon l'invention est réalisé en deux étapes dont la première étape est d'appliquer sur les fibres kératiniques les ingrédients a), éventuellement les dérivés métalliques tels que définis précédemment préférentiellement un halogénure de Mn(II) tel que le $MnCl_2$ et b) ensemble puis dans une deuxième étape d'appliquer ensemble les ingrédients c) et d) puis éventuellement suivis d'étapes de post-traitement tel que le rinçage par exemple à l'eau, le shampoouinage avec un shampoing classique et/ou le séchage des fibres kératiniques.

Pour ces derniers procédés le temps de pause après application de la composition cosmétique 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 de pause après application de la deuxième composition cosmétique pour la deuxième étape est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 3 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 5 et 30 minutes.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux c) la ou les argiles est(sont) introduite(s) telle(s) quelle(s) avec d) le ou les agents alcalinisants préférentiellement le (bi)carbonate.

Selon une variante avantageuse de l'invention entre l'étape d'application de la composition comprenant les ingrédients a) et b) ou a), b) et c) et l'étape d'application de la composition comprenant respectivement c) et d) ou d), les fibres kératiniques sont essuyées préférentiellement avec un tissu absorbant tel qu'une serviette ou un torchon, ou un papier absorbant.

Quelque soit le mode d'application, la température d'application est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25 °C) et 80 °C et plus particulièrement entre 15 et 45°C. Ainsi, on peut, avantageusement, après application de la composition selon l'invention, soumettre la chevelure à un traitement thermique par chauffage à une température comprise entre 30 et 60 °C. Dans la pratique, cette opération peut être conduite au moyen d'un casque de coiffure, d'un sèche-cheveux, d'un dispensateur de rayons infrarouges et d'autres appareils chauffants classiques.

On peut 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.

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

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le procédé de coloration et la composition sont réalisées sur fibres kératiniques notamment sèches tels que les cheveux.

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 plusieurs compositions et notamment de compositions présentes dans des kits de teintures.

Dispositif ou « kit » de teinture :

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou « kit » de teinture. De façon avantageuse, ce kit comporte de 2 à 5 compartiments contenant de 2 à 5 compositions dans lesquels sont répartis les ingrédients a) un ou plusieurs dérivé(s) d'orthodiphénol(s), b) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s), c) une ou plusieurs argiles, et d) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s), lesdites compositions comprenant a), b), et/ou d) étant aqueuses ou pulvérulentes, avec particulièrement au moins une de ces compositions étant aqueuse.

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

Le dispositif mentionné ci-dessus peut également être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, par exemple tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR 2 586 913.

EXEMPLES DE COLORATION

Résultats colorimétriques :

La coloration des cheveux est évaluée visuellement et lue au spectrocolorimètre Minolta (CM3600d, illuminant D65, angle 10°, valeurs SCI) pour les mesures colorimétriques L*, a*, b*.

Dans ce système L* a* b*, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée ou très intense. Plus la valeur de a* est élevée plus la nuance est rouge et plus la valeur de b* est élevée plus la nuance est jaune.

La variation de coloration entre les mèches colorées de cheveux blancs naturels gris à 90% de blancs (90 BN) non traités (témoin) et après traitement ou coloration sont définis par (ΔE^*) selon l'équation suivante :

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2}$$

Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées après coloration des cheveux 90 BN et L^*_0, a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées des cheveux témoin à 90 BN blancs non traités ou non colorés.

Plus la valeur de ΔE est importante, plus la différence de couleur entre les mèches témoins et les mèches colorées est importante.

Compositions :

Les compositions suivantes ont été préparées :

Compositions (comprenant les ingrédients a) et b))	**(A)**	**(B)**
Chlorure de manganèse ($MnCl_2$)	0,05 g	
1,3-propanediol	5 g	5 g
Lauryl Sulfate	18 g	18 g
Eau oxygénée 30%	4 g	4 g
Ethanol	20 g	20 g
EXTRAIT DE CACAO a)	5 g	5 g
Eau distillée qsp 100g	47,95 g	48 g

Composition (C) comprenant les ingrédients c) et d)	**révélateur**
Argile c)	0,5g
bicarbonate de sodium d)	5 g
Eau distillée qsp 100g	94,5 g

Application :

A 5 g de composition **(A)** ou **(B)** comprenant les ingrédients a) et b) et éventuellement un sel métallique (le dichlorure de manganèse) est appliqué au pinceau sur une mèche de cheveux blanc naturels 90 % blanc de 0,5 g. La solution est appliquée 60 minutes à 50 °C.
Les mèches sont essuyées.
La composition **(C)** de révélation de la couleur comprenant les ingrédients c) et d) i.e. les argiles et bicarbonates est appliquée sur les mèches essuyées, pendant 15 minutes à température ambiante.
Les mèches sont ensuite shampouinées, rincées et séchées. Les données figurant ci-dessous ont été obtenus sur les cheveux secs.

EXTRAIT DE CACAO avec $MnCl_2$	**ΔE**
Comparatif exempte de H_2O_2 et **exempte d'argile**	11,75
Hydrotalcite	17,22
bentonite OH-	21,96
bentonite	13,99
KSF OH-	21,71
KSF H+	13,73
KSF	14,36
EXTRAIT DE CACAO sans $MnCl_2$	**ΔE**
Comparatif exempte de H_2O_2 et **exempte d'argile**	6,92
Hydrotalcite	8,88
bentonite OH-	8,22
KSF OH-	10,95
KSF	10,07

D'après les résultats supra des tableaux, il apparaît clairement que le procédé de coloration et la composition selon l'invention permet de colorer de façon significativement meilleure les fibres kératiniques que le comparatif, le ΔE étant significativement plus important pour le procédé ou la composition selon l'invention que selon le comparatif exempte d'argile.

Essais comparatifs :

Les procédés de coloration ont été réalisés en respectant les quantités décrites dans l'Exemple 3 de EP 0 148 681.

Dans le cas du procédé **(D)** selon l'état de la technique, les mèches de cheveux gris à 90 % Blanc Naturel (90 BN) sont prétraitées à l'aide de mordant sulfate de fer tel que décrit dans l'Exemple 3 de EP 0 148 68.

La première étape du procédé met en œuvre l'application du mélange des compositions **(D)**, **(E)** ou **(F)** suivi de l'application de la composition révélatrice de la couleur **(G)** sur mèche de cheveux gris à 90 % Blanc Naturel (90 BN), dans des rapports de bain de 1 g. mèche pour 10 g. de composition. Le mélange est ensuite laissé sur mèche pendant 1 h. à 50 °C. Les mèches sont ensuite shampooinées avec un shampoing classique, rincées et séchées puis évaluées par spectrocolorimétrie tel que décrit précédemment.

	Etat de la technique* avec étape de mordençage au Fer (+ Fe)	**Etat de la technique* sans étape de mordençage au Fer (- Fe)**	**Invention sans étape de mordençage au Fer (- Fe)**
	Procédé (D)	**Procédé (E)**	**Procédé (F)**
Prétraitement : Sulfate Fe II (2 Parties)	Oui	Non	Non
Compositions	**(D)**	**(E)**	**(F)**
Argile : Kaolin	27% a	58%	58%
Silice (10 Parties)	3%		
Orthodiphénol : Campèche	25%	42%	42%
Sulfate ammonium Al (2 Parties)	oui	oui	oui
Eau saturée (100 Parties)	hydroxyde de Ca pH = 14	hydroxyde de Ca pH = 14	bicarbonate de Na **pH = 9,7**

***(*)** Etat de la technique : Exemple 3 de EP 0 148 681*

Composition (G) comprenant l'agent alcalinisant révélateur d)	**Révélateur**
bicarbonate de sodium d) $NaHCO_3$	5 g
Eau distillée qsp 100g	95 g

Résultats colorimétriques :

	ΔE
Procédé **(D)** état de la technique avec mordançage au Fe	28,6
Procédé **(E)** état de la technique sans mordançage au Fe	17,7
Procédé **(F)** selon l'invention	35,7

D'après les résultats supra du tableau, il apparaît clairement que le procédé de coloration et la composition selon l'invention permet de colorer de façon significativement meilleure les fibres kératiniques que l'état de la technique, le ΔE étant significativement plus important pour le procédé ou la composition selon l'invention que selon le comparatif avec ou sans étape de mordançage.

REVENDICATIONS

1. Procédé de coloration de fibres kératiniques, en une ou plusieurs étapes, par application sur lesdites fibres d'une ou de plusieurs compositions cosmétiques contenant, pris ensemble ou séparément dans la ou les dites compositions, les ingrédients suivants :

a) un ou plusieurs dérivé(s) d'orthodiphénol(s),

b) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s),

c) une ou plusieurs argile(s) pro-oxydante(s), et

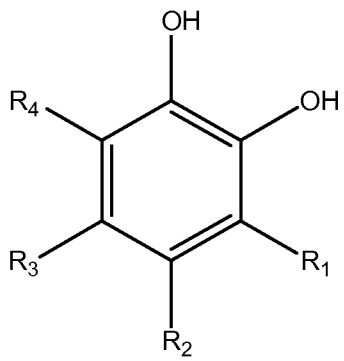
d) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s);

étant entendu que le pH de la composition comprenant l'ingrédient **d)** est alcalin, soit supérieur à 7 et ne dépassant pas 13, particulièrement compris entre 8 et 12.

2. Procédé de coloration selon la revendication précédente dans lequel le ou les orthodiphénol(s) est(sont) choisi(s) parmi les dérivé(s) d'orthodiphénol(s) naturel(s).

3. Procédé de coloration selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'ingrédient **a**) est un orthodiphénol à cycle aromatique choisi parmi le benzène, le naphtalène, le tétrahydronaphtalène, l'indane, l'indène, l'anthracène, le phénanthrène, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydrobenzofuranne, le chromane, l'isochromane, le chromène, l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine, ledit cycle aromatiques comportant au moins deux groupes hydroxy portés par deux atomes adjacents contigus du cycle aromatique.

4. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'ingrédient **a)** est de formule (I) suivante ou l'un de ses oligomères, sous forme salifié ou non :



(I)

formule (I) dans laquelle les substituants :

- R_1 à R_4, identiques ou différents, représentent :
  - un atome d'hydrogène,
  - un atome halogène,
  - un radical hydroxy,
  - un radical carboxyle,
  - un radical carboxylate d'alkyle ou alcoxycarbonyle,
  - un radical amino éventuellement substitué,
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
  - un radical alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
  - un radical cycloalkyle éventuellement substitué,
  - un radical alcoxy,
  - un radical alcoxyalkyle,
  - un radical alcoxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué,
  - un radical aryle,
  - un radical aryle substitué,
  - un radical hétérocyclique, saturé ou non, porteur ou non d'une charge cationique ou anionique, éventuellement substitué et/ou éventuellement condensé avec un cycle aromatique, ledit cycle aromatique étant éventuellement substitué,
  - un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium,

où deux des substituants portés par deux atome de carbone adjacents R_1 - R_2, R_2 - R_3 ou R_3 - R_4 forment conjointement un cycle saturé ou insaturé, aromatique ou non, substitué ou non, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés, éventuellement substitué, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

5. Procédé de coloration selon la revendication précédente dans lequel le ou les orthodiphénol(s) sont choisis parmi :

- les flavonols,
- les anthocyanidines,
- les anthocyanines ou les anthocyanes,
- les orthohydroxybenzoates,
- les flavones,
- les hydroxystilbènes,
- la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,
- la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés,

- les dihydroxycinnamates,
- les orthopolyhydroxycoumarines,
- les orthopolyhydroxyisocoumarines,
- les orthopolyhydroxycoumarones,
- les orthopolyhydroxyisocoumarones,
- les orthopolyhydroxychalcones,
- les orthopolyhydroxychromones,
- les polyhydroxyquinones,
- les orthohydroxyxanthones,
- 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,
- les proathocyanines,
- l'acide tannique,
- l'acide ellagique,
- et les mélanges des composés précédents.

6. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 2 à 5 dans lequel le ou les orthodiphénol(s) naturel(s) **a)** sont choisis parmi la catéchine, la quercétine, la braziline, l'hématéine, l'hématoxyline, les acides chlorogénique, caféiques, galliques, Catechol, Acide gallique, L DOPA, Pelargonidine, cyanidine, (-)-Epicatéchine, (-)-Epigallocatéchine, (-)-Epigallocatéchine 3-gallate (EGCG), (+)-Catéchine, Isoquercetine, 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, Variegatic acid, Gomphidic acid, Xerocomic acid, Carnosol, et les extraits naturels les contenant.

7. Procédé de coloration selon la revendication précédente dans lequel le ou les orthodiphénol(s) naturel(s) **a)** sont choisis parmi :

- les extraits de feuilles de thé, les extraits de feuilles de romarin et les extraits de feuilles de maté ;
- les extraits de fruits, tels que les extraits de raisin, les extraits fèves et/ou cabosses de cacaoyer ;

- les extraits de légumes, tels que les extraits de pelures d'oignon ;
- les extraits de bois d'arbres, tels que les extraits d'écorce de pin, les extraits de bois de campêche.

8. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel **b)** le ou les agent(s) oxydant(s) est(sont) l'oxygène de l'air, particulièrement le procédé de coloration ne fait pas intervenir d'agent oxydant chimique autre que l'oxygène de l'air.

9. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel **b)** le ou les agent(s) oxydant(s) est(sont) choisi(s) parmi :

a) l'ozone ;

b) les persels de métal alcalin ou d'ammonium quaternaire sont des perborates, les persulfates, les percarbonates, les peroxodiphosphates, l'Oxone® ou persulfate de potassium particulièrement l'oxydant est choisi parmi le perborate de sodium, le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, le percarbonate de sodium, le percarbonate de potassium ;

c) les peracides organiques aliphatiques en C_1-C_6 et aromatiques en C_6-C_{20} et leurs formes percarboxylates : R-C(O)O-OM' avec R représentant un groupe (C_1-C_6)alkyle, ou (C_6-C_{20})aryle tel que phényle, M' représentant un atome d'hydrogène (peracide) un métal alcalin ou alcalinoterreux (percarboxylate) sont choisis parmi l'acide performique, l'acide peracétique, les dérivés d'acides perbenzoïques, l'acide trifluoroacétique, l'acide peroxyphtalique, l'acide peroxymaléique, l'acide peroxypropionique particulièrement l'oxydant est l'acide peracétique ;

d) les peroxydes organiques choisis parmi le dioxirane, les peroxydes d'alkyles en C_1-C_6, le peroxyde de benzoyle, les carboxylates de peroxo(C_1-C_6)alkyles, les peroxydes de bis(tri)(C_1-C_6)alkylsilyle tel que le peroxyde bis(triméthylsilyle), les péroxydicarbonates d'alkyles en C_1-C_6, le nonanoyloxybenzene sulfonate de sodium ;

e) les anions oxydants choisis parmi les nitrites, les nitrates, les hypochlorites, hypobromites, hypoiodites, les chlorites, bromites, iodites, les chlorates, bromates, iodates, les periodates, plus particulierement l'oxydant est choisi parmi l'hypochlorite ou le periodate de métal alcalin tel que l'hypochlorite de sodium ou le periodate de sodium ;

f) les radicaux stables à groupe N-oxy ($NO^{\cdot}$), choisis parmi i) les hétérocycles à groupe N-oxyde stériquement encombré tels que le radical 2,2,6,6-tétra(C_1-C_6)alkylpipéridino-oxy, 2,2,6,6-tétra(C_1-C_6)alkylmorpholino-oxy ; ii) les sels de

Frémy nitrosodisulfonates, et iii) la N-oxyde morpholine ; particulièrement l'oxydant est choisi parmi le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy

g) les dérivés hypervalents de l'iode, choisis parmi l'iodotriacétate, l'iodosobenzène, l'iodobenzènetriacétate, les dérives d'acide iodoperbenzoiques, les périodinanes, les alkyls et benzoylhypoiodites, plus préférentiellement l'oxydant est choisi parmi l'iodotriacétate, l'iodosobenzène, l'iodobenzènetriacétate, l'acide iodoperbenzoique, le periodinane de Dess-Martin ; l'iodoaryle de diallkyl(C_1-C_6)carboxylate tel que le diacétate d'iodobenzène ;

h) les composés organiques suivants : N-halogénosuccinimides, l'acide trichloroisocyanurique, la N-hydroxyphtalimide, les nitrites d'alkyles en C_1-C_{10}, linéaires ou ramifiés ;

i) les peroxyde d'hydrogène ou système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène,

les supports éventuels de ces oxydants a) à h) pouvant être choisis parmi les argiles, les montmorillonites, la silice, l'alumine, le charbon, des polymères chargés ou neutres ;

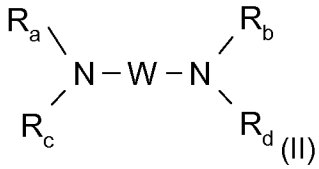
particulièrement le ou les agent(s) oxydant(s) est(sont) choisi(s) parmi i).

10. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les agent(s) oxydant(s) chimique(s) supporté(s) ou non, **b)** se trouvent dans une quantité comprise entre 0,001% à 12% en poids exprimé agent oxydant 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.

11. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel **c)** la ou les argiles sont choisies parmi les allophanes, du groupe du kaolin, tels que la kaolinite ; la dickite, la nacrite, la halloysite et ses minéraux; les Smectites issues notamment de la bentonite, la montmorillonite à métaux alcalins ou alcalino-terreux, la sauconite, la vermiculite, les Elongates telles que la nontronite, la saponite, la hectorite; les Illites; les Chlorites, la palygorskite ou l'attapulgite, la sépiolite, les hydroxyapatites, les laponites et l'hydrotalcite particulièrement, les argiles sont choisies parmi les Montmorillonites, Attapulgites, bentonites, vermiculites, Goethites, laponites et l'hydrotalcite.

12. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel **c)** la ou les argiles ont des tailles de particules préférées de ou des argiles < à 2 μm.

13. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les agent(s) alcalinisant(s) d) est (sont) choisi(s) parmi : i) les (bi)carbonates, ii) l'ammoniaque, iii) les amines organiques telles que les alcanolamines comme les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés iv) les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, v) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, vi) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'histidine, et vii) les composés de formule (II) suivante :



(II)

formule (II) dans laquelle W est un radical divalent (C_1-C_8)alkylène éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxy ou au moins un radical (C_1-C_4)alkyle et/ou éventuellement interrompu par au moins un hétérotatome 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 (C_1-C_4)alkyle ou hydroxy(C_1-C_4)alkyle préférentiellement W représente un radical propylène.

14. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les agent(s) alcalinisant(s) d) est (sont) choisi(s) parmi les alcanolamines et les (bi)carbonates particulièrement alcalins ou alcalino-terreux.

15. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes en une étape consistant à appliquer sur les fibres kératiniques une composition aqueuse comprenant **a)**, **b)**, **c)** et **d)** tels que définis dans une quelconque des revendications précédentes.

16. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 1 à 15 en deux étapes consistant dans la première étape à appliquer sur les fibres kératiniques une composition comprenant les ingrédients **a)**, **b)** et **c)** tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 11, puis dans une deuxième étape consistant à appliquer une composition comprenant l'ingrédient **d)** tel que défini dans les revendications 1 ou 14 ; à un pH supérieur à 7 et ne dépassant pas 13 et de préférence compris entre 8 et 12.

17. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 1 à 15 en deux étapes consistant dans la première étape à appliquer sur les fibres kératiniques une

composition comprenant les ingrédients **a)** et **b)** tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 10, puis dans une deuxième étape consistant à appliquer une composition comprenant les ingrédients **c)** et **d)** tels que définis dans les revendications 1, 11, 12, ou 13 ; à un pH supérieur à 7 et ne dépassant pas 13 et de préférence compris entre 8 et 12.

18. Composition cosmétique pour la coloration des fibres kératiniques contenant :

a) un ou plusieurs dérivé(s) d'orthodiphénol(s) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 7 ;

b) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 8 à 10 ;

c) une ou plusieurs argile(s) pro-oxydante(s), telle(s) que définie(s) dans une quelconque des revendications 1, 11 ou 12 ; et

d) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 et 13 ;

étant entendu que le pH de ladite composition est alcalin soit supérieur à 7 et ne dépassant pas 13, de préférence compris entre 8 et 12, plus particulièrement compris entre 8 et 10,5.

19. Utilisation pour la coloration des fibres kératiniques tels que les cheveux de l'association de **a) + b) + c) + d)** avec :

a) un ou plusieurs dérivé(s) d'orthodiphénol(s) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 7 ;

b) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 8 à 10 ;

c) une ou plusieurs argile(s) pro-oxydante(s), telle(s) que définie(s) dans une quelconque des revendications 1, 11 ou 12 ; et

d) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 13 et 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/052844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61K8/26 A61K8/34 A61K8/49 A61K8/97 A61Q5/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 148 681 A2 (SECTA LAB COSMETOL [FR]) 17 July 1985 (1985-07-17) cited in the application	1-19
Y	claims example 3 example 5 page 3, line 16 - page 4, line 13 -----	1-19
Y	DE 10 2005 062830 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4 January 2007 (2007-01-04) claims 1, 8, 12-14, 18 paragraph [0110] - paragraph [0113] examples; table 1 paragraph [0065] - paragraph [0070] ----- -/--	1-19

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 March 2011	28/03/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Hauss, Regina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/052844

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 814 943 A1 (OREAL [FR]) 12 April 2002 (2002-04-12) cited in the application claims 1-14 examples 1-8; table 1 page 12, line 23 - line 26	1-19
Y	EP 1 254 650 A2 (KAO CORP [JP]) 6 November 2002 (2002-11-06) claims examples paragraph [0007] - paragraph [0008]	1-19
Y	EP 0 379 409 A1 (OREAL [FR]) 25 July 1990 (1990-07-25) claims 1, 2 page 4, line 33 - line 55	1-19
Y	FR 2 692 482 A1 (DAVID ZABOUD LOUISA [FR]) 24 December 1993 (1993-12-24) claim 1	1-19
A	EP 1 317 917 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 11 June 2003 (2003-06-11) claims examples paragraph [0044] - paragraph [0045]	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/052844

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0148681 A2	17-07-1985	AU 3693184 A	04-07-1985
		BE 901302 A1	18-06-1985
		DE 3464376 D1	30-07-1987
		DE 148681 T1	21-11-1985
		DK 612084 A	22-06-1985
		ES 8607366 A1	01-11-1986
		FI 845028 A	22-06-1985
		LU 85693 A1	12-09-1985
		NO 845103 A	24-06-1985
DE 102005062830 A1	04-01-2007	NONE	
FR 2814943 A1	12-04-2002	NONE	
EP 1254650 A2	06-11-2002	DE 60221179 T2	20-03-2008
EP 0379409 A1	25-07-1990	CA 2007957 A1	17-07-1990
		DE 69003258 D1	21-10-1993
		DE 69003258 T2	13-01-1994
		ES 2060077 T3	16-11-1994
		JP 2232264 A	14-09-1990
		LU 87429 A1	24-07-1990
FR 2692482 A1	24-12-1993	NONE	
EP 1317917 A1	11-06-2003	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052844

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. A61K8/26 A61K8/34 A61K8/49 A61K8/97 A61Q5/10
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
A61K A61Q

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 148 681 A2 (SECTA LAB COSMETOL [FR]) 17 juillet 1985 (1985-07-17) cité dans la demande	1-19
Y	revendications exemple 3 exemple 5 page 3, ligne 16 - page 4, ligne 13	1-19

Y	DE 10 2005 062830 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4 janvier 2007 (2007-01-04) revendications 1, 8, 12-14, 18 alinéa [0110] - alinéa [0113] exemples; tableau 1 alinéa [0065] - alinéa [0070]	1-19

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
18 mars 2011	28/03/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Hauss, Regina

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052844

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 814 943 A1 (OREAL [FR]) 12 avril 2002 (2002-04-12) cité dans la demande revendications 1-14 exemples 1-8; tableau 1 page 12, ligne 23 - ligne 26	1-19
Y	EP 1 254 650 A2 (KAO CORP [JP]) 6 novembre 2002 (2002-11-06) revendications exemples alinéa [0007] - alinéa [0008]	1-19
Y	EP 0 379 409 A1 (OREAL [FR]) 25 juillet 1990 (1990-07-25) revendications 1, 2 page 4, ligne 33 - ligne 55	1-19
Y	FR 2 692 482 A1 (DAVID ZABOUD LOUISA [FR]) 24 décembre 1993 (1993-12-24) revendication 1	1-19
A	EP 1 317 917 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 11 juin 2003 (2003-06-11) revendications exemples alinéa [0044] - alinéa [0045]	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052844

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0148681 A2	17-07-1985	AU 3693184 A	04-07-1985
		BE 901302 A1	18-06-1985
		DE 3464376 D1	30-07-1987
		DE 148681 T1	21-11-1985
		DK 612084 A	22-06-1985
		ES 8607366 A1	01-11-1986
		FI 845028 A	22-06-1985
		LU 85693 A1	12-09-1985
		NO 845103 A	24-06-1985
DE 102005062830 A1	04-01-2007	AUCUN	
FR 2814943 A1	12-04-2002	AUCUN	
EP 1254650 A2	06-11-2002	DE 60221179 T2	20-03-2008
EP 0379409 A1	25-07-1990	CA 2007957 A1	17-07-1990
		DE 69003258 D1	21-10-1993
		DE 69003258 T2	13-01-1994
		ES 2060077 T3	16-11-1994
		JP 2232264 A	14-09-1990
		LU 87429 A1	24-07-1990
FR 2692482 A1	24-12-1993	AUCUN	
EP 1317917 A1	11-06-2003	AUCUN	