(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
10 avril 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/028685 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : A61K 7/13

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03252

(22) Date de dépôt international :
24 septembre 2002 (24.09.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/12525 28 septembre 2001 (28.09.2001) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **PASTORE, Florent** [FR/FR]; 13, rue de la Melonnière, 92520 Rueil Malmaison (FR). **GOURLAOUEN, Luc** [FR/FR]; 3, rue Jean-Jacques Rousseau, 92600 Asnière (FR). **LAGRANGE, Alain** [FR/FR]; 5, rue de Montry, 77700 Coupvray (FR).

(74) Mandataire : **L'HOSTE, Catherine**; L'OREAL - D.I.P.I., 6 rue Bertrand Sincholle, 92585 Clichy (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 03/028685 A1

(54) Title: DYEING COMPOSITION WITH A BRIGHTENING EFFECT FOR HUMAN KERATINOUS FIBRES

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE A EFFET ECLAIRCISSANT POUR FIBRES KERATINIQUES HUMAINES

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic dyeing composition that is used to lighten human keratinous matter and, more specifically, artificially coloured or pigmented hair and dark skin. The inventive composition comprises at least one fluorescent dye. The invention also relates to the methods using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition cosmétique pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement et la peau foncée, comprenant au moins un colorant fluorescent, et les procédés mettant en oeure cette composition.

COMPOSITION DE TEINTURE A EFFET ECLAIRCISSANT POUR MATIERES KERATINIQUES HUMAINES

L'invention concerne une composition cosmétique pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement et la peau foncée, comprenant au moins un colorant fluorescent. L'invention a également pour objet les procédés et dispositif mettant en œuvre ces compositions.

Il est fréquent que les personnes ayant une peau foncée désirent s'éclaircir la peau et utilisent dans ce but des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des agents de blanchiment.

Les substances les plus utilisées comme agent de blanchiment sont l'hydroquinone et ses dérivés, l'acide kojique et ses dérivés, l'acide azélaïque, l'arbutine et ses dérivés, seuls ou en association avec d'autres actifs.

Toutefois ces agents ne sont pas dépourvus d'inconvénients. En particulier, il est nécessaire de les utiliser de façon prolongée et en des quantités élevées, pour obtenir un effet de blanchiment de la peau. On n'observe pas un effet immédiat à l'application de compositions les comprenant.

En outre, l'hydroquinone et ses dérivés sont utilisés en quantité efficace pour voir apparaître un effet blanchissant. En particulier, l'hydroquinone est connue pour sa cytotoxicité vis-à-vis du mélanocyte.

Par ailleurs, l'acide kojique et ses dérivés présentent l'inconvénient d'être coûteux et de ne pouvoir, pour cette raison, être utilisés en quantité importante dans des produits à large diffusion commerciale.

Il subsiste donc le besoin de compositions cosmétiques permettant d'obtenir un teint plus clair, uniforme, homogène, d'aspect naturel, ces compositions présentant une transparence satisfaisante après application sur la peau.

Dans le domaine capillaire, Il existe principalement deux grands types de coloration capillaire.

Le premier est la coloration semi-permanente ou coloration directe qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification plus ou moins marquée résistant à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs et peuvent être mis en œuvre de deux manières différentes. Les colorations peuvent être réalisées par application directe sur les fibres kératiniques de la composition contenant le ou les colorants directs ou par application d'un mélange réalisé extemporanément d'une composition contenant le ou les colorants directs avec une composition contenant un agent décolorant oxydant qui est de préférence l'eau oxygénée. On parle alors de coloration directe éclaircissante.

Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des précurseurs de colorants dits "d'oxydation" qui sont des composés incolores ou faiblement colorés qui une fois mélangés à des produits oxydants, au moment de l'emploi, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Il est souvent nécessaire d'associer aux bases d'oxydation et coupleurs, un ou plusieurs colorants directs afin de neutraliser ou de rabattre les nuances trop en reflets rouges, orangés ou dorés, ou au contraire d'accentuer ces reflets rouges, orangés ou dorés.

Parmi les colorants directs disponibles, les colorants directs nitrés benzéniques ne sont pas suffisamment puissants, les indoamines, les colorants quinoniques ainsi que les colorants naturels présentent une faible affinité pour les fibres kératiniques et de ce fait conduisent à des colorations qui ne sont pas assez résistantes vis à vis des différents traitements que peuvent subir les fibres, et en particulier vis à vis des shampooings.

En outre, il existe un besoin d'obtenir un effet d'éclaircissement des fibres kératiniques humaines. Cet éclaircissement est obtenu classiquement par un procédé de décoloration des mélanines du cheveu par un système oxydant, généralement constitué par du peroxyde d'hydrogène associé ou non à des persels. Ce système de décoloration présente l'inconvénient de dégrader les fibres kératiniques et d'altérer leurs propriétés cosmétiques.

La demanderesse a donc recherché des composés permettant d'apporter des solutions aux problèmes évoqués ci-dessus, c'est à dire présentant une bonne affinité tinctoriale pour les fibres kératiniques, des bonnes propriétés de ténacités vis à vis des agents extérieurs, et en particulier vis à vis des shampooings, et qui permettent également d'obtenir un éclaircissement sans altération de la fibre.

C'est à la suite de ces recherches que la demanderesse a maintenant découvert de façon inattendue et surprenante que l'utilisation de colorants fluorescents et en particulier ceux dans la gamme des orangés permettait d'atteindre ces objectifs.

On connaît dans la littérature des compositions capillaires ou pour la peau comprenant des azurants optiques ou "optical brighteners" ou "fluorescent brighteners" en terminologie anglo-saxone, tels que décrits dans les brevets Canadien N°-1 255 603 ou les demandes de brevets WO-99/13845 et WO-00/71085. On connaît également des compositions de teinture des cheveux avec des composés permettant d'obtenir des nuances intenses comme celles décrites dans les demandes de brevet WO-01/62759, DE-100 29441 et DE-199 26377.
Ces compositions n'éclaircissent cependant pas les cheveux ni la peau tout en les colorant.

Les demandes de brevets EP-0370470 et EP-0445342 décrivent des compositions cosmétiques comprenant un pigment insoluble qui peut être fluorescent (EP-0370470) formé par dissolution d'un colorant dans une résine.
De telles compositions ne sont pas éclaircissantes.
Par ailleurs les brevets US-5 356 438 et US-5 188 639 décrivent des compositions pour colorer et conditionner les cheveux ou pour teindre et permanenter les cheveux; cependant ils n'ont pas pour objet d'éclaircir les cheveux en les colorant.

La présente invention a donc pour premier objet une composition cosmétique pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu, qui réémet la lumière qu'il absorbe dans la partie visible et en outre éventuellement ultra-

violette du spectre, en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde dans le spectre du visible.

Par colorant fluorescent, on entend au sens de la présente invention un colorant qui, comme tout colorant classique, est une molécule qui colore par elle-même, est soluble dans le milieu cosmétique, absorbe la lumière du spectre visible et en outre éventuellement de l'ultra-violet (longueurs d'onde allant de 360 à 760 nanomètres) mais qui, contrairement au colorant classique, transforme l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre.

Un colorant fluorescent selon l'invention est à différencier d'un agent éclaircissant optique. Les agents éclaircissants optiques appelés généralement azurants optiques, ou "brighteners", ou "fluorescent brighteners", ou "fluorescent brightening agents", ou "fluorescent whitening agents", ou "whiteners", ou encore "fluorescent whiteners" en terminologie anglo-saxone, sont des composés transparents incolores, qui ne colorent pas, car il n'absorbent pas dans la lumière visible, mais uniquement dans les Ultra Violets (longueurs d'onde allant de 200 à 400 nanomètres), et transforment l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre ; l'impression de couleur est alors uniquement engendrée par la lumière purement fluorescente à prédominante bleue (longueurs d'onde allant de 400 à 500 nanomètres).

Selon la présente invention, on entend par matières kératiniques humaines, la peau, les cheveux, les ongles, les cils, et les sourcils, et plus particulièrement la peau foncée et les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement.

Au sens de l'invention, on entend par peau foncée, une peau dont la luminance L* chiffrée dans le système C.I.E.L. L*a*b* est inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40, sachant par ailleurs que L*=0 équivaut au noir et L*=100 au blanc. Les types de peau correspondant à cette luminance sont la peau africaine, la peau afro-américaine, la peau hispano-américaine, la peau indienne et la peau maghrébine.

Au sens de l'invention, on entend par cheveux pigmentés ou colorés artificiellement, des cheveux dont la hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé) et de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).

L'éclaircissement des cheveux est évalué par la "hauteur de ton" qui caractérise le degré ou le niveau d'éclaircissement. La notion de « ton » repose sur la classification des nuances naturelles, un ton séparant chaque nuance de celle qui la suit ou la précède immédiatement. Cette définition et la classification des nuances naturelles est bien connue des professionnels de la coiffure et publiée dans l'ouvrage « Sciences des traitements capillaires » de Charles ZVIAK 1988, Ed.Masson, pp.215 et 278.

Les hauteurs de ton s'échelonnent de 1 (noir) à 10 (blond clair clair), une unité correspondant à un ton ; plus le chiffre est élevé et plus la nuance est claire.

Le colorant fluorescent selon l'invention est à différencier du pigment fluorescent. Le pigment est insoluble dans le milieu alors que le colorant est soluble dans le milieu cosmétique à température ambiante de l'ordre de 15 à 25°C. En outre, le colorant fluorescent selon l'invention est un colorant qui engendre une fluorescence sur le support cosmétique.

L'invention a plus particulièrement pour objet une composition cosmétique pour colorer avec un effet éclaircissant des matières kératiniques humaines, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une quantité suffisante d'au moins un colorant fluorescent, pour qu'après application sur lesdites matières, la composition donne une réflectance, mesurée entre 500 et 700 nm, qui est supérieure à la réflectance desdites matières kératiniques non traitées.

L'invention a plus particulièrement pour objet une composition cosmétique pour teindre avec un effet éclaircissant des cheveux pigmentés ou colorés artificiellement et dont la hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4, et caractérisée en outre par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une quantité suffisante d'au moins un colorant fluorescent, pour qu'après application sur les cheveux, la composition donne une réflectance, mesurée entre 500 et 700 nm, qui est

supérieure d'au moins 0,05%, et de préférence d'au moins 0,1%, à la réflectance des cheveux non traités.

Une telle composition selon l'invention présente l'avantage d'éclaircir les cheveux sans les dégrader et en les colorant simultanément.

Selon la présente invention, le colorant fluorescent, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu cosmétique à au moins 1 gramme par litre et de préférence à au moins 5 grammes par litre à la température de 25°C.

De préférence selon l'invention, le colorant fluorescent n'est pas un colorant de fluorescéine, ni un dérivé de xanthène tel que décrit dans la demande de brevet DE-199 26377, ni de cyclopentaquinoxalinium tel que décrit dans la demande de brevet DE-100 29441, ces composés n'étant pas dépourvus de toxicologie.

En outre, et de préférence, la composition selon l'invention est susceptible d'éclaircir les cheveux et la peau dans une nuance qui, chiffrée dans le système C.I.E.L L*a*b* présente une variable b* supérieure ou égale à 6, avec un rapport b*/valeur absolue de a*, supérieur à 1,2 selon le test de sélection décrit ci-dessous.

Test de sélection

La composition est appliquée sur des cheveux châtains à raison de 10 grammes de composition pour 1 gramme de cheveux châtains. La composition est étalée de façon à recouvrir l'ensemble des cheveux. On laisse la composition agir pendant 20 minutes à température ambiante (20 à 25°C). Les cheveux sont ensuite rincés à l'eau puis lavés avec un shampooing à base de lauryléther sulfate. Ils sont ensuite séchés. On mesure alors les caractéristiques spectrocolorimétriques des cheveux pour en déterminer les coordonnées L*a*b*.

Dans le système C.I.E.L L*a*b*, a* et b* indiquent deux axes de couleurs, a* indique l'axe de couleur vert/rouge (+a* est rouge, -a* est vert) et b* l'axe de couleur bleu/jaune (+b* est jaune et - b* est bleu) ; des valeurs proches de zéro pour a* et b* correspondent à des nuances grises.

Les colorants fluorescents utilisés de préférence selon la présente invention sont des colorants dans la gamme des orangés.

De préférence, la composition doit après application sur des cheveux, par exemple châtains, amener aux résultats suivants :

On s'intéresse aux performances de réflectance des cheveux lorsqu'on les irradie avec de la lumière visible dans la gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 700 nanomètres.

On compare alors les courbes de réflectance en fonction de la longueur d'onde, des cheveux traités avec la composition de l'invention et des cheveux non traités.

La courbe correspondant aux cheveux traités doit montrer une réflectance dans la gamme des longueurs d'onde allant de 500 à 700 nanoamètres supérieure à la courbe correspondant aux cheveux non traités.

Cela signifie que, dans la gamme de longueur d'onde allant de 540 à 700 nanomètres, il existe au moins une plage où la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités est supérieure à la courbe de réflectance correspondant aux cheveux non traités.

On entend par "supérieure", un écart d'au moins 0,05% de réflectance, et de préférence d'au moins 0,1%. Ceci n'empêche pas qu'il peut exister dans la gamme de longueur d'onde allant de 540 à 700 nanomètres, au moins une plage où la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités soit superposable, ou inférieure à la courbe de réflectance correspondant aux cheveux non traités.

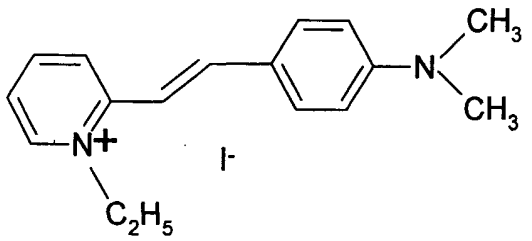
De préférence, la longueur d'onde où l'écart est maximal entre la courbe de réflectance des cheveux traités et celle des cheveux non traités, se situe dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un colorant fluorescent à titre d'agent éclaircissant et colorant dans, ou pour la fabrication de, une composition cosmétique telle que définie ci-dessus pour éclaircir en colorant les matières kératiniques humaines, en particulier la peau foncée et plus particulièrement les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement.

Les colorants fluorescents selon la présente invention sont des composés connus et commercialisés.

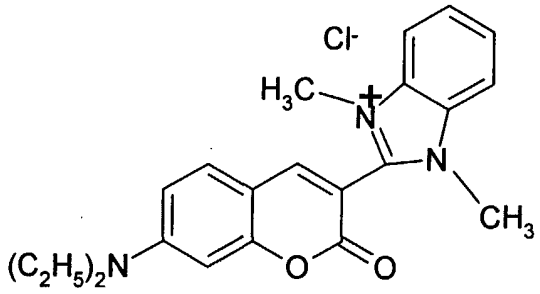
On peut notamment citer parmi eux :

-le Photosensitiving Dye NK-557 commercialisé par la société UBICHEM qui présente la structure suivante :

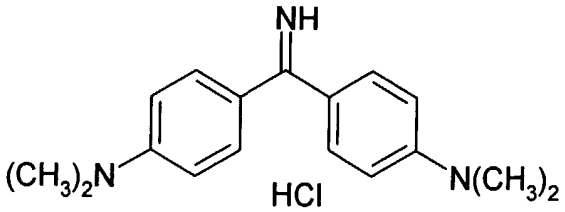


iodure de 2-[2-(4-diméthylamino)phényl éthényl]-1 éthyl-pyridinium ;

- le Jaune Brilliant B6GL commercialisé par la société SANDOZ et de structure suivante :



-le Basic Yellow 2, ou Auraminoe O commercialisé par les sociétés PROLABO, ALDRICH ou CARLO ERBA et de structure suivante :



monochlorhydrate de 4,4'-(imidocarbonyl)bis(N,N-diméthylaniline)
CAS number 2465-27-2

Le ou les colorants fluorescents de la présente invention représentent de préférence de 0,01 à 20 %, plus préférentiellement de 0,05 à 10 % et plus

particulièrement encore de 0,1 à 5% environ en poids du poids total de la composition.

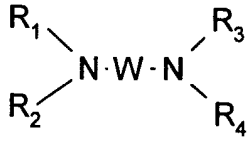
Le milieu cosmétiquement acceptable est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols inférieurs en C_1-C_4, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions allant de préférence de 1 à 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 5 à 30 % en poids environ.

Le pH de la composition conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques humaines.

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



(I)

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_6 ; R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6.

La composition cosmétique conforme à l'invention peut, selon une forme de réalisation préférée, et en plus du ou des colorants fluorescents, comprendre un ou plusieurs colorants directs additionnels de nature non ionique, cationique ou anionique, qui peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques nitrés rouges ou orangés suivants :

- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(γ-hydroxypropyl)amino benzène,
- le N-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène,
- le 1-amino-3-méthyl-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- le 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène,
- la N-(β-hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino-5-chloro benzène,
- la 2-nitro-4-amino-diphénylamine, et
- le1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène.
- le 1-(β-aminoéthyl)amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthyloxy) benzène,
- le 1-(β, γ-dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,
- le 1-méthoxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine, et
- le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

La composition cosmétique conforme à l'invention peut également comprendre, en addition ou en remplacement de ces colorants benzéniques nitrés, un ou plusieurs colorants directs additionnels choisis parmi les colorants benzéniques nitrés jaunes, jaune-vert, bleus ou violets, les colorants azoïques, les colorants

anthraquinoniques, naphtoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane.

Ces colorants directs additionnels peuvent notamment être des colorants basiques parmi lesquels on peut citer plus particulièrement les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76", "Basic Violet 10", "Basic Blue 26" et "Basic Blue 99", ou des colorants directs acides parmi lesquels on peut plus particulièrement citer les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Acid Orange 7", "Acide Orange 24", "Acid Yellow 36", Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", et "Acid Blue 62", ou encore des colorants directs cationiques tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954 et dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

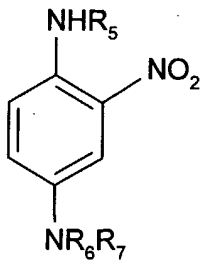
Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés jaunes et jaune-vert, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1-β-hydroxyéthyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
- le 1-méthylamino-2-nitro-5-(β,γ-dihydroxypropyl)oxy benzène,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène,
- le 1-(β-aminoéthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène,
- le 1,3-di(β-hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chlorobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène,
- la N-(β-hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline,
- l'acide 4-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique,
- l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
- le 4-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène,
- le 4-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène,
- le 4-(β,γ-dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
- le 1-(β-uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène,
- le 1,3-diamino-4-nitrobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,

- le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, et
- le 4-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.

Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés bleus ou violets, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1-(β-hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(γ-hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N-β-hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N-β-hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(β,γ-dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N-β-hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- les 2-nitroparaphénylènediamines de formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle :

- R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_4, un radical β-hydroxyéthyle ou β-hydroxypropyle ou γ-hydroxypropyle ;
- R_5 et R_7, identiques ou différents, représentent un radical β-hydroxyéthyle, -β-hydroxypropyle, γ-hydroxypropyle, ou β,γ-dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R_6, R_7 ou R_5 représentant un radical γ-hydroxypropyle et R_6 et R_7 ne pouvant désigner simultanément un radical β-hydroxyéthyle lorsque R_6 est un radical γ-hydroxypropyle, telles que celles décrits dans le brevet français N°- 2 692 572.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition cosmétique conforme à l'invention comprend, en plus du ou des colorants fluorescents, au moins une base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine et la 4'aminophényl 1-(3hydroxy)pyrrolidine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl

paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

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

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

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition cosmétique conforme à l'invention peut également comprendre, en plus des colorants fluorescents et des bases d'oxydation, au moins un coupleur de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les colorants fluorescents et la ou les bases d'oxydation.

Les coupleurs utilisables dans la composition cosmétique conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

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

Les sels d'addition avec un agent alcalin utilisables dans le cadre des compositions de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux, avec l'ammoniaque, avec les amines organiques dont les alcanolamines et les composés de formule (I).

La composition cosmétique conforme à l'invention peut également comprendre divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions cosmétiques notamment de teinture des fibres kératiniques humaines, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, 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 cations, des polymères cationiques ou amphotères, des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents stabilisants, des agents opacifiants.

Parmi les agents épaississants, on préfère plus particulièrement utiliser les systèmes épaississants à base de polymères associatifs bien connus de l'homme de l'art et notamment de nature non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

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 conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampooings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée.

Une forme particulièrement préférée selon la présente invention et qui constitue un autre objet de l'invention, est un shampooing colorant et éclaircissant comprenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent tel que défini ci- dessus, et au moins un agent tensio-actif de préférence non ionique.

Dans ces shampooings, les agents tensio-actifs sont présents dans une proportion allant d'environ 4 à 30 % et de préférence d'environ 8 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition de shampooing et les agents tensio-actifs non ioniques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les alkylpolyglucosides.

Dans la composition selon l'invention, lorsqu'une ou plusieurs bases d'oxydation sont utilisées, éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleurs, ou lorsque le ou les colorants fluorescents sont utilisés dans le cadre d'une coloration directe éclaircissante, alors la composition conforme à l'invention peut en outre renfermer au moins un agent oxydant choisi par exemple parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou à quatre électrons. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ou des enzymes est particulièrement préférée.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture et d'éclaircissement des cheveux, mettant en œuvre une composition telle que définie précédemment, en l'absence de colorants d'oxydation et d'agents oxydants.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture des cheveux, mettant en œuvre une composition telle que définie précédemment, en l'absence de colorants d'oxydation mais en présence d'agents oxydants.

Selon une première variante de ces procédés de teinture conformes à l'invention, on applique sur les cheveux au moins une composition telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Selon une deuxième variante de ces procédés de teinture conformes à l'invention, on applique sur les cheveux au moins une composition telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, sans rinçage final.

Selon une troisième variante de procédé de teinture conforme à l'invention, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant fluorescent et, d'autre part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les cheveux pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des cheveux mettant en œuvre une composition telle que définie précédemment en présence de colorants d'oxydation.

Selon ce procédé de teinture, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant fluorescent et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les cheveux pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture et l'éclaircissement des cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition comprenant au moins un colorant fluorescent, et au moins un autre compartiment renfermant une composition comprenant au moins un agent oxydant. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Un objet de l'invention est également un procédé consistant à appliquer la composition selon l'invention sur des cheveux présentant une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.

Le temps nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant sur les cheveux est d'environ 5 à 60 minutes et plus particulièrement d'environ 5 à 40 minutes.
La température nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant sur les cheveux est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 80°C et plus particulièrement entre 15 et 40 °C.

Un autre objet de l'invention est un procédé d'éclaircissement de la peau dont la luminance L* dans le système C.I.E.L. L*a*b* est inférieure ou égale à 45, et de préférence inférieure ou égale à 40, consistant à appliquer sur la peau une composition conforme à l'invention et telle que décrite ci-dessus.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES 1 à 5

On a préparé les 3 compositions de teinture directe selon l'invention suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLES selon l'invention	**1**	**2**	**3**
Colorant fluorescent NK-557	0,5		-
Colorant fluorescent Jaune Brilliant B6GL		0,5	
Colorant fluorescent Basic Yellow 2			0,5
Hydroxyéthylcellulose	1,6	1,6	1,6
Alkyl (C8/C10 50/50) polyglucoside en solution aqueuse à 60% tamponnée	6 MA*	6 MA*	6 MA*
Alcool benzylique	8	8	8
Polyéthylène glycol	12	12	12
Mélange de p-hydroxybenzoates de méthyle, butyle, éthyle, propyle, isobutyle.....	0,12	0,12	0,12
Eau déminéralisée .... q.s.p.....	100	100	100

MA* désigne Matière Active

On a également préparé 2 compositions pour comparaison, hors invention, ayant la même composition que les 3 compositions selon l'invention précédentes à la différence près du colorant qui est un colorant également orangé mais non fluorescent :

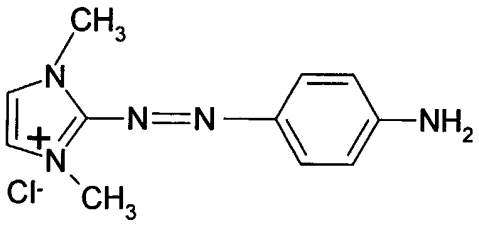
Exemples comparatifs <u>hors</u> invention	**4**	**5**
Colorant non fluorescent ♦	0,5	
Colorant non fluorescent ♦♦		0,5
Hydroxyéthylcellulose	1,6	1,6
Alkyl (C8/C10 50/50) polyglucoside en solution aqueuse à 60% tamponnée	6 MA*	6 MA*

Alcool benzylique	8	8
Polyéthylène glycol	12	12
Mélange de p-hydroxybenzoates de méthyle, butyle, éthyle, propyle, isobutyle.....	0,12	0,12
Eau déminéralisée .... q.s.p.....	100	100

MA* désigne Matière Active

♦ 2-nitro-4-hydroxy-1-amino-benzène

♦♦ Basic Orange 31 ou Vibracolor flame orange vendu par la société CIBA GEIGY de formule suivante :



Chaque composition 1 à 5 a été appliquée, à raison de 10 g chacune, sur 1 g de mèches de cheveux naturels châtains et on a laissé pauser 20 minutes.

Les mèches ont ensuite été rincées à l'eau puis séchées.

Après 24 heures, les mèches ont été lues au Colorimètre Minolta CM 2002 dans le système L*a*b* et leurs hauteurs de ton ont été évaluées.

Les résultats ont été réunis dans le **tableau (I)** ci-après :

	HT*	**L***	**a***	**b***	**b* / a***
Témoin non coloré	4	24,24	3,82	4,51	1,18
Composition 1	**5**	26,77	5,61	**8,41**	**1,50**
Composition 2	**4,5**	25,85	-1,07	**8,92**	**8,34**
Composition 3	**5**	24,76	1,61	**6**	**3,73**
Composition 4	4	23,99	6,43	5,71	0,89
Composition 5	4	23,25	6,84	4,44	0,65

HT* désigne Hauteur de Ton

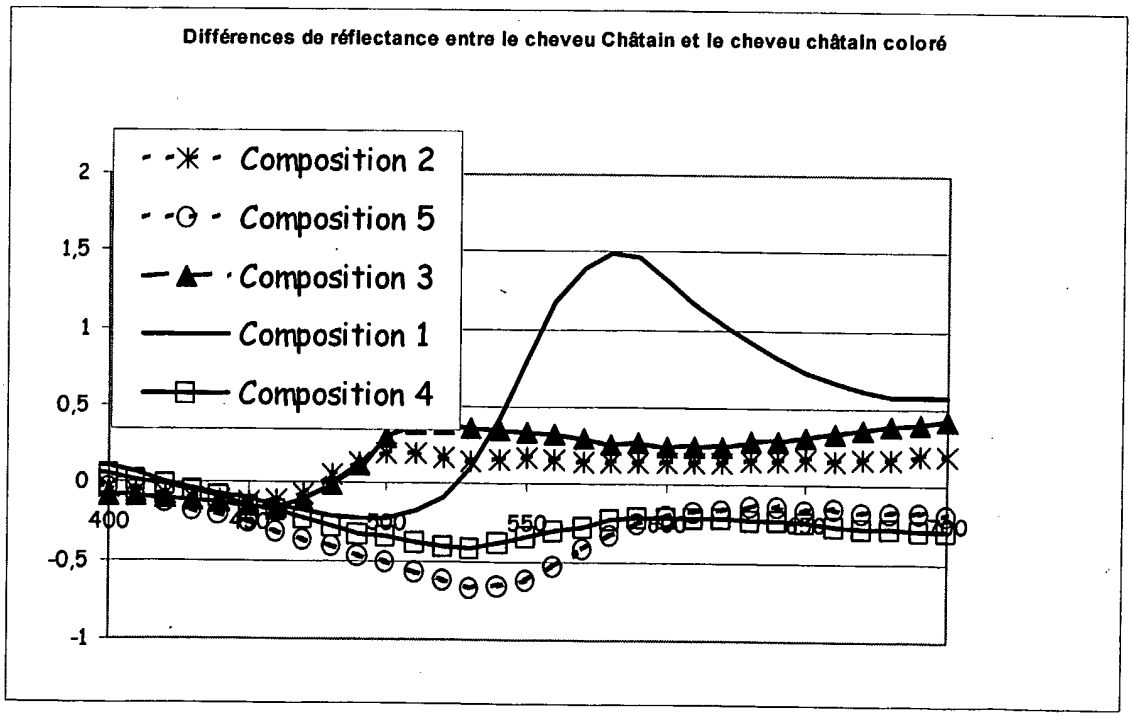
D'après ces résultats, Il résulte clairement que seules les 3 compositions 1 à 3 selon l'invention colorent en éclaircissant les cheveux.

Par ailleurs, les différences de réflectance entre le cheveu châtain non traité et le cheveu châtain traité par chacune des compositions 1 à 5 précédentes ont été les suivantes :

Composition	Longueur d'onde en nanomètres	Différence de réflectance en %
1	580	1,49
2	550	0,17
3	550	0,33
4	550	-0,38
5	550	-0,66

Les résultats sont reportés sur les courbes de réflectance du tableau (II) ci-après.

Tableau (II)



Ce graphique représente en abscisse la longueur d'onde de la lumière qui illumine les cheveux et en ordonnée la différence de réflectance des cheveux pour chaque longueur d'onde entre le cheveu châtain coloré et le cheveu châtain non coloré (hauteur de ton 4).

On remarque que pour les compositions 1, 2 & 3 (avec colorants fluorescents) la réflectance est positive (> 0%) sur presque la totalité du domaine de longueur d'onde alors que pour les compositions 4 & 5 (avec colorants non fluorescents) la réflectance est toujours négative et donc inférieure à la réflectance du cheveu châtain non coloré.

Exemple 6

On a préparé le shampooing éclaircissant et colorant de composition suivante :

(teneurs exprimées en grammes de Matière Active MA)*

Tensio-actif non ionique : alkyl polyglucoside en solution aqueuse à 53% MA*(Plantacare 2000 UP vendu par COGNIS)	15,9 MA*
1,2-pentanediol.....	0,1
Glycérine.....	7
Acide anisique.....	0,2
Agent de conditionnement cationique: Quaternium 87 (methosulfate de dimethyl alkylamidoethylimidazolium en solution dans le propylène glycol ou Rewoquat W 575 PG vendu par GOLDSCHMIDT).....	0,15 MA*
Agent stabilisant : distéarate de polyéthylène glycol (PEG-50 distearate).....	4,2
Chlorure de sodium.....	3
Acide citrique.....	2,4
Hydroxyde de sodium.....	0,92
Colorant fluorescent NK-557	0,5
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100

Puis on a réalisé 5 essais d'application de ce shampooing sur des mèches de cheveux châtains en appliquant le test de sélection décrit dans l'invention.

Les essais 3 et 4 ont été effectués pour montrer que les shampooings peuvent être superposés et conduire néanmoins à un résultat d'éclaircissement et de coloration simultanés.

Essai n°1 : une mèche de cheveux châtains de 1 gramme a été traitée avec 10 grammes de shampooing pendant 20 minutes à température ambiante. La mèche a été ensuite rincée à l'eau et séchée.

Essai n°2 : une mèche de cheveux châtains de 1 gramme a été traitée avec 0,4 gramme de shampooing pendant 1 minute à température ambiante. La mèche a été ensuite rincée à l'eau et séchée.

Essai n°3 : la mèche de cheveux de l'essai n°2 de 1 gramme a été à nouveau traitée avec 0,4 gramme de shampooing pendant 1 minute à température ambiante. La mèche a été ensuite rincée à l'eau et séchée.

Essai n°4 : la mèche de cheveux de l'essai n°3 de 1 gramme a été à nouveau traitée avec 0,4 gramme de shampooing pendant 1 minute à température ambiante. La mèche a été ensuite rincée à l'eau et séchée.

Les mèches ont été éclaircies et les mesures L*a*b* réunies dans le tableau (III) ci-dessous ont montré que la composition de l'exemple 6 entre dans les critères de sélection de la présente invention.

Tableau (III)

	L*	a*	b*	b*/valeur absolue de a*	Longueur d'onde en nanomètres	Différence de réflectance en %
Témoin**	*22,34*	*3,14*	*3,96*			
Essai N°1	*23,86*	*4,18*	*7,48*	*1,79*	*580*	*0,84*
Essai N°2	*23,98*	*3,72*	*6,24*	*1,68*	*580*	*0,74*
Essai N°3	*23,84*	*3,91*	*6,15*	*1,57*	*580*	*0,74*
Essai N°4	*24,33*	*4,26*	*7,13*	*1,67*	*580*	*1,04*

** *cheveu non traité*

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu, qui réémet la lumière qu'il absorbe dans la partie visible et en outre éventuellement ultra-violette du spectre, en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde dans le spectre du visible.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les matières kératiniques désignent la peau foncée.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les matières kératiniques désignent les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement présentent une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.

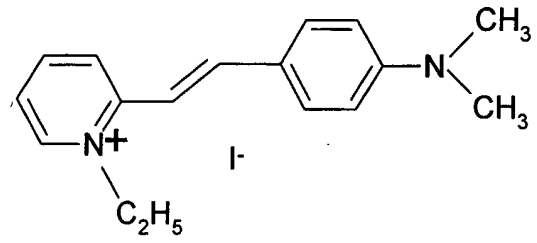
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant fluorescent est en quantité suffisante pour qu'après application sur les matières kératiniques humaines, la composition donne une réflectance, mesurée entre 500 et 700 nanomètres, supérieure à la réflectance desdites matières non traitées par la composition.

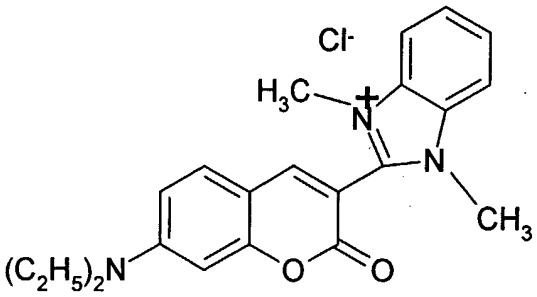
6. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le colorant fluorescent est en quantité suffisante pour qu'après application sur les cheveux, la composition donne une réflectance, mesurée entre 500 et 700 nanomètres, supérieure d'au moins 0,05%, et de préférence d'au moins 0,1%, à la réflectance des cheveux non traités par la composition.

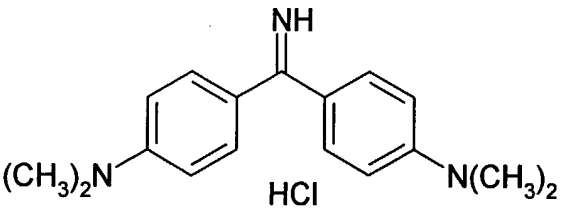
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que le colorant fluorescent éclaircit les cheveux et la peau dans une

nuance qui, chiffrée dans le système C.I.E.L L*a*b*, présente une variable b* supérieure ou égale à 6, avec un rapport b*/valeur absolue de a*, supérieur à 1,2.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant fluorescent est choisi dans le groupe formé par les colorants de structures suivantes :







9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,01 à 20% par rapport au poids total de la composition.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,05 à 10% par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,1 à 5% par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement acceptable est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH allant de 3 à 12, et de préférence de 5 à 11.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un colorant direct additionnel de nature non ionique, cationique ou anionique.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés.

16. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphtoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 18, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing

éclaircissant et colorant et comprend en outre une quantité suffisante d'au moins un agent tensio-actif.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif est non ionique.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 18, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture d'oxydation et qu'elle comprend en outre au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 18 et 20 à 26, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un agent oxydant.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

30. Procédé de teinture et d'éclaircissement des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les cheveux une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 3 à 18 pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

31. Procédé de teinture et d'éclaircissement des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les cheveux une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 3 à 18 pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, sans rinçage final.

32. Procédé de teinture des cheveux, consistant à mettre en œuvre une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 27 à 29 en l'absence de bases d'oxydation et de coupleurs.

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant fluorescent tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, et 8 à 11, d'autre part, une composition renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les cheveux pendant un temps

suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

34. Procédé de teinture des cheveux, caractérisé par le fait qu'il met en œuvre une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 21 à 29 .

35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant fluorescent tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, et 8 à 11, et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les cheveux pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 35, caractérisé par le fait que la composition est appliquée sur des cheveux présentant une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.

37. Dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture et l'éclaircissement des cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition comprenant au moins un colorant fluorescent tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, et 8 à 11, et au moins un autre compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant.

38. Procédé d'éclaircissement de la peau dont la luminance L* dans le système C.I.E.L. L*a*b* est inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau une composition conforme à l'une quelconque des revendications 1, 2, 5 et 7 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/03252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

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)
IPC 7 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)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 100 29 441 A (HENKEL KGAA) 3 January 2002 (2002-01-03) the whole document	1
X	DE 199 26 377 A (HENKEL KGAA) 14 December 2000 (2000-12-14) the whole document	1-29,37
X	EP 0 370 470 A (ESTEE LAUDER INC.) 30 May 1990 (1990-05-30) claims 1,9-12; example 3	1
X	EP 0 445 342 A (ESTEE LAUDER INC) 11 September 1991 (1991-09-11) claims 1,15	1

-/--

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

[X] Patent family members are listed in 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
20 January 2003	29/01/2003

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Glikman, J-F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/03252

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 188 639 A (T. SCHULTZ ET AL.) 23 February 1993 (1993-02-23) the whole document ---	1
X	US 5 356 438 A (C. KIM ET AL.) 18 October 1994 (1994-10-18) the whole document ---	1
X	WO 01 62759 A (WELLA AG) 30 August 2001 (2001-08-30) claim 1; example 5; table 1 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/03252

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10029441 A	03-01-2002	DE 10029441 A1	03-01-2002
		AU 6753501 A	02-01-2002
		WO 0197765 A1	27-12-2001
DE 19926377 A	14-12-2000	DE 19926377 A1	14-12-2000
		AU 5810600 A	02-01-2001
		WO 0076466 A1	21-12-2000
EP 370470 A	30-05-1990	CA 2003346 A1	23-05-1990
		DE 68910477 D1	09-12-1993
		DE 68910477 T2	07-04-1994
		EP 0370470 A2	30-05-1990
		JP 2200612 A	08-08-1990
		US 5143723 A	01-09-1992
		US 5324506 A	28-06-1994
EP 445342 A	11-09-1991	US 5143723 A	01-09-1992
		CA 2013429 A1	05-09-1991
		DE 69006347 D1	10-03-1994
		DE 69006347 T2	11-05-1994
		EP 0445342 A1	11-09-1991
		HK 1001553 A1	26-06-1998
		JP 3258712 A	19-11-1991
		US 5324506 A	28-06-1994
US 5188639 A	23-02-1993	US 5094662 A	10-03-1992
US 5356438 A	18-10-1994	CN 1085422 A	20-04-1994
		FR 2696930 A1	22-04-1994
		JP 2056989 C	23-05-1996
		JP 6128128 A	10-05-1994
		JP 7080746 B	30-08-1995
		KR 9609640 B1	23-07-1996
WO 0162759 A	30-08-2001	AU 7207801 A	03-09-2001
		WO 0162759 A1	30-08-2001
		EP 1185531 A1	13-03-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 02/03252

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/13

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)
CIB 7 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 réalisable, termes de recherche utilisés)
CHEM ABS Data, EPO-Internal, 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
P,X	DE 100 29 441 A (HENKEL KGAA) 3 janvier 2002 (2002-01-03) le document en entier	1
X	DE 199 26 377 A (HENKEL KGAA) 14 décembre 2000 (2000-12-14) le document en entier	1-29,37
X	EP 0 370 470 A (ESTEE LAUDER INC.) 30 mai 1990 (1990-05-30) revendications 1,9-12; exemple 3	1
X	EP 0 445 342 A (ESTEE LAUDER INC) 11 septembre 1991 (1991-09-11) revendications 1,15	1

-/--

[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'appartenenant 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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
20 janvier 2003	29/01/2003

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Glikman, J-F

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 188 639 A (T. SCHULTZ ET AL.) 23 février 1993 (1993-02-23) le document en entier ---	1
X	US 5 356 438 A (C. KIM ET AL.) 18 octobre 1994 (1994-10-18) le document en entier ---	1
X	WO 01 62759 A (WELLA AG) 30 août 2001 (2001-08-30) revendication 1; exemple 5; tableau 1 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 02/03252

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10029441 A	03-01-2002	DE 10029441 A1	03-01-2002
		AU 6753501 A	02-01-2002
		WO 0197765 A1	27-12-2001
DE 19926377 A	14-12-2000	DE 19926377 A1	14-12-2000
		AU 5810600 A	02-01-2001
		WO 0076466 A1	21-12-2000
EP 370470 A	30-05-1990	CA 2003346 A1	23-05-1990
		DE 68910477 D1	09-12-1993
		DE 68910477 T2	07-04-1994
		EP 0370470 A2	30-05-1990
		JP 2200612 A	08-08-1990
		US 5143723 A	01-09-1992
		US 5324506 A	28-06-1994
EP 445342 A	11-09-1991	US 5143723 A	01-09-1992
		CA 2013429 A1	05-09-1991
		DE 69006347 D1	10-03-1994
		DE 69006347 T2	11-05-1994
		EP 0445342 A1	11-09-1991
		HK 1001553 A1	26-06-1998
		JP 3258712 A	19-11-1991
		US 5324506 A	28-06-1994
US 5188639 A	23-02-1993	US 5094662 A	10-03-1992
US 5356438 A	18-10-1994	CN 1085422 A	20-04-1994
		FR 2696930 A1	22-04-1994
		JP 2056989 C	23-05-1996
		JP 6128128 A	10-05-1994
		JP 7080746 B	30-08-1995
		KR 9609640 B1	23-07-1996
WO 0162759 A	30-08-2001	AU 7207801 A	03-09-2001
		WO 0162759 A1	30-08-2001
		EP 1185531 A1	13-03-2002