

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 921 258

(21) Nº d'enregistrement national : 07 57808

(51) Int Cl<sup>8</sup> : A 61 K 8/49 (2006.01), A 61 Q 5/10, C 07 C 321/20,  
C 07 D 233/58, 403/12, 401/12, 213/06, 263/56, 413/12, 417/  
12, 277/64, 209/08, 215/06

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 24.09.07.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 27.03.09 Bulletin 09/13.

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

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

(72) Inventeur(s) : GREAVES ANDREW et DAUBRESSE  
NICOLAS.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) COMPOSITION TINTORIALE COMPRENANT AU MOINS UN PRECURSEUR INCOLORE DISULFURES/  
THIOL, PROCÉDÉ DE COLORATION A PARTIR DE LA COMPOSITION.

(57) La présente invention concerne la coloration des ma-  
tières kératiniques à partir de deux précurseurs de colora-  
tion, incolores, dont au moins un contient un motif disulfure/  
thiol lesdits précurseurs réagissant chimiquement ensem-  
ble pour former la couleur in situ.

Le procédé selon l'invention permet dans le cadre de  
certaines variantes de résoudre les problèmes dus à la cou-  
leur générée pendant le procédé, tout en ne dégradant pas  
l'efficacité de la coloration, et notamment de l'effet éclaircis-  
sant.

Les colorations obtenues sont par ailleurs puissances,  
chromatiques, peu sélectives, tenaces vis-à-vis d'agents  
extérieurs comme le soleil, la transpiration, les sham-  
pooings notamment.

FR 2 921 258 - A1



**COMPOSITION TINCTORIALE COMPRENANT AU MOINS UN PRECURSEUR  
INCOLORE DISULFURES/THIOL, PROCEDE DE COLORATION A PARTIR DE LA  
COMPOSITION**

- 5        La présente invention concerne la coloration des matières kératiniques à partir de deux précurseurs de coloration, incolores, dont au moins un contient un motif disulfure/thiol lesdits précurseurs réagissant chimiquement ensemble pour former la couleur *in situ*.
- 10      Pour colorer les fibres kératiniques humaines il est essentiellement utilisé deux types de coloration.

Le premier est la coloration dite 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. Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à les laisser diffuser, puis à rincer les fibres.

Les colorants mis en jeu sont des substances colorées et colorantes qui présentent une certaine affinité avec la fibre kératinique. Les colorants directs qui sont classiquement utilisés sont par exemple des colorants du type nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des nitropyridines, des colorants du type azoïque, xanthénique, acridinique, azinique ou triarylméthane.

La coloration des fibres kératiniques à partir de ces colorants directs classiques ne permet pas d'éclaircir de façon notable les fibres kératiniques et ne possèdent pas une tenacité satisfaisantes vis-à-vis notamment des shampoings.

Dans le cas où l'on souhaite un éclaircissement des fibres kératiniques on met en œuvre classiquement un procédé de décoloration chimique. Ce procédé consiste à traiter les fibres kératiniques par un système oxydant fort, généralement constitué par du peroxyde d'hydrogène associé ou non à des persels, le plus souvent en milieu alcalin. Si on veut obtenir une coloration plus claire que la couleur originale des fibres, tout en colorant les fibres, technique de coloration éclaircissante, il est nécessaire d'associer aux colorants directs au moins un agent oxydant en milieu alcalin.

L'inconvénient de la coloration éclaircissante est justement dû à la ténacité des colorants qui reste limitée et qui conduit à un affadissement de la couleur, voire à un virage de la couleur au cours du temps, par un départ du ou des colorants.

De plus le système de décoloration chimique présente l'inconvénient de dégrader les fibres kératiniques, et d'altérer leurs propriétés cosmétiques. Les fibres ont en effet tendance à devenir râches, plus difficilement démêlables et plus fragiles. Enfin, l'éclaircissement ou la décoloration de fibres kératiniques par des agents oxydants est 5 incompatible avec les traitements de modification de la forme desdites fibres, particulièrement dans les traitements de défrisage.

Une autre technique d'éclaircissement consiste à appliquer sur les cheveux foncés des colorants directs fluorescents. Cette technique décrite notamment dans les documents WO 03/028685, WO 2004/091473 permet de respecter la qualité de la 10 fibre kératinique lors du traitement. Cependant ces colorants directs fluorescents ne possèdent pas une tenacité satisfaisante vis-à-vis des agents extérieurs. Pour augmenter la ténacité des colorations directes, il est connu d'utiliser des colorants disulfures notamment colorants à chromophore azo-imidazoliums dans les demandes de brevet WO 2005/097051 ou EP 1647580, et des colorants à chromophores 15 pyridinium/indolinium-styryles dans les demandes de brevet WO 2006/134043 et WO 2006/136617.

Le deuxième type de coloration est celui de la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Il est réalisé en présence de précurseurs de colorants 20 d'oxydation, plus particulièrement une ou plusieurs bases d'oxydation éventuellement associée(s) à un ou plusieurs coupleurs. Ces précurseurs sont des composés pas ou peu colorés qui, une fois mélangés au moment de l'emploi à des agents oxydants en conditions alcalines, conduisent par un mécanisme de condensation oxydative, à des composés colorés et colorants.

Ce type de coloration permet d'accéder à des colorations plus durables que celles obtenues avec des colorants directs. Cependant, l'emploi nécessaire d'un agent oxydant en condition alcaline peut à la longue entraîner une dégradation de la fibre 25 kératinique.

Les deux types de procédés à partir de colorants directs ou de la coloration 30 d'oxydation capillaire présentent l'inconvénient d'être salissants. En effet, avec la coloration directe pour laquelle la composition appliquée sur les fibres est déjà colorée, et avec la coloration d'oxydation qui devient rapidement au cours du procédé très colorée, les risques de tacher des vêtements, des outils de coloration, des bacs 35 de rinçage ou des serviettes sont grands, durant l'application et le temps de pose de la composition de coloration.

De plus, la couleur initiale de la composition appliquée sur les fibres, ou bien encore celle qui apparaît au cours du procédé masque la coloration finale des fibres, et cela peut occasionner quelques difficultés. La première étant que la couleur de la composition, bien souvent très chromatique, voire agressive pour l'œil, peut inquiéter 5 la personne sur qui la composition de coloration est appliquée, et cela d'autant plus si celle-ci n'est pas habituée à faire de tels traitements capillaires.

Un autre inconvénient est qu'il n'existe à l'heure actuelle pas de moyen pour la 10 personne sur laquelle le traitement est effectué, d'exercer un certain contrôle de la coloration, en ce sens qu'elle pourrait demander à ce que le procédé soit arrêté à un stade où la couleur obtenue lui conviendrait.

A partir des procédés de coloration classique il n'est également pas possible de réaliser une « coloration progressive » ou une « coloration avec effet éclaircissant progressif », par l'application d'un réactif contenu par exemple dans un shampoing qui générerait au fur et à mesure de son utilisation, après plusieurs jours voire semaines, 15 de la couleur aux cheveux, sans dénaturer les fibres kératiniques.

D'autres part il est connu d'appliquer aux fibres kératiniques à la place de colorants directs, des précurseurs de coloration qui forment la couleur *in situ* par réaction chimique. Par exemple il a été décrit dans les brevets US 6,790,239 et US 20 6,770,102 des précurseurs d'aldéhyde/cétone aromatiques et un à CH-activé qui forment *in situ* le colorant direct. Ces précurseurs ne portent pas de fonction disulfures ou thiols.

Dans d'autres domaines que celui de la coloration capillaire des composés (hétéro)aryle disulfures ont été largement utilisés. Par exemple dans l'étude de 25 réactivité d'isochromane and isothiochromane [*Justus Liebigs Annalen der Chemie* (1978), (7), 1123-8; *ibid* (1974), (5), 734-40] ; dans des modèles de reconnaissance moléculaire par interaction de liaisons hydrogènes [*Chemical Communications* (1996), (10), 1193-1194] ; dans la formation de matériaux multicouches affin à l'or [*Organic Letters* (2000), 2(26), 4141-4144, *Chemistry Letters* (2006), 35(8), 870-871] ; dans le 30 contrôle de transfert électronique entre la Cytochrome C and et des électrodes en or [*Langmuir* (2003), 19(6), 2378-2387, *Journal of the American Chemical Society* (2003), 125(25), 7704-7714] ; dans les cristaux liquides [*Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A*: (2002), 377, 137-140] ; ou dans la synthèse de nanoparticules modifiée [*Journal of the American Chemical Society* 35 (2004), 126(10), 3026-3027]. Cependant l'état de la technique ne mentionne pas l'utilisation de précurseurs disulfure ou thiol pour la coloration de fibres kératiniques.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de coloration de fibres kératiniques, notamment avec effet éclaircissant, particulièrement sur cheveux foncés, qui ne présente pas les inconvénients mentionnés ci-dessus, et qui permette 5 dans le cadre de certaines variantes de résoudre les problèmes dus à la couleur générée pendant le procédé, tout en ne dégradant pas l'efficacité de la coloration, et notamment de l'effet éclaircissant.

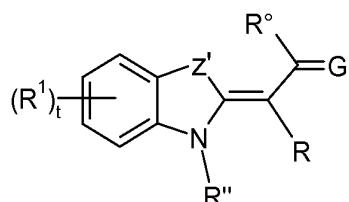
Les colorations obtenues sont par ailleurs puissances, chromatiques, peu sélectives, tenaces vis-à-vis d'agents extérieurs comme le soleil, la transpiration, les 10 shampoings notamment.

Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de coloration de fibres kératiniques, notamment les cheveux particulièrement les cheveux foncés, consistant à appliquer sur lesdites fibres éventuellement prétraitées par un agent réducteur, 15 i) une composition cosmétiquement acceptable comprenant au moins un précurseur de coloration incolore thiol/disulfure de formule (I) ;  
 formule (I) :  $[Z-A-L-S]_x-(Y)_y$   
 ii) et une composition cosmétiquement acceptable comprenant au moins un précurseur de coloration incolore de formule (II) :  
 formule (II) : B-X  
 dont la partie B du précurseur de formule (II) réagit chimiquement avec la partie A 20 du précurseur de formule (I) pour former un chromophore B-X'-A- coloré ou coloré et fluorescent ;  
 formules (I) et (II) dans lesquelles :  

- **y** représente 0 ou 1 ;
- **x** représente 1 ou 2 ;

 25 ➤ **L** représente une chaîne hydrocarbonée bivalente en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, éventuellement substituée, éventuellement interrompue et/ou éventuellement terminée à l'une ou l'autre de ses extrémités i) par un ou plusieurs groupements divalents ou leur combinaisons choisis parmi : -N(R<sub>a</sub>)- ; -N<sup>+</sup>(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)-, An<sup>-</sup>; -O- ; -S- ; -CO- et -SO<sub>2</sub>- avec R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub>, identiques ou différents, choisis parmi un hydrogène, 30 un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle et An<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique ou ii) par un hétérocycle cationique ou hétéroaryle cationique Het<sup>+</sup>, An<sup>-</sup>, avec An<sup>-</sup> tel que défini précédemment et Het<sup>+</sup> représentant un hétérocycle comprenant de 5 à 10 chaînons, saturé ou non, ou un hétéroaryle comprenant de 5 à 10 chaînons tel 35 que imidazolium, pyridinium, pipérazinium, pipéridinium, pyrrolidinium, benzoimidazolium ; notamment L représente une chaîne (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène reliée à A par une liaison NR, -NRC(O)- ou -C(O)NR- ;

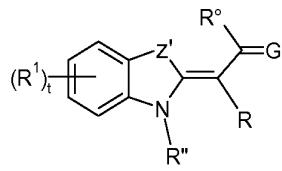
- A et B, identiques ou différents, représentent un chromophore incolore ;  
A et B représentent notamment des groupements aryle ou hétéroaryle, cationique ou non ;  
le radical aryle éventuellement substitué représente notamment un phényle, biphenyle, naphtyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphtyle, plus particulièrement un phényle éventuellement substitué ;  
le radical hétéroaryle éventuellement substitué représente notamment un groupement choisi parmi les radicaux hétéroaryles cationiques ou non, comprenant de 1 à 4 hétéroatomes suivants :
- 10 i) monocycliques à 5, 6 ou 7 chaînons tels que furanyle ou furyle, pyrrolyle ou pyrryle, thiophényle ou thiényle, pyrazolyle, oxazolyle, oxazolium, isoxazolyle, isoxazolium, thiazolyle, thiazolium, isothiazolyle, isothiazolium, 1,2,4-triazolyle, 1,2,4-triazolium, 1,2,3-triazolyle, 1,2,3-triazolium, 1,2,4-oxazolyle, 1,2,4-oxazolium, 1,2,4-thiadiazolyle, 1,2,4-thiadiazolium, pyrylium, thiopyridyle, pyridinium, pyrimidinyle, pyrimidinium, pyrazinyle, pyrazinium, pyridazinyle, pyridazinium, triazinyle, triazinium, tétrazinyle, tétrazinium, azépine, azépinium, oxazépinyle, oxazépinium, thiépinyle, thiépinium, imidazolyle, imidazolium ;
- 15 ii) bicycliques à 8 à 11 chaînons tels que indolyle, indolinium, benzoimidazolyle, benzoimidazolium, benzoxazolyle, benzoxazolium, dihydrobenzoxazolinyle, benzothiazolyle, benzothiazolium, pyridoimidazolyle, pyridoimidazolium, thiénocycloheptadiényle, lesdits radicaux pouvant être substitués par un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkèneyle portant une fonction -C=(G)-R° dont la ou les doubles liaisons du groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkèneyle sont conjuguées avec la double liaison -C=G ; avec R° représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle et G représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents ;
- 20 25 particulièremment lesdits radicaux peuvent être substitués par un groupement =CR-C(G)R° avec la double liaison directement reliée à la partie non aromatique du bicycle ; plus particulièremment A ou B représente un groupement tel que défini ci-dessous :
- 30 35



avec :

- $R^1$ , identiques ou différents, représentent un atome d'halogène, un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle,  $(C_1-C_6)$ alcoxy,  $(C_1-C_6)$ alkylthio, (di) $(C_1-C_6)$ (alkyl)amino,  $(C_1-C_6)$ poly-halogénoalkyle, hydroxy,  $(C_1-C_6)$ polyhydroxyalkyle, polyhydroxy $(C_1-C_6)$ alcoxy, cyano,  $R-G-C(G')-$ ,  $R-C(G')-G$ ,  $R'S(O)_2-N(R)-$ ,  $RR'N-S(O)_2-$  avec  $G$  ou  $G'$ , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement  $NR'$ , et  $R$  et  $R'$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle ; particulièrement  $R^1$  représente est en position 5 et plus particulièrement  $R^1$  représente un halogène tel que le chlore ou un groupement  $(C_1-C_6)$ alcoxy tel que méthoxy,  $RR'N-S(O)_2-$  tel que  $Me-S(O)_2$ ,  $RR'N-C(O)-$  tel que  $H_2N-C(O)-$  ;
- ou alors deux groupements  $R^1$  contigus forment avec les deux atomes de carbone qui les portent un groupement benzo éventuellement substitué ;
- $t$  représentent un entier compris inclusivement entre 0 et 4 ;
- $G$  et  $R^\circ$  sont tels que définis précédemment ;
- $R$  représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_4)$ alkyle ;
- $R''$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement  $(poly-hydroxy)(C_1-C_4)$ alkyle ;
- $Z'$  représente un atome d'oxygène, de soufre, un groupement méthylène -  $C(R^2)(R^3)-$  avec  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle ;

de préférence le radical hétéroaryle représente un pyridyle, pyridinium, triazinium, imidazolyde, imidazolium, pyrazolyle, thiazolium, oxazolium, benzothiazolium, benzoxazolium, quinolinium, indolyle, indolinium ou un groupement :



tel que défini précédemment ;

- $X$  et  $Z$  représentent une fonction chimique susceptible de réagir entre elles pour former un groupement  $X'$  ;  $X'$  représentant une chaîne permettant le transfert électronique entre le chromophore A et le chromophore B ; particulièrement  $X'$  est un groupement divalent alkénylène en  $C_2-C_8$  comprenant de 1 à 4 doubles liaisons conjuguées tel que  $=CH-CH=CH-$ , une chaîne (poly)méthine en  $C_1-C_7$ , un groupement divalent  $(C_1-C_7)$ alkénylèneimino, comprenant de 1 à 3 doubles liaisons conjuguées tel que  $-CR=N-$ ,  $-N=CR-$ ,  $-CR=CR-N=CR-$ ,

-N=CR-CR=CR-, =CR-N=CH-, un groupement aza -N=N-, triaza -N=N-N-, un groupement hydrazone -CH=N-NR-, NR-N=CH-, =CR-, =CR-CR=CR- ; avec R, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1$ - $C_4$ )alkyle ;

5

- Y représente : i) un atome d'hydrogène ; ii) un métal alcalin ; iii) un métal alcalino-terreux ; iv) un groupement ammonium :  $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ ,  $An^{++}$  ou un groupement phosphonium :  $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ ,  $An^{++}$  avec  $R^\alpha$ ,  $R^\beta$ ,  $R^\gamma$  et  $R^\delta$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1$ - $C_4$ )alkyle, et  $An^{++}$  un contre-ion anionique ; ou v) un groupement protecteur de fonction thiol ;

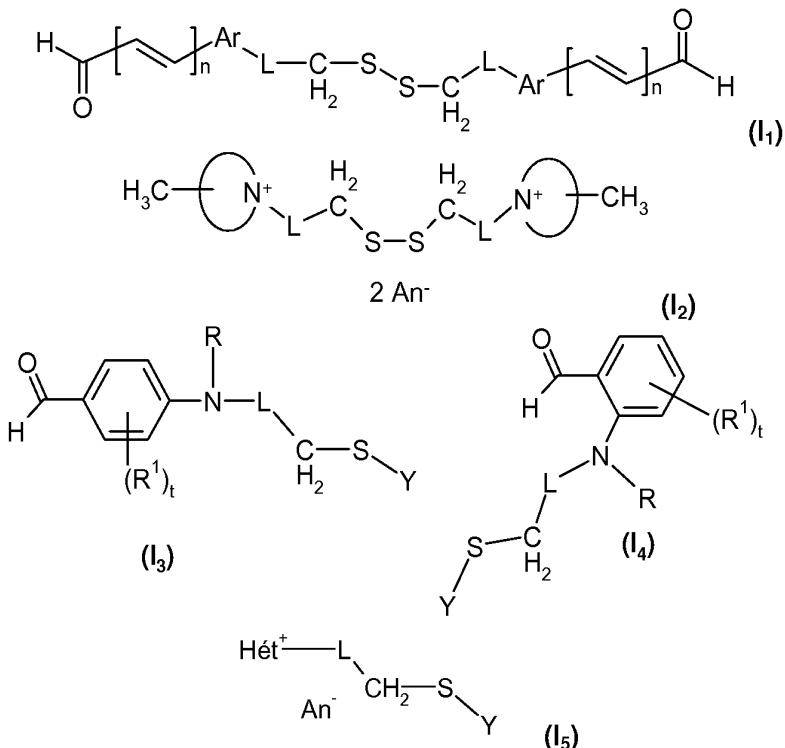
10

étant entendu que lorsque x vaut 2 alors y vaut zéro, et lorsque x vaut 1 alors y vaut 1.

15

L'invention à de plus pour une composition cosmétique comprenant au moins un précurseur incolore de coloration disulfure de formule (I<sub>1</sub>), (I<sub>2</sub>), ou un précurseur incolore de coloration thiol, thiol protégé de formule (I<sub>3</sub>), (I<sub>4</sub>) ou (I<sub>5</sub>) :

20

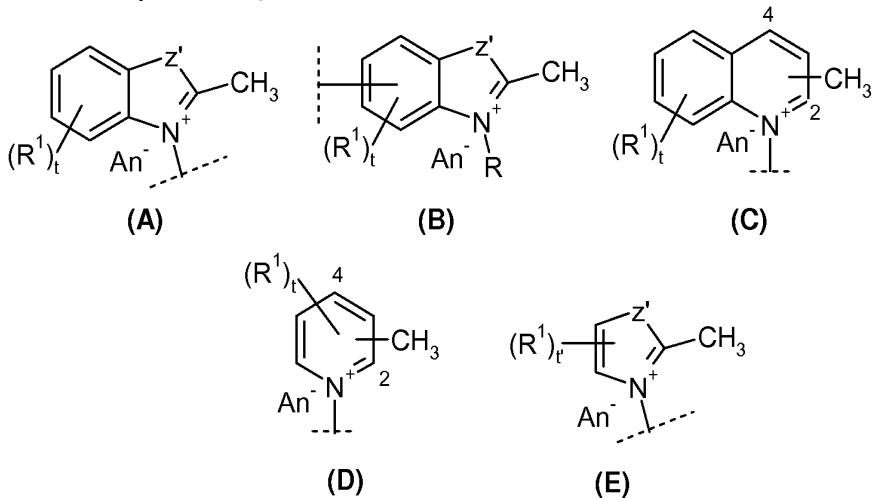


25

leurs sels d'acide organique ou minéral, isomères optiques, isomères géométriques, et les solvates tels que hydrates ;

formules (I<sub>1</sub>), (I<sub>2</sub>), (I<sub>3</sub>), (I<sub>4</sub>) ou (I<sub>5</sub>) dans lesquelles :

- Ar représente un groupement arylène ou hétéroarylène éventuellement substitué tel que phénylène, naphtylène, pyridinylène, pyrazolène et particulièrement phénylène ;
  - R représente un atome d'hydrogène, ou un groupement ( $C_1-C_6$ )alkyle ;
  - Y représente : i) un atome d'hydrogène ; ii) un métal alcalin ; iii) un métal alcalino-terreux ; iv) un groupement ammonium :  $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ ,  $An^-$  ou un groupement phosphonium :  $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ ,  $An^-$  avec  $R^\alpha$ ,  $R^\beta$ ,  $R^\gamma$  et  $R^\delta$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1-C_4$ )alkyle et  $An^-$  représentant un contre-ion anionique ou v) un groupement protecteur de fonction thiol ;
  - L est tel que défini précédemment ;
  - n vaut 0 ou 1 ; avantageusement n vaut 0,
  -  représente un groupement hétéroaryle cationique à 5-13 chaînons, pouvant comprendre outre l'atome d'azote cationique, de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, et qui porte sur un atome de carbone un groupement méthyle ; particulièrement le groupement hétéroarylène représente un groupement pyridinium substitué en position ortho ou para par un groupement méthyle ;
  - Hét<sup>+</sup>, représente un groupement hétéroarylène cationique portant au moins un groupement méthyle choisi parmi :



25 radicaux (**A**) à (**E**) dans lesquels :

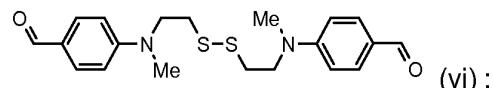
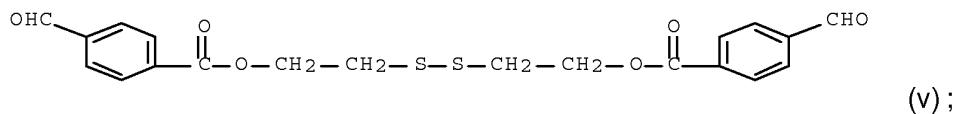
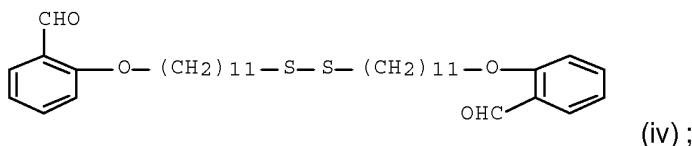
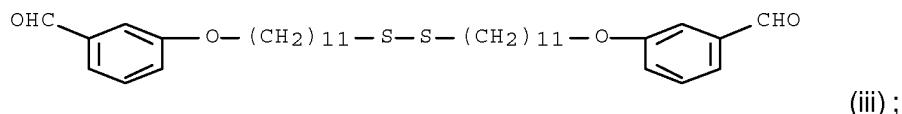
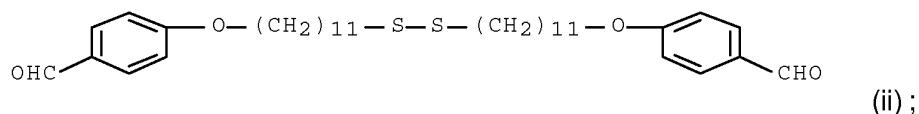
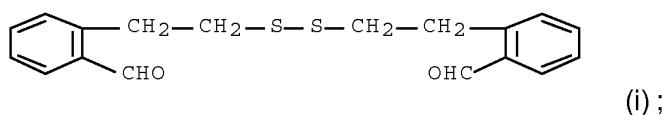
- le groupement méthyle des groupements Hét<sup>+</sup> (C) et (D) se trouve en position 2 ou 4 ;
  - R<sup>1</sup> représente un atome d'halogène, un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)poly-halogénoalkyle, hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)polyhydroxyalkyle, poly-

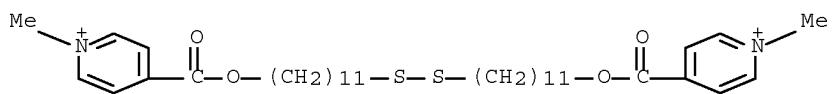
hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, cyano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)<sub>2</sub>-N(R)-, RR'N-S(O)<sub>2</sub>- avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ; particulièrement R<sup>1</sup> représente est en position 5 et plus particulièrement R<sup>1</sup> représente un halogène tel que le chlore ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy tel que méthoxy, RR'N-S(O)<sub>2</sub>- tel que Me-S(O)<sub>2</sub>, RR'N-C(O)- tel que H<sub>2</sub>N-C(O)- ;

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupement (poly-hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;
- ou alors deux groupements R<sup>1</sup> contigus forment avec les deux atomes de carbone qui les portent un groupement benzo éventuellement substitué ;
- t représentent un entier compris inclusivement entre 0 et 4 ;
- t' représentent un entier compris inclusivement entre 0 et 2 ;
- Z' représente un atome d'oxygène, de soufre, un groupement méthylène -C(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)- avec R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;

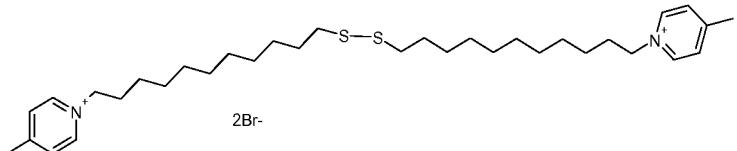
▪ An<sup>-</sup> représente un contre-ion anionique ;

étant entendu que les composés de formule (I<sub>1</sub>), (I<sub>2</sub>), (I<sub>3</sub>), (I<sub>4</sub>) ou (I<sub>5</sub>) ne peuvent représenter les composés (i) à (xxviii) suivants :

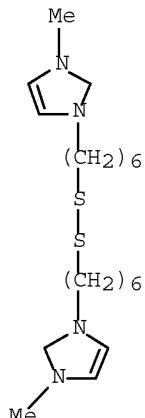


●<sub>2</sub> I<sup>-</sup>

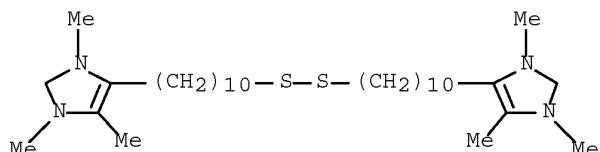
(vii);



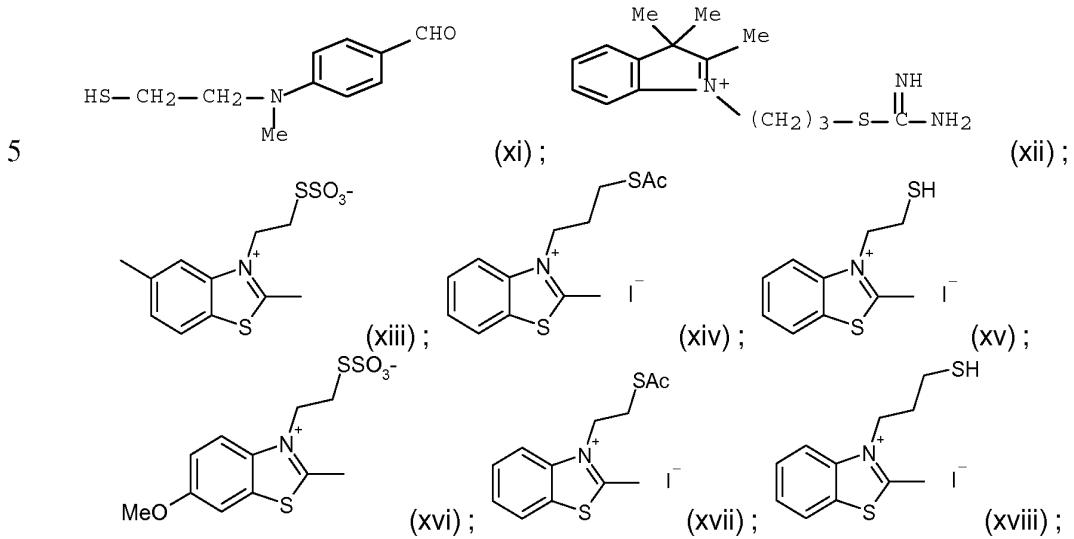
(viii);

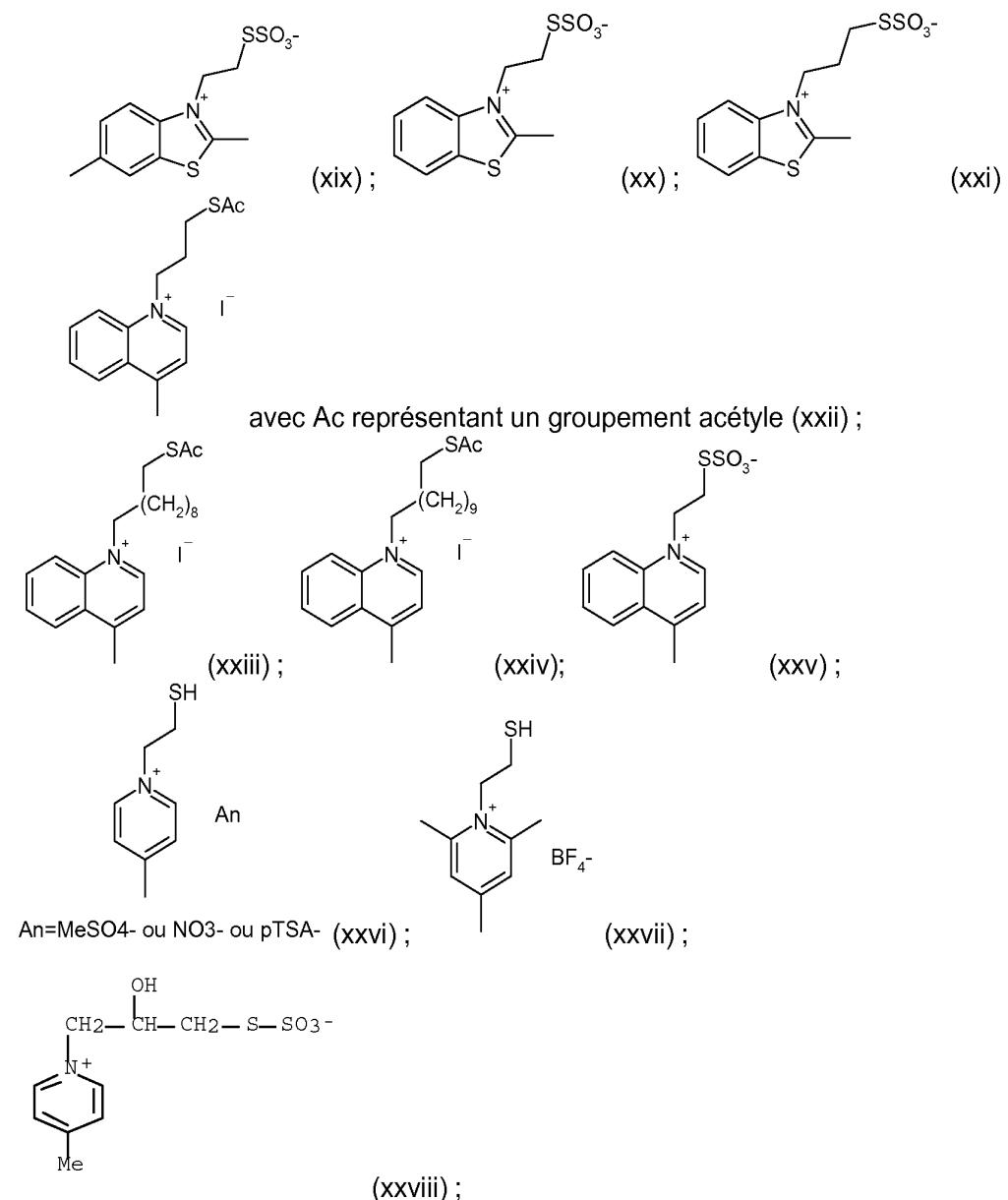
●<sub>2</sub> Cl<sup>-</sup>

(ix)

●<sub>2</sub> I<sup>-</sup>

(x);





5

étant entendu que les fonction aldéhydes des formule (I<sub>1</sub>), (I<sub>3</sub>) et (I<sub>4</sub>) pouvant être protégées par exemple par les acétals.

Un autre objet de l'invention concerne un composé disulfure de formule (I<sub>1</sub>), (I<sub>2</sub>),  
10 ou un composé thiol, thiol protégé de formule (I<sub>3</sub>), (I<sub>4</sub>), (I<sub>5</sub>) tels que définis précédemment, ledit composé étant différent des composés

L'invention a également pour objet un dispositif à plusieurs compartiments comprenant dans un premier compartiment une composition cosmétique contenant au moins un précurseur incolore thiol/disulfure de formule (I) tel que défini précédemment ; un deuxième compartiment comprenant une composition cosmétique contenant au moins un précurseur incolore de formule (II) tel que défini

précédemment ; éventuellement un autre compartiment comprenant un agent réducteur susceptible de réduire les fibres kératiniques et le précurseur disulfure de formule (I) ; et/ou éventuellement un autre compartiment contenant un agent oxydant susceptible de fixer le précurseur de formule (I) sur les fibres kératiniques.

5

Le procédé de coloration selon l'invention permet de réaliser des colorations des fibres kératiniques, notamment des cheveux foncés, propres car les jus de rinçages ne sont pas colorés. Les compositions comprenant les précurseurs de coloration selon l'invention présentent, dans le cadre de certaines de ses variantes, l'avantage d'être incolore et de le rester pendant le temps de pose de la composition.

Par ailleurs, et cela représente un autre avantage particulier de la procédé selon l'invention, on peut voir en cours de procédé, les fibres se colorer ou s'éclaircir sous l'effet de la composition comprenant le précurseur incolore de formule (II), cette couleur étant la coloration réelle, non masquée par la couleur de la composition appliquée sur les fibres. Ainsi, la personne sur laquelle est fait le traitement peut demander à ce que le procédé soit arrêté lorsque le niveau de coloration qu'elle désire, est atteint.

A contrario, les colorations obtenues à partir de la composition permettent aussi de réaliser des colorations progressives. Il est en effet possible de faire réagir un précurseur de formule (I) sur les fibres kératiniques puis au bout de quelques jours voire semaines, de « révéler » la couleur ou « l'intensifier ». Révéler la couleur en ajoutant un précurseur de formule (II) capable d'agir avec le premier de formule (I) pour générer la couleur. Intensifier la couleur ou modifier la couleur par ajout d'un précurseur de formule (II) capable d'agir avec le précurseur de formule (I) ou par ajout d'un autre précurseur incolore de formule (II), différent de celui qui avait été ajouté lors de la révélation.

Le procédé de coloration selon l'invention permet de colorer de façon visible les fibres kératiniques humaines foncées, notamment les cheveux foncés.

Le procédé de coloration selon l'invention présente également l'avantage de ne pas nécessiter l'emploi d'agent d'éclaircissement classique, tout en donnant accès à des colorations puissantes, de l'ordre de celles atteintes en mettant en œuvre une coloration d'oxydation. Il est en effet possible de colorer avec éclaircissement à l'aide des précurseurs incolores de formule (I) ou (II) pris séparément, sans avoir à utiliser les oxydants, et évite ainsi de dégrader les fibres kératiniques.

La composition selon l'invention permet en outre de colorer les fibres kératiniques dans des couleurs naturelles, telles que les dorés, cuivrés, bruns, acajous, et noir, sans pour autant colorer la formulation de coloration. Par ailleurs les colorants et couleurs issus des précurseurs de coloration de formule (I<sub>1</sub>) à (I<sub>5</sub>) étendent la gamme

colorielle des jaunes aux verts. Ce procédé permet également de colorer des fibres kératiniques décolorées de façon puissante et chromatique.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir une coloration des cheveux, sans les dégrader, rémanente vis-à-vis de shampoings, des agressions courantes (soleil, transpiration), et de traitements capillaires.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Au sens de l'invention, on entend par matière kératinique foncée celle qui présente une luminescence  $L^*$  chiffrée dans le système C.I.E.L\*a\*b\*, 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.

Au sens de l'invention, on entend par cheveux naturellement ou artificiellement foncés, 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 variation de «hauteur de ton» avant et après application des précurseurs de formule (II). La notion «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 «Science des traitements capillaires» de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, p. 215 et 278.

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

Un cheveu coloré artificiellement est un cheveu dont la couleur a été modifiée par un traitement de coloration par exemple une coloration avec des colorants directs ou des colorants d'oxydation.

Au sens de l'invention, on entend par cheveux décolorés, des cheveux dont la hauteur de ton est supérieure à 6 et de préférence supérieure à 7.

30

Un moyen pour mesurer l'effet éclaircissant apporté aux cheveux après application des colorants fluorescent de l'invention est d'utiliser le phénomène de réflectance des cheveux.

De préférence, la composition doit, après application sur des cheveux foncés amener aux résultats ci-dessous.

- 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.

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

10 - 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.

15

20 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.

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

25 - par composé ou chromophore « incolore » on entend un composé ou chromophore n'absorbant pas la lumière dans le spectre du visible, soit dans le spectre à une longueur d'onde comprise entre 250 et 800 nm ; particulièrement entre 400 et 700 nm (Ullmann's Encyclopedia, 2005, Wiley-Vch, Verlag « Dyes, General Survey », § 2.1 Basic Principle of Color) ;

30 - par composé ou chromophore « coloré » on entend un composé ou un chromophore qui absorbe la lumière dans le spectre du visible à une longueur d'onde d'absorption comprise entre 250 et 800 nm comme défini précédemment, particulièrement entre 400 et 800 nm ;

35 - par composé ou chromophore « fluorescent » on entend un composé ou chromophore qui absorbe la lumière à une longueur d'onde maximale se trouvant dans le spectre du visible et qui ré-émet la lumière dans le spectre du visible à une longueur d'onde supérieure à celle de la longueur d'onde d'absorption maximale, la différence entre la longueur d'onde d'absorption maximale et la

longueur d'onde d'émission ou de fluorescence étant communément appelée déplacement de Stoke ou Stoke's shift , particulièrement le déplacement de Stoke est compris entre 1 et 100 nm ;

- les radicaux « aryle » ou « hétéroaryle » ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical peuvent être substitués par au moins un substituant choisi parmi :
- un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 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 tel que chlore, fluor ou brome ;
  - un groupement hydroxy ;
  - un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;
  - un radical alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;
  - un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - 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<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle, préférentiellement méthyle ;
  - un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement porteurs d'au moins :
    - i) un groupement hydroxy,
    - ii) un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 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,
  - -N(R)-C(O)-R' dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;

- $(R)_2N-C(O)-$  dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ;
  - $R'S(O)_2-N(R)-$  dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle ;
  - $(R)_2N-S(O)_2-$  dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 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 polyhalogénoalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbones et de 1 à 6 atome d'halogène, identiques ou différents, le groupement polyhalogénoalkyle est par exemple le trifluorométhyle ;
- la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant porté par un atome de carbone choisi parmi les groupements :
- hydroxy,
  - alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
  - (poly)hydroxylalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,
  - un radical alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
  - $RC(O)-N(R')$ - dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino substitué par deux groupements alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy ;
  - $RC(O)-O-$  dans lequel le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy, 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 ;

- RO-C(O)- dans lequel le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy ;
  - un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également être substitué par un ou plusieurs groupements oxo ou thioxo ;
- 5
- un radical « aryle » représente un groupement carboné mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 6 à 22 atomes de carbones, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement le radical aryle est un phényle, biphenyle, naphtyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphthyle ;
  - 10 - un radical « diarylalkyle » représente un groupement comportant sur le même atome de carbone d'un groupement alkyle deux groupement aryle, identiques ou différents tel que diphenylméthyle ou 1,1-diphenyléthyle ;
  - un « radical hétéroaryl » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, éventuellement cationique, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryl est choisis parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzo-pyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tétrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyltriazole, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazylimidazolyle, thiopyrylyle, triazolyle, xanthylle et son sel d'ammonium ;
  - un radical « dihétéroarylalkyle » représente un groupement comportant sur le même atome de carbone d'un groupement alkyle deux groupement hétéroaryl, identiques ou différents tel que difurylméthyle, 1,1-difuryléthyle, dipyrrolylméthyle, dithienylméthyle ;
  - 15 - un « radical cyclique » est un radical cycloalkyle non aromatique, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 atomes de carbone, pouvant comporter de 1 à plusieurs insaturations ; particulièrement le radical cyclique est un cyclohexyle ;
  - un radical « cyclique stériquement encombré» est un radical cyclique, aromatique ou non, substitué ou non, encombré par effet ou contrainte stérique, comprenant de 6 à 14 chaînons, pouvant être pontés, à titre de

- radicaux stériquement encombrés on peut citer le bicyclo[1.1.0]butane, les mésytyles tels que le 1,3,5-triméthylpnényle, le 1,3,5-triterbutylphényle, le 1,3,5-isobutylphényle, le 1,3,5-trimétylsillylphényle et l'adamantyle ;
- un « radical hétérocyclique ou hétérocycle » est un radical non aromatique mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 chaînons, comportant de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium ;
- un « radical alkyle » est un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, linéaire ou ramifié, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ;
- l'expression « éventuellement substitué » attribué au radical alkyle sous entend que ledit radical alkyle peut être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, iii) acylamino, iv) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocyle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ; v) ou un groupement ammonium quaternaire -N<sup>+</sup>R'R''R''', M<sup>-</sup> pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alors -N<sup>+</sup>R'R''R''' forme un hétéroaryle tel que imidazolium éventuellement substitué par un groupement C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyle, et M<sup>-</sup> représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant,
- un « radical alcoxy » est un radical alkyle-oxy ou alkyl-O- pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ;
- un « radical alkylthio » est un radical alkyl-S- pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lorsque le groupement alkylthio est éventuellement substitué, cela sous entend que le groupement alkyle est éventuellement substitué tel que défini précédemment ;
- une « chaîne alkylène » représente un chaîne divalente en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> lorsque la chaîne est linéaire ; éventuellement substituée par un ou plusieurs, identiques ou différents, atomes d'halogènes ou groupements choisi parmi hydroxy, alcoxy, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, R<sup>a</sup>-Z<sup>a</sup>-C(Z<sup>b</sup>)- avec Z<sup>a</sup>, Z<sup>b</sup>, identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupement NR<sup>a</sup>, et R<sup>a</sup>,

représentant un métal alcalin, un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle et R<sup>a</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

- une « chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, saturée ou insaturée, éventuellement substituée », représente une chaîne hydrocarbonée, particulièrement an C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, comprenant éventuellement une ou plusieurs doubles liaisons  $\pi$ , conjuguée ou non, particulièrement la chaîne hydrocarbonée est saturée ; ladite chaîne est éventuellement substituée par un ou plusieurs, identiques ou différents, atomes d'halogènes ou groupements choisi parmi hydroxy, alcoxy, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, R<sup>b</sup>-Z<sup>b</sup>-C(Z<sup>c</sup>)- avec Z<sup>b</sup>, Z<sup>c</sup>, identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupement NR<sup>b</sup>, et R<sup>b</sup>, représentant un métal alcalin, un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle et R<sup>b</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

- les bornes délimitant l'étendue d'une plage de valeurs sont comprises dans cette plage de valeurs ;

- un « sel d'acide organique ou minéral » est plus particulièrement choisi parmi un sel dérivé i) d'acide chlorhydrique HCl, ii) d'acide bromhydrique HBr, iii) d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iv) d'acides alkylsulfoniques : Alk-S(O)<sub>2</sub>OH tels que d'acide méthylsulfonique et d'acide éthylsulfonique ; v) d'acides arylsulfoniques : Ar-S(O)<sub>2</sub>OH tel que d'acide benzène sulfonique et d'acide toluène sulfonique ; vi) d'acide citrique ; vii) d'acide succinique ; viii) d'acide tartrique ; ix) d'acide lactique, x) d'acides alcoxysulfiniques : Alk-O-S(O)OH tels que d'acide méthoxysulfinique et d'acide éthoxysulfinique ; xi) d'acides aryloxysulfiniques tels que d'acide toluèneoxysulfinique et d'acide phénoxysulfinique ; xii) d'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; xiii) d'acide acétique CH<sub>3</sub>C(O)OH ; xiv) d'acide triflique CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H et xv) d'acide tétrafluoroborique HBF<sub>4</sub> ;

- un « contre-ion anionique » est un anion ou un groupement anionique associé à la charge cationique du colorant ; plus particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkylsulfonates : Alk-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : Ar-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : Alk-O-S(O)O<sup>-</sup> tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates : Ar-O-S(O)O<sup>-</sup> tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alcoxysulfates : Alk-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ;

xii) les aryloxysulfates : Ar-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, xiii) le phosphate ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate.

5 - Les « solvates » représentent les hydrates ainsi que l'association avec des alcools linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol.

10 Les colorants fluorescents issus des précurseurs (I) et (II), ou les chromophores issus des précurseurs (I) et (II) tels que définis précédemment sont des colorants ou chromophores fluorescents, i.e. capables d'absorber dans le rayonnement UV ou visible à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 250 et 800 nm et capables de réémettre dans le domaine du visible à une longueur d'onde d'émission  $\lambda_{\text{ém}}$  comprise entre 400 et 800 nm.

15 De préférence les composés ou les chromophores fluorescents issus des précurseurs de formule (I) et (II) sont des colorants ou chromophores capables d'absorber dans le visible  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 400 et 800 nm et de réémettre dans le visible  $\lambda_{\text{ém}}$  comprise entre 400 et 800 nm. Plus préférentiellement les colorants ou chromophores issus des précurseurs de formule (I) et (II) sont des colorants capables d'absorber à une  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 420 nm et 550 nm et de réémettre dans le visible à une  $\lambda_{\text{ém}}$  comprise entre 470 et 600 nm.

20 Les colorants non fluorescents issus des précurseurs (I) et (II), ou les chromophores issus des précurseurs (I) et (II) tels que définis précédemment sont des colorants ou chromophores capables d'absorber dans le rayonnement UV ou visible à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 400 et 800 nm mais ne ré-émettant pas de lumière de façon visible.

25 Les précurseurs de coloration de l'invention de formule (I) lorsque x et y valent 1, contiennent une fonction SY qui peut se trouver sous la forme covalente -S-Y ou ionique -S<sup>-</sup> Y<sup>+</sup> selon la nature de Y et du pH du milieu.

30 Un objet de l'invention concerne un procédé de coloration de fibres kératiniques, consistant à appliquer sur lesdites fibres éventuellement prétraitées par un agent réducteur,

- i) une composition cosmétiquement acceptable comprenant au moins un précurseur de coloration incolore thiol/disulfure de formule (I) ; et
- 35 ii) une composition cosmétiquement acceptable comprenant au moins un précurseur de coloration incolore de formule (II) dont la partie B réagit chimiquement avec la partie A pour former un chromophore B-X'-A- coloré ou coloré et fluorescent ;

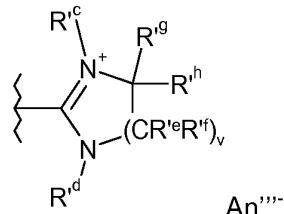
avec les composés de formule (I) et (II) qui sont tels que définis précédemment.

Un mode particulier concerne un procédé de coloration à partir de précurseur de coloration incolore (I) avec x et y qui valent 1, et comprenant un radical Y représentant un atome d'hydrogène, ou un métal alcalin. Avantageusement Y représente un atome d'hydrogène.

- 5 Conformément à un autre mode de réalisation particulier de l'invention, dans la formule (I) précitée, Y est un groupement protecteur connu par l'homme du métier comme par exemple ceux décrits dans les ouvrages « *Protective Groups in Organic Synthesis* », T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pp.193-217 ; « *Protecting Groups* », P. Kocienski, Thieme, 3<sup>ème</sup> ed., 2005, chap. 5. Particulièrement
- 10 lorsque Y représente un groupement protecteur de la fonction thiol, Y est choisi parmi les radicaux suivants :
- (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylcarbonyle ;
  - (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylthiocarbonyle ;
  - (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcooxycarbonyle ;
- 15 ▪ (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxythiocarbonyle ;
- (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylthio-thiocarbonyle ;
  - (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)aminocarbonyle ;
  - (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)aminothiocarbonyle;
  - arylcarbonyle comme phénylcarbonyle ;
- 20 ▪ aryloxycarbonyle ;
- aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkcoxycarbonyle ;
  - (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)aminocarbonyle comme diméthylaminocarbonyle ;
  - (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)arylamino carbonyle ;
  - SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un métal alcalin tel que le sodium ou le
- 25 potassium, ou alors An ou An<sup>+</sup> de la formule (I) ou (II) et M<sup>+</sup> sont absents ;
- aryle éventuellement substitué tel que le phényle, dibenzosubéryle, ou 1,3,5-cycloheptatriényle,
  - hétéroaryle éventuellement substitué ; dont notamment les radicaux hétéroaryles cationiques ou non, comprenant de 1 à 4 hétéroatomes suivants :
- 30 i) monocycliques à 5, 6 ou 7 chaînons tels que furanyle ou furyle, pyrrolyle ou pyrryle, thiophényle ou thiényle, pyrazolyle, oxazolyle, oxazolium, isoxazolyle, isoxazolium, thiazolyle, thiazolium, isothiazolyle, isothiazolium, 1,2,4-triazolyle, 1,2,4-triazolium, 1,2,3-triazolyle, 1,2,3-triazolium, 1,2,4-oxazolyle, 1,2,4-oxazolium, 1,2,4-thiadiazolyle, 1,2,4-thiadiazolium, pyrylium, thiopyridyle, pyridinium, pyrimidinyle, pyrimidinium, pyrazinyle, pyrazinium, pyridazinyle,
- 35

pyridazinium, triazinyle, triazinium, tétrazinyle, tétrazinium, azépine, azépinium, oxazépinyle, oxazépinium, thiépinyle, thiépinium, imidazolyle, imidazolium ;

- 5                   ii) bicycliques à 8 à 11 chaînons tels que indolyle, indolinium, benzoimidazolyle, benzoimidazolium, benzoxazolyle, benzoxazolium, dihydrobenzoxazolinyle, benzothiazolyle, benzothiazolium, pyridoimidazolyle, pyridoimidazolium, thiénocycloheptadiényle, ces groupements mono ou bicycliques étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements tels que ( $C_1-C_4$ )alkyle comme méthyle, ou polyhalogéno( $C_1-C_4$ )alkyle comme trifluorométhyle ;
- 10                 ▪ hétérocycloalkyle éventuellement substitué, éventuellement cationique, le groupement hétérocycloalkyle représente notamment un groupement monocyclique saturé ou partiellement saturé à 5, 6 ou 7 chaînons comprenant de 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre et l'azote, tel que
- 15                 di/tétrahydrofuranyle, di/tétrahydrothiophényle, di/tétrahydpyrrolyle, di/tétrahydropyranyle, di/tétra/hexahydrothiopyranyle, dihydropyridyle, pipérazinyle, pipéridinyle, tétraméthylpipéridinyle, morpholinyle, di/tétra/hexahydroazépinyle, di/tétrahydropyrimidinyle ces groupements étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements comme ( $C_1-C_4$ )alkyle, oxo ou thioxo ; ou l'hétérocycle représente le groupement suivant :
- 20



- dans lequel  $R'^c$ ,  $R'^d$ ,  $R'^e$ ,  $R'^f$ ,  $R'^g$  et  $R'^h$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1-C_4$ ) alkyle, ou alors deux groupement  $R'^g$  avec  $R'^h$ , et/ou  $R'^e$  avec  $R'^f$  forment un groupement oxo ou thioxo, ou alors  $R'^g$  avec  $R'^e$  forment ensemble un cycloalkyle ; et  $v$  représente un entier compris inclusivement entre 1 et 3 ; préférentiellement  $R'^c$  à  $R'^h$  représentent un atome d'hydrogène ; et  $An'''-$  représente un contre-ion ;
- 25

- isothiouronium
  - $-C(NR'^cR'^d)=N^+R'^eR'^f$ ;  $An'''-$  avec  $R'^c$ ,  $R'^d$ ,  $R'^e$  et  $R'^f$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1-C_4$ )alkyle ; préférentiellement  $R'^c$  à  $R'^f$  représentent un atome d'hydrogène ; et  $An'''-$  représente un contre-ion ;
- 30

- isothiourée
  - $-\text{C}(\text{NR}'^{\text{c}}\text{R}'^{\text{d}})=\text{NR}'^{\text{e}}$ ; avec  $\text{R}'^{\text{c}}$ ,  $\text{R}'^{\text{d}}$  et  $\text{R}'^{\text{e}}$  sont tels que définis précédemment ;
- 5            ▪ (di)aryl( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alkyle éventuellement substitué tel que le 9-anthracynlméthyle, phénylméthyle ou diphenylméthyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements notamment choisis parmi ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ) alkyle, ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ) alcoxy comme le méthoxy, hydroxy, alkylcarbonyle, (di) ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ) (alkyl)amino comme le diméthylamino ;
- 10          ▪ (di)hétéroaryl( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )akyle éventuellement substitué, le groupement hétéroaryle est notamment, cationique ou non, monocyclique, comprenant 5 ou 6 chaînons et de 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, tels que les groupements pyrrolyle, furanyle, thiophényle, pyridyle, pyridyle N-oxyde tels que le 4-pyridyle ou 2-pyridyl-N-oxyde, pyrylium, pyridinium, triazinyle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement tel que alkyle particulièrement méthyle, avantageusement le (di)hétéroaryl( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )akyle est (di)hétéroaryléméthyle ou (di)hétéroaryléthyle ;
- 15          ▪  $\text{CR}'^1\text{R}'^2\text{R}'^3$  avec  $\text{R}'^1$ ,  $\text{R}'^2$  et  $\text{R}'^3$  identiques ou différents, représentant un atome d'halogène ou un groupement choisi parmi :
- 20          - ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alkyle ;  
- ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alcoxy ;  
- aryle éventuellement substitué tel que phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements comme ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alkyle, ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alcoxy, hydroxy ;  
- hétéroaryle éventuellement substitué tel que thiophényle, furanyle, pyrrolyle, pyranyle, pyridyle, éventuellement substitué par un groupement ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alkyle ;  
-  $\text{P}(\text{Z}'^1)\text{R}'^1\text{R}'^2\text{R}'^3$  avec  $\text{R}'^1$ , et  $\text{R}'^2$  identiques ou différents représentent un groupement hydroxy, ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alcoxy ou alkyle,  $\text{R}'^3$  représente un groupement hydroxy ou ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alcoxy, et  $\text{Z}'^1$  représente un atome d'oxygène ou de soufre ;
- 25          ▪ cyclique stériquement encombré ; et  
▪ alcoxyalkyle éventuellement substitué tels que le méthoxyméthyle (MOM), éthoxyéthyle (EOM) et l'isobutoxyméthyle.
- 30          ▪ cyclique stériquement encombré ; et  
▪ alcoxyalkyle éventuellement substitué tels que le méthoxyméthyle (MOM), éthoxyéthyle (EOM) et l'isobutoxyméthyle.
- 35          Un mode particulier de l'invention concerne le procédé de coloration dont le chromophore du produit final B-X'-A- issu des précurseurs de formule (I) et (II)

contient un groupement X' qui représente un groupement imine, (poly)méthine, styrule, azométhine, et azoïque ; plus particulièrement styrule.

Les précurseurs de colorations incolores étant par exemple choisis parmi :

5

- le précurseur (I) qui représente  $[H_2N-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-C(G)-H pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-CH=N-A-, avec G représentant un atome d'oxygène ou de soufre ;

10 cette réaction est par exemple décrite dans la littérature : *J Heterocyclic Chem.*, 44(3), 617-626, 2007 ;

- le précurseur (I) qui représente  $[H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-NH<sub>2</sub> pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-N=CH-A-, avec G tel que défini précédemment

15 cette réaction est par exemple décrite dans la littérature : *Huaxue shijie* 46(6), 352-3, 357, 2005 ;

20 - le précurseur (I) qui représente  $[H_3C-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-C(G')- pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-CH=CH-A-, avec G' représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NH ; cette réaction est connue de l'homme du métier comme la réaction de Knoevenagel qui est détaillée ci-dessous ;

25 - le précurseur (I) qui représente  $[H-C(G')-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-CH<sub>3</sub> pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-CH=CH-A-, avec G' tel que défini précédemment ; cette réaction est par exemple décrite dans la littérature : *Chemische Berichte* 113(2), 457-70, 1980 ; *J Heterocyclic Chem.*, 16(8), 1583-7, 1979 ;

30 - le précurseur (I) qui représente  $[G''-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) dérivé nitroso de formule B-NO pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-N=A'-, avec A' représentant un groupement aryle ou hétéroaryle dérivé de A, comprenant une fonction oxo si G'' représente un groupement hydroxy, ou alors un groupement imino si G'' représente un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ;

35 cette réaction est par exemple décrite dans la littérature : *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2641-3, 1946 ; ibid 71, 3260-2, 1949 ; *Heterocycles* 12(3), 323-7, 1979 ;

40 - le précurseur (I) qui représente un dérivé nitroso  $[ON-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-G'' pour conduire au chromophore B-X'-A- qui

représente  $B' = N - A -$ , avec  $B'$  représentant un groupement aryle ou hétéroaryle dérivé de  $B$ , comprenant une fonction oxo si  $G''$  représente un groupement hydroxy, ou alors un groupement imino si  $G''$  représente un groupement  $(C_1 - C_6)(alkyl)amino$  ;

5 cette réaction est par exemple décrite dans la littérature : *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2641-3, 1946 ; ibid 71, 3260-2, 1949 ; *Heterocycles* 12(3), 323-7, 1979.

- le précurseur (I) qui représente  $[G'' - A - L - S]_x - (Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule  $B - N_2^+$  pour conduire au chromophore  $B - X' - A -$  qui représente  $B - N = N - A$  avec  $G''$  représentant une atome d'hydrogène ;  
10 cette réaction est par exemple décrite dans la littérature : *Color Chemistry*, Ed H Zollinger ISBN 3-906390-23-3 pages 172-186.
- le précurseur (I) qui représente  $[N_2^+ - A - L - S]_x - (Y)_y$ , et le précurseur de coloration (II) de formule  $B - G''$  pour conduire au chromophore  $B - X' - A -$  qui représente  $B - N = N - A$ .  $G''$  représente une atome d'hydrogène.  
15 cette réaction est décrite dans la littérature : *Color Chemistry*, Ed H Zollinger ISBN 3-906390-23-3 pages 172-186.
- le précurseur (I) qui représente  $[H - C(G) - A - L - S]_x - (Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule  $B - N(R) - NH_2$  pour conduire au chromophore  $B - X' - A -$  qui représente  $B - N(R) - N = CH - A -$ , avec  $G$  tel que défini précédemment et  $R$  représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(polyhydroxy)(C_1 - C_4)alkyle$  ;  
20 cette réaction est décrite dans la littérature : *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 3522, 1940 ; *Chemische Berichte* 95, 562-70, 1962.

- le précurseur (I) qui représente  $[H_3C - A - L - S]_x - (Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule  $B - N_2^+$  pour conduire au chromophore  $B - X' - A -$  qui représente  $B - N(R) - N = CH - A -$ , avec  $G'$  représentant un atome d'oxygène, de soufre ou  $NH$  et  $R$  tel que défini précédemment ;  
30 cette réaction est décrite dans la littérature : *Jpn Kokai TOKKYO Koho* 2001019866 23/01/2001 ; *Zhurnal Obshchei Khimii* 48(8), 1793-8, 1978 ; *Khimiko-farmatseuticheskii Zhurnal* 12(11), 48-53, 1978.

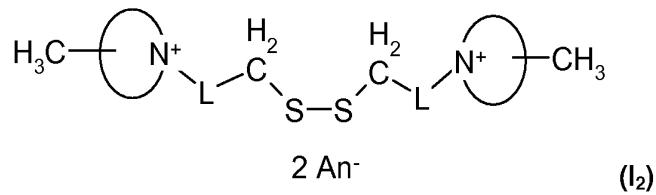
35 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les précurseurs de coloration de formule (I) utile au procédé de coloration selon l'invention comportent :

- soit un groupement  $A$  représentant un groupement aryle tel que phényle, naphthyle, indolyle et pyridyle éventuellement substitué par un groupement  $(C_1 - C_6)alkyle$ ,  $(C_1 - C_6)alcoxy$ ,  $(C_1 - C_6)alkylthio$ ,  $(di)(C_1 - C_6)(alkyl)amino$ ,  $(C_1 - C_6)poly-$

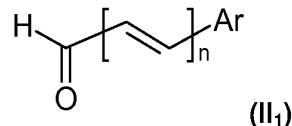
halogénoalkyle, hydroxyle,  $(C_1-C_6)$ polyhydroxyalkyle, polyhydroxy( $C_1-C_6$ )alcoxy, cyano,  $R-G-C(G')-$ ,  $R-C(G')-G-$ ,  $R'S(O)_2-N(R)-$ ,  $RR'N-S(O)_2-$  avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle, et dans ce cas le groupement B du précurseur de formule (II) représente un groupement hétéroaryle cationique tel que imidazolium, pyridinium, quinolinium, indolinium éventuellement substitué par un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle,  $(C_1-C_6)$ alcoxy,  $(C_1-C_6)$ alkylthio, (di) $(C_1-C_6)$ (alkyl)amino,  $(C_1-C_6)$ poly-halogénoalkyle, hydroxyle,  $(C_1-C_6)$ polyhydroxyalkyle, polyhydroxy( $C_1-C_6$ )alcoxy, cyano,  $R-G-C(G')-$ ,  $R-C(G')-G-$ ,  $R'S(O)_2-N(R)-$ ,  $RR'N-S(O)_2-$  avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle ;

- soit un groupement A représentant un groupement hétéroaryle cationique tel que imidazolium, pyridinium, quinolinium, indolinium éventuellement substitué par un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle,  $(C_1-C_6)$ alcoxy,  $(C_1-C_6)$ alkylthio, (di) $(C_1-C_6)$ (alkyl)amino,  $(C_1-C_6)$ poly-halogénoalkyle, hydroxyle,  $(C_1-C_6)$ polyhydroxyalkyle, polyhydroxy( $C_1-C_6$ )alcoxy, cyano,  $R-G-C(G')-$ ,  $R-C(G')-G-$ ,  $R'S(O)_2-N(R)-$ ,  $RR'N-S(O)_2-$  avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle et dans ce cas le groupement B du précurseur de formule (II) représente un groupement aryle tel que phényle, naphtyle, indolyle et pyridyle éventuellement substitué par un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle,  $(C_1-C_6)$ alcoxy,  $(C_1-C_6)$ alkylthio, (di) $(C_1-C_6)$ (alkyl)amino,  $(C_1-C_6)$ poly-halogénoalkyle, hydroxyle,  $(C_1-C_6)$ polyhydroxyalkyle, polyhydroxy( $C_1-C_6$ )alcoxy, cyano,  $R-G-C(G')-$ ,  $R-C(G')-G-$ ,  $R'S(O)_2-N(R)-$ ,  $RR'N-S(O)_2-$  avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_6)$ alkyle.

Un mode de réalisation particulier concerne un procédé de coloration consistant à appliquer sur les fibres kératiniques éventuellement pré-réduite, un précurseur incolore à méthylène activé disulfure de formule (I<sub>2</sub>) tel que défini précédemment ; étant entendu que par méthylène activé est considéré un groupement méthylène suffisamment nucléophile pour réagir avec un groupement électrophile et former ainsi une liaison permettant le transfert d'électron de A à B et vice versa ;



et un précurseur incolore dérivé d'aldéhyde de formule (II<sub>1</sub>) suivante :



Formule (II<sub>1</sub>) dans laquelle :

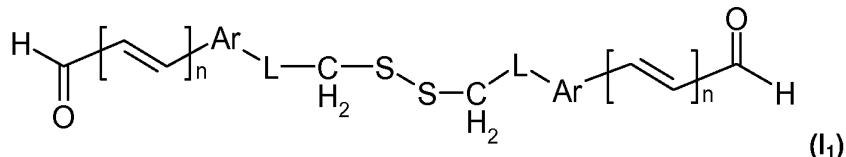
- 5     n représente 0 ou 1 ;

Ar représente un groupement aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué, particulièrement aryle tel que phényle éventuellement substitué par

  - un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - un groupement hydroxyle,
  - un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
  - un groupement (poly)hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un groupement alcoxycarbonyle (R<sub>a</sub>O-C(O)-) dans lequel R<sub>a</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>
  - un groupement alkylcarbonyloxy (R<sub>a</sub>C(O)-O-) dans lequel R<sub>a</sub> représente un radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un groupement amino éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, les deux radicaux alkyle pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons substitué ou non et éventuellement porteur d'un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote, par exemple l'oxygène ;
  - un groupement alkylcarbonylamino (R<sub>a</sub>C(O)-NR'<sub>a</sub>-) dans lequel R<sub>a</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et R'<sub>a</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un groupement (di-)(alkyl)aminocarbonyle ((R<sub>a</sub>)<sub>2</sub>N-C(O)) dans lequel les radicaux R<sub>a</sub> indépendamment les uns des autres, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un groupement uréido ((R<sub>a</sub>)<sub>2</sub>N-CO-NR<sub>b</sub>-) dans lequel les radicaux R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub>, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un atome d'halogène, de préférence le chlore, le fluor ou le brome.

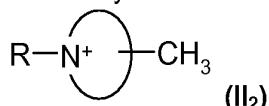
Un autre mode de réalisation particulier de l'invention concerne un procédé consistant à appliquer sur les fibres kératiniques éventuellement pré-réduites, un précurseur incolore à fonction aldéhyde disulfure de formule (I<sub>1</sub>)

5



formule (I<sub>1</sub>) dans laquelle :

- Ar représente un groupement arylène ou hétéroarylène éventuellement substitué tel que phénylène, naphtylène, pyridinylène, pyrazolène et particulièrement phénylène ;
  - 10 ▪ L est tel que défini précédemment ;
- et un précurseur incolore dérivé à méthyle activé de formule (II<sub>2</sub>) suivante :



15

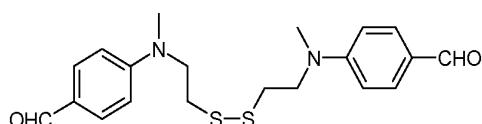
formule (II<sub>2</sub>) dans laquelle :

- R représente un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué;
- 15 ▪ H<sub>3</sub>C—N<sup>+</sup> représente un groupement hétéroaryle cationique comprenant de 5 à 13 chaînons, pouvant comprendre outre l'atome d'azote cationique, de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, et qui porte sur un atome de carbone un groupement méthyle tel que pyridinium, quinolinium, le groupement méthyle étant particulièrement en position 2 ou 4 du pyridinium ou du quinolinium.

20

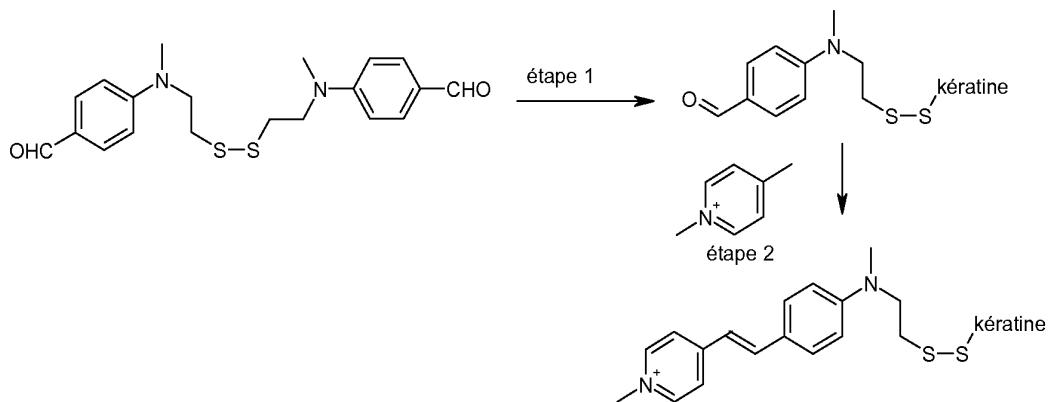
Par exemple, le procédé de coloration peut consister :

- 25 i) dans un premier temps à appliquer une composition cosmétique comprenant un composé disulfure aromatique dialdéhyde appartenant à la formule générale (I) et (I<sub>1</sub>) de structure suivante :



éventuellement d'ajouter un agent de fixation tel qu'un agent d'oxydation, pour améliorer la fixation du précurseur disulfure sur les fibres kératiniques éventuellement pré-réduites ;

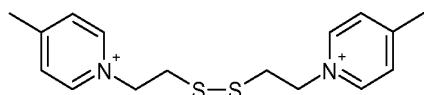
30 puis ii) d'appliquer une composition comprenant un précurseur à méthylène activé appartenant à la formule (II) et (II<sub>2</sub>) tel que le 1,4-diméthyl pyridinium. Ce procédé peut être schématisé comme suit :



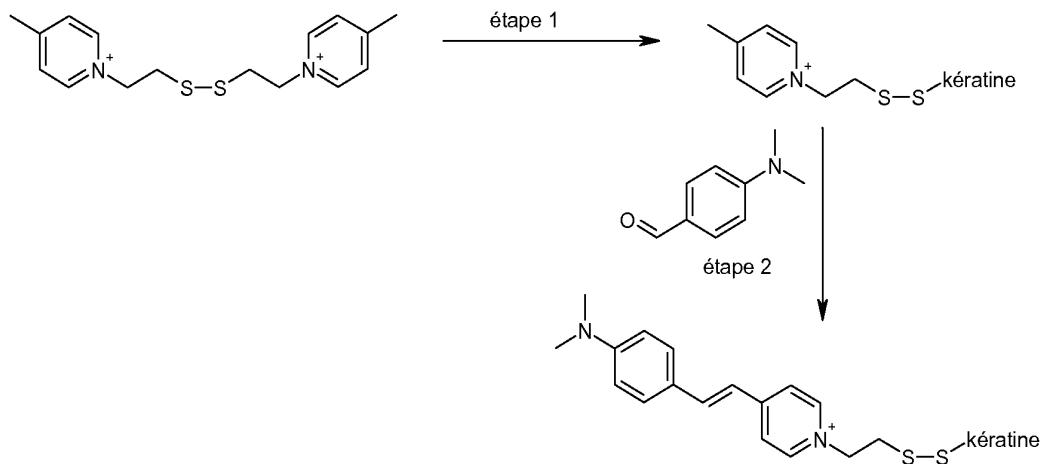
- Lors de la première étape la composition cosmétique comprenant le précurseur incolore appartenant à la formule (I) et (I<sub>1</sub>) est appliquée sur des fibres kératiniques, 5 avantageusement pré-réduites, et lors de l'étape 2 la composition cosmétique comprenant le précurseur incolore appartenant à la formule (II) et (II<sub>2</sub>) est appliquée aux fibres kératiniques.

- Un autre mode de réalisation particulier concerne un procédé de coloration consistant à appliquer sur les fibres kératiniques éventuellement pré-réduite, 10 un précurseur incolore disulfure hétérocycle à méthylène activé de formule (I) avec un précurseur incolore dérivé d'aldéhyde de formule (II).

- Par exemple, le procédé de coloration peut consister :  
i) dans un premier temps à appliquer une composition cosmétique comprenant un composé disulfure bispyridinium à méthylène activé appartenant à la formule générale 15 (I) et (I<sub>2</sub>) de formule suivante :



- éventuellement d'ajouter un agent de fixation tel qu'un agent d'oxydation, pour améliorer la fixation du précurseur disulfure sur les fibres kératiniques éventuellement pré-réduites ;  
20 puis ii) d'appliquer une composition comprenant un précurseur à fonction aldéhyde appartenant à la formule (II) et (II<sub>1</sub>) tel que le 4-(N,N-diméthylamino)benzaldéhyde. Ce procédé peut être schématisé comme suit :



Lors de la première étape la composition cosmétique comprenant le précurseur incolore appartenant à la formule (I) et (I<sub>2</sub>) est appliquée sur des fibres kératiniques, avantageusement pré-réduites, et lors de l'étape 2 la composition cosmétique 5 comprenant le précurseur incolore appartenant à la formule (II) et (II<sub>1</sub>) est appliqué aux fibres kératiniques.

Selon un mode de réalisation particulier dans le procédé de l'invention un agent réducteur peut être appliqué sur les fibres kératiniques en pré-traitement avant 10 l'application du précurseur de coloration de formule (I). Cet agent réducteur peut être choisi parmi les thiols par exemple la cystéine, l'homocystéine, l'acide thiolactique, les sels de ces thiols, les phosphines, le bisulfite, les sulfites, l'acide thioglycolique, ainsi que ses esters, notamment le monothioglycolate de glycérol, et le thioglycérol. Cet agent réducteur peut aussi être choisi parmi les borohydrides et leurs dérivés, comme 15 par exemple les sels du borohydride, du cyanoborohydride, du triacétoxyborohydride, du triméthoxyborohydride : sels de sodium, lithium, potassium, calcium, ammoniums quaternaires (tétraméthylammonium, tétraéthylammonium, tétra n-butylammonium, benzyltriéthylammonium); le catéchol-borane.

20 Ce prétraitement peut être de courte durée, notamment de 1 seconde à 30 minutes, de préférence de 1 minute à 15 minutes avec un agent réducteur tel que cité précédemment.

Selon une variante, l'agent réducteur est ajouté à la composition tinctoriale 25 contenant au moins le précurseur incolore de formule (I) au moment de l'emploi.

Selon une autre variante, l'agent réducteur est appliqué en post-traitement, après l'application de la la composition tinctoriale contenant au moins le précurseur incolore de formule (I). La durée du post traitement avec l'agent réducteur peut être courte, par

exemple de 0,1 seconde à 30 minutes de préférence de 1 minute à 15 minutes, avec un agent réducteur tel que décrit précédemment. Selon un mode de réalisation particulier l'agent réducteur est un agent de type thiol ou borohydure tel que décrit précédemment.

5

Lorsque le précurseur de coloration de formule (I) pour lesquels x et y valent 1 comprend un groupement Y protecteur de la fonction thiol, le procédé de l'invention peut être précédé d'une étape de déprotection visant à restituer *in-situ* la fonction SH.

A titre d'exemple il est possible de déprotéger la fonction S-Y des colorants de 10 l'invention avec Y groupement protecteur en ajustant le pH comme suit :

<b>Y : groupement protecteur</b>	<b>déprotection</b>
alkylcarbonyle,	pH>9
arylcarbonyle,	pH>9
alcooxycarbonyle,	pH>9
aryloxycarbonyle,	pH>9
arylalcooxycarbonyle	pH>9
(di)(alkyl)aminocarbonyle,	pH>9
(alkyl)arylaminocarbonyle	pH>9
aryle éventuellement substitué tel que le phényle,	pH>9
hétéroaryle monocyclique à 5, 6 ou 7 chaînons tel que l'oxazolium ;	pH>9
hétéroaryle bicyclique à 8 à 11 chaînons tels que benzoimidazolium, ou benzoxazolium	pH>9

L'étape de déprotection peut également être réalisée au cours d'une étape de prétraitement des cheveux comme par exemple, le prétraitement réducteur des cheveux.

15 Un mode de réalisation particulier de l'invention concerne un procédé dans lequel le précurseur incolore de formule thiol ou thiol protégé (I) peut être appliqué directement aux cheveux sans réducteurs, exempt de pré ou post-traitement réducteurs.

20 Un traitement avec un agent oxydant peut éventuellement être associé. On pourra utiliser n'importe quel type d'agent oxydant classique dans le domaine. Ainsi, il peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de

métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates, ainsi que les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons tels que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Le temps de pause d'oxydant peut être entre 1 seconde et 10 minutes.

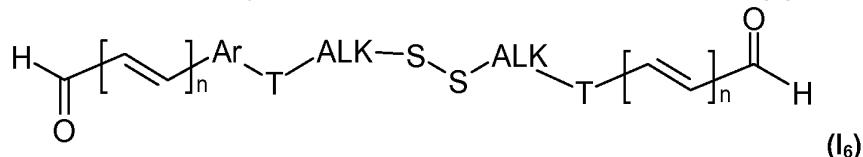
L'application de la composition tinctoriale selon l'invention est généralement effectuée à température ambiante. Elle peut cependant être réalisée à des températures variant de 20 à 180°C.

10      Comme indiqué auparavant, un autre objet de l'invention est le précurseur incolore de coloration disulfures de formule (I<sub>1</sub>), (I<sub>2</sub>), ou un précurseur incolore de coloration thiol, thiol protégé de formules (I<sub>3</sub>), (I<sub>4</sub>) ou (I<sub>5</sub>), à l'exceptions de composés (i) à (xxviii) tels que définis précédemment.

15      Selon une variante préférée de l'invention les précurseurs de formule (I) pour lesquels x=y=1, le radical Y représente un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylcarbonyle particulièrement acétyle, arylcarbonyle éventuellement substitué, isothiourée ou isothiuronium particulièrement le groupement est un groupement C(NH<sub>2</sub>)=NH ou -C(=N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>; et SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

20      Un mode de réalisation particulier de l'invention concerne les précurseurs de formule (I<sub>1</sub>) pour lesquels Ar représente un groupement phénylène.

Plus particulièrement ces précurseurs de coloration sont de formule (I<sub>6</sub>) :



formule (I<sub>6</sub>) dans laquelle ;

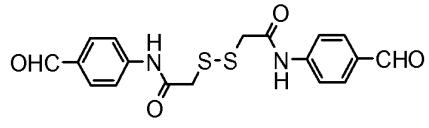
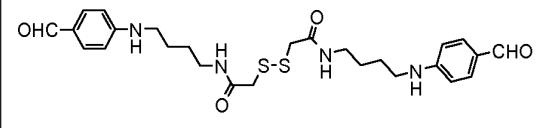
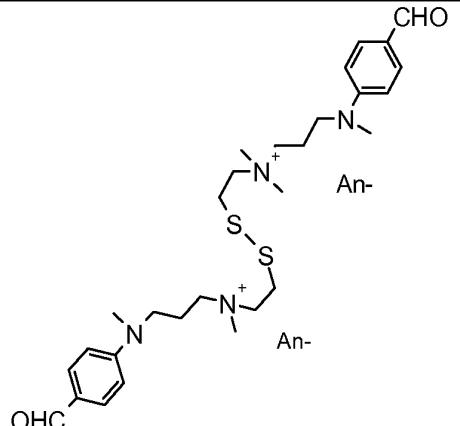
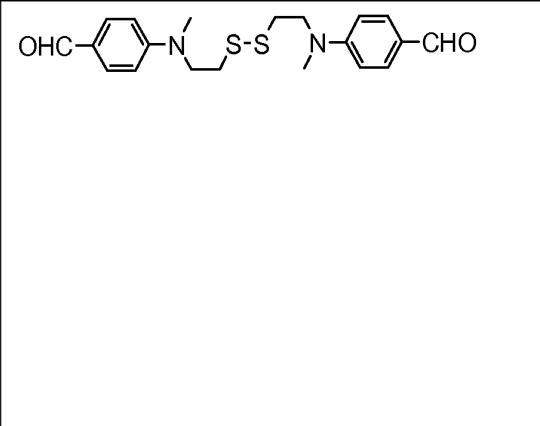
- Ar représente un groupement phénylène tel que : 1,4 ou 1,2 - phénylène ;
- 25      ▪ T représente un groupement amino NR ou amido -NR-C(O)- ou -C(O)-NR- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- ALK représente une chaîne divalente alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupements divalents ou leur combinaisons choisies parmi : -N(R<sub>a</sub>)- ; -N<sup>+</sup>(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)-, An<sup>-</sup>; -CO- et avec R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub>, identiques ou 30      différents, choisis parmi un hydrogène, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, et An<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique ou ii) par un hétérocycle cationique ou hétéroaryle cationique Het<sup>+</sup>, An<sup>-</sup>, avec An<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique et Het<sup>+</sup> représentant un hétérocycle comprenant de 5 à 10 chaînons, saturé ou non, ou un hétéroaryle comprenant de 5 à 10 chaînons tel 35      que imidazolium, pipérazinium, pipéridinium, avec An<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique et

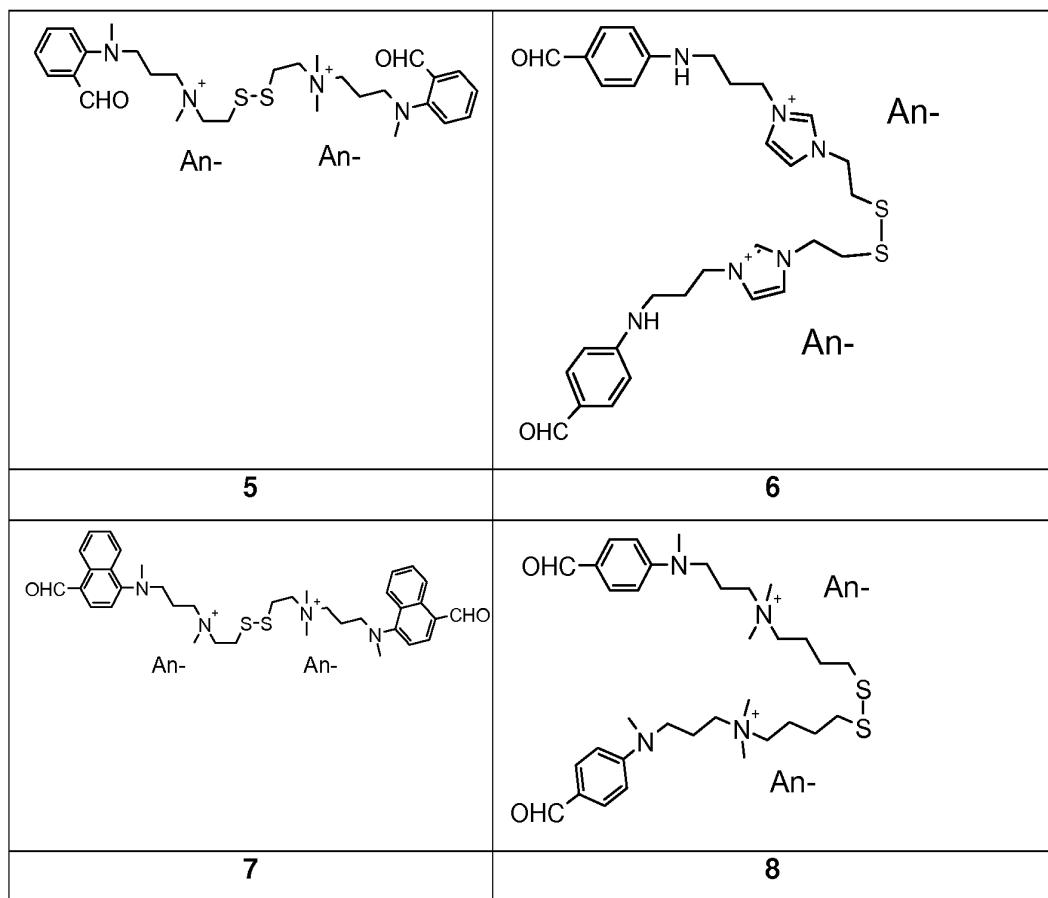
- n vaut 0.

Un mode de réalisation particulier de l'invention concerne également les précurseurs de formule (I<sub>2</sub>) pour lesquels L représente une chaîne alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, particulièrement éthylène ; éventuellement interrompue par un groupement sulfonamide.

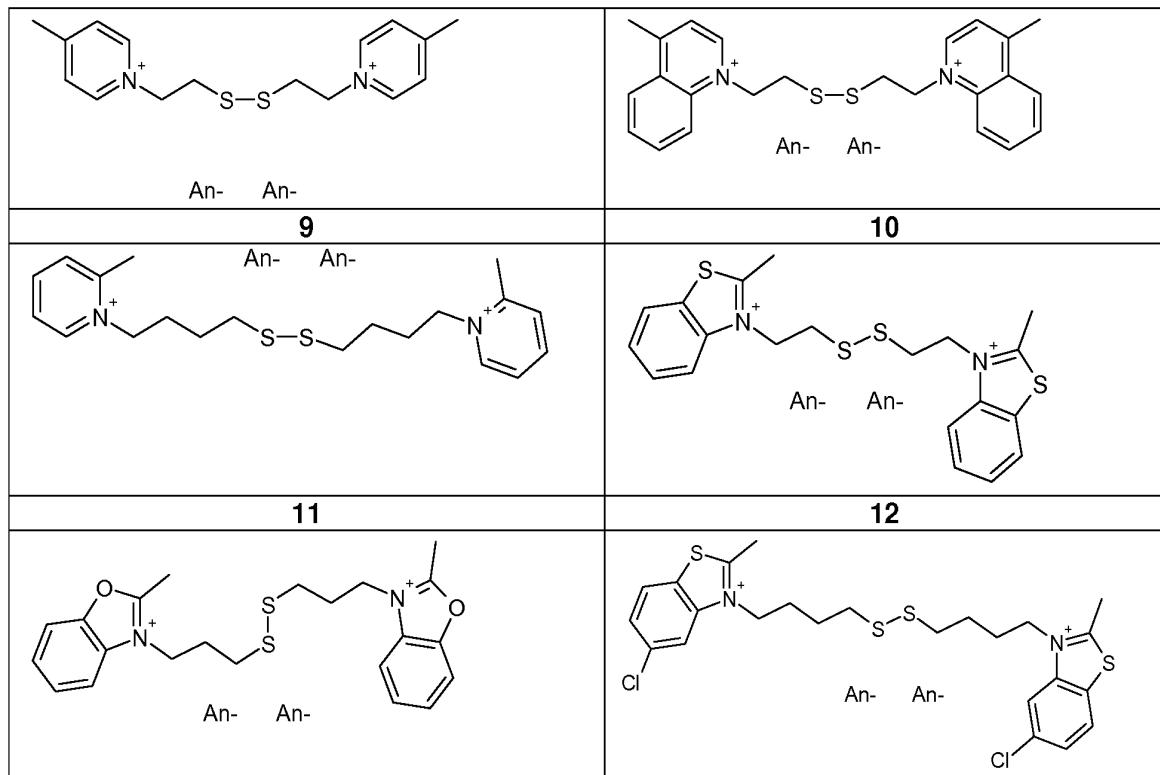
Plus particulièrement les composés de formule (I<sub>2</sub>) contiennent un groupement à méthylène activé H<sub>3</sub>C— N<sup>+</sup> qui représente un groupement hétéroaryle cationique choisi parmi pyridinium, particulièrement 2 ou 4-pyridinium, benzoxazolium, 10 benzimidazolium, benzothiazolium, thiazolium, indolinium, indolyte et quinolinium, particulièrement 2 ou 4-quinolinium ;

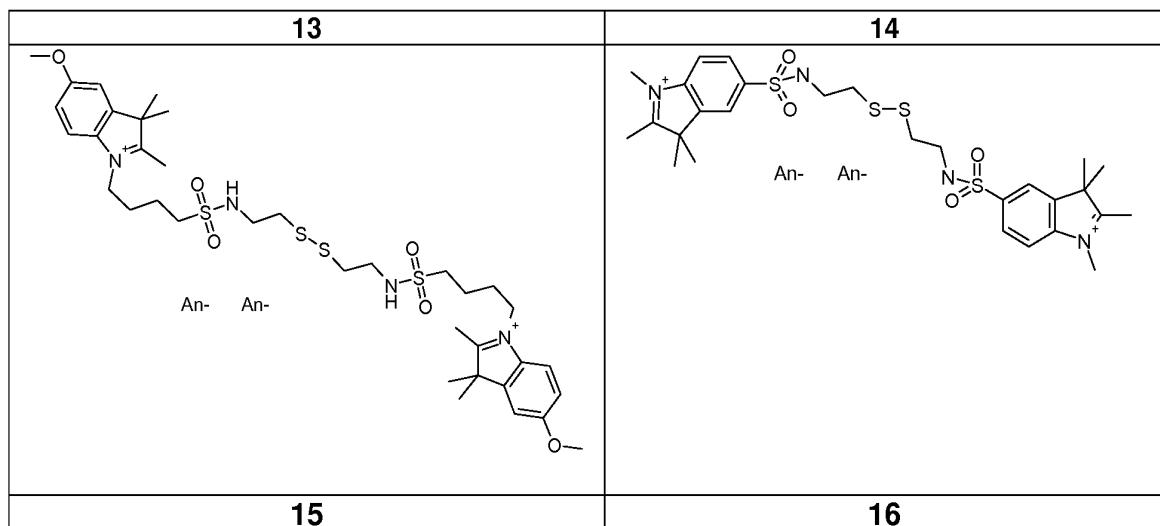
A titre d'exemple on peut citer les précurseurs de formule (I), (I<sub>1</sub>) ou (I<sub>6</sub>) suivants :

	
1	2
	
3	4

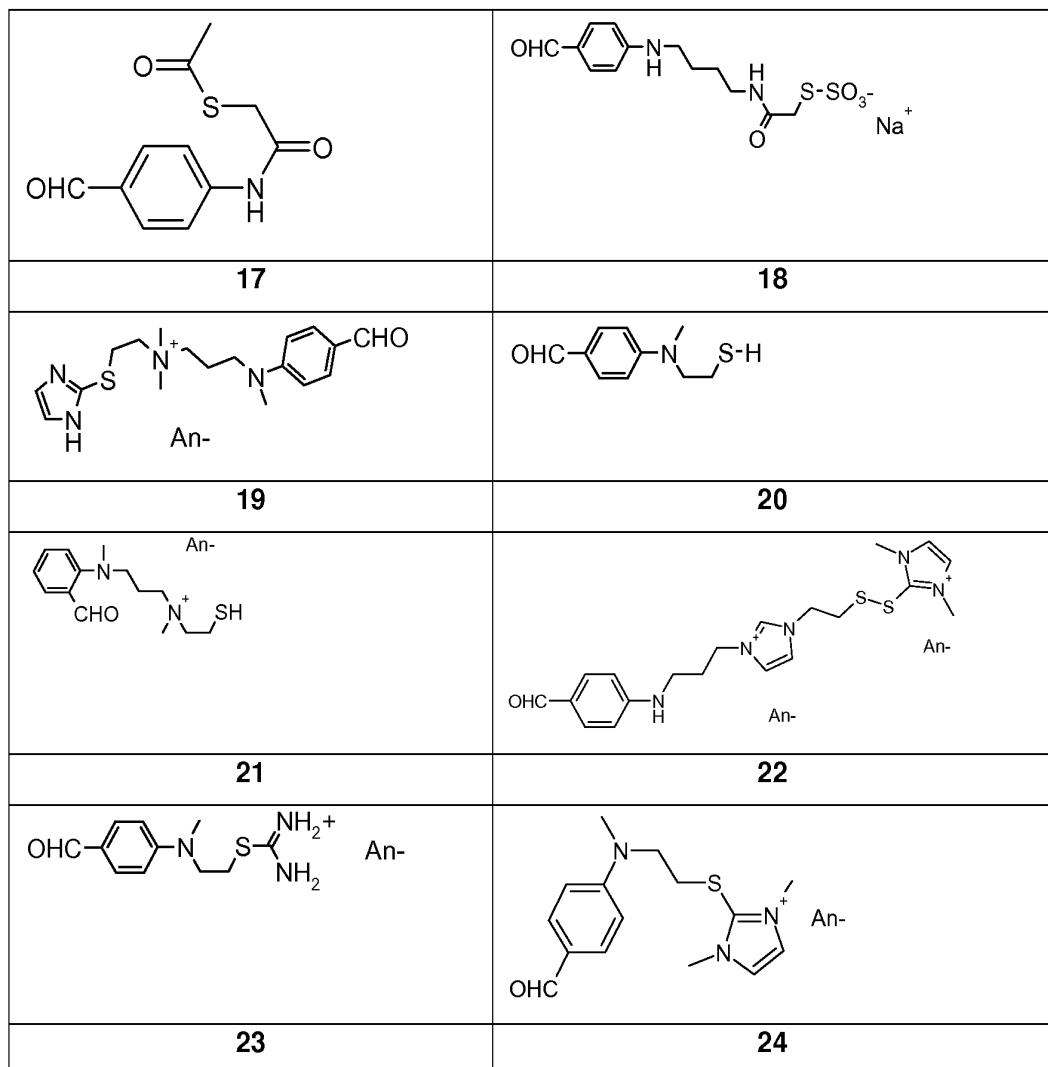


A titre d'exemple on peut citer les précurseurs de formule (I) ou (I<sub>2</sub>) suivants :

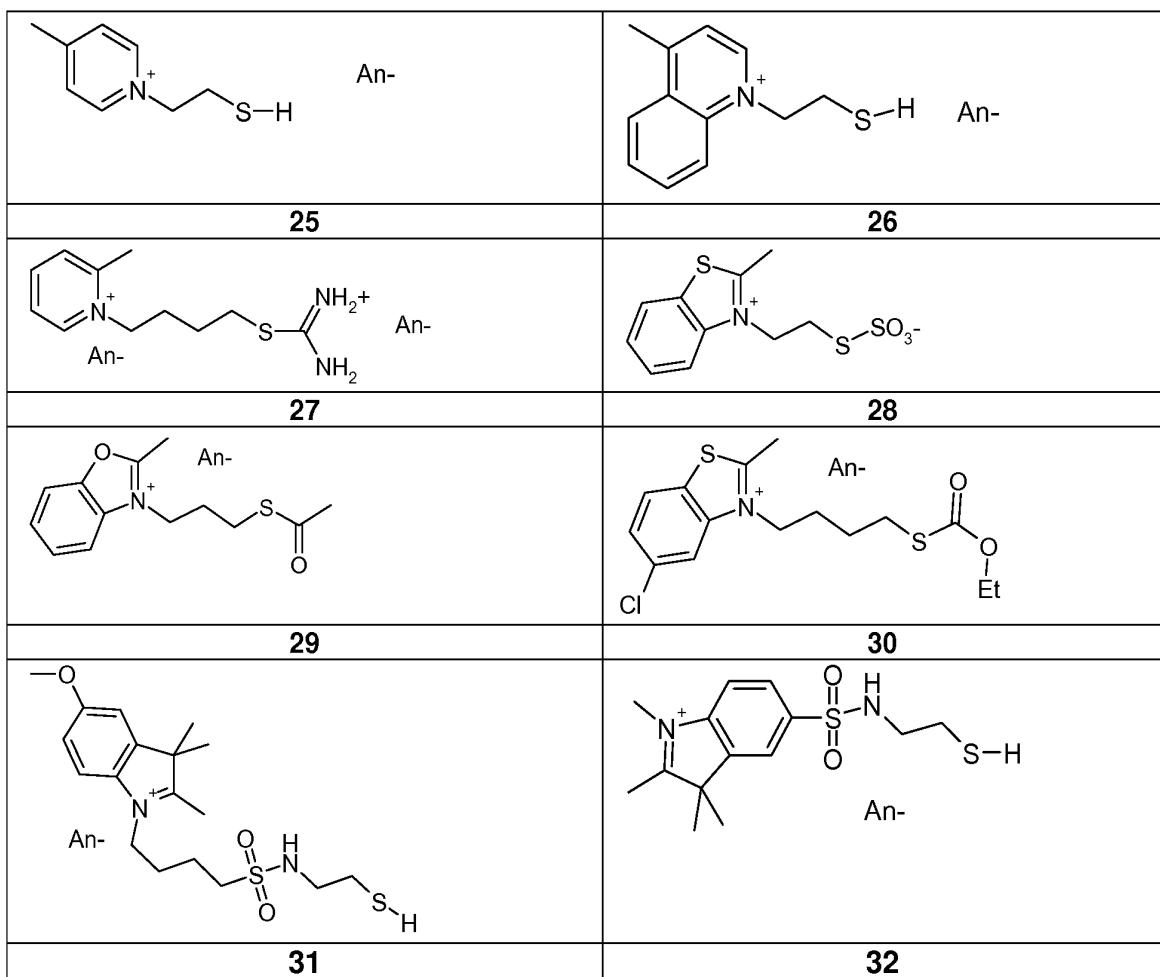




A titre d'exemple on peut citer les précurseurs de formule (I<sub>3</sub>) ou (I<sub>4</sub>) suivants :



5 A titre d'exemple on peut citer les précurseurs de formule (I<sub>5</sub>) suivants :



Avec An- représentant un contre-ion anionique.

- 5 A titre d'exemple on peut citer les précurseurs de formule (II), contenant un groupement électrophile, suivants :

Vanillin (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldehyde), isovanillin (3-hydroxy-4-méthoxybenzaldéhyde), 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 4-hydroxybenzaaldéhyde, 3,5-diméthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, 4-hydroxybenzaldéhyde, 4-diméthylaminobenzaldehyde, 4-méthyl-5-imidazolecarboxaldéhyde, 4-diméthylaminocinnamaldéhyde, 4-hydroxy-2-méthoxybenzaldéhyde, 3,5-diméthyl-4-hydroxybenzaldéhyde, 4-diméthylamino-2-méthoxybenzaldéhyde, 2-hydroxybenzaldéhyde, 4-hydroxy-1-naphthaldéhyde, 4-méthoxy-1-naphthaldéhyde, 4-diméthylamino-1-naphthaldéhyde, 4'-hydroxybiphényl-1-carboxaldéhyde, 2-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde, 2,4-dihydroxybenzaldéhyde, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2,5-dihydroxybenzaldéhyde, 2,3,4-trihydroxybenzaldéhyde, 3,4,5-trihydroxybenzaldéhyde, 2,4,6-trihydroxybenzaldéhyde, 2,4-diméthoxybenzaldéhyde, 2,3-diméthoxybenzaldéhyde, 2,5-diméthoxybenzaldéhyde, 3,5-diméthoxybenzaldehyde,

- 3,4-diméthoxybenzaldéhyde, indole-3-carboxaldéhyde, benzène-1,4-dicarboxaldéhyde, 4-éthoxybenzaldehyde, 2-méthyl-1,4-naphthoquinone, 4-carboxybenzaldéhyde, 4-hydroxy-3-méthoxycinnamaldéhyde, 3,5-diméthoxy-4-hydroxy-cinnamaldéhyde, 3-méthoxy-4-(1-pyrrolidinyl)benzaldéhyde, 4-diméthylamino-3-méthoxy-benzaldéhyde, 1,2,-phthalaldéhyde, pyrrole-2-aldéhyde, thiophène-2-aldéhyde, thiophéne-3-aldéhyde, chromone-3-carboxaldéhyde, 6-méthyl-4-oxo-1(4H)-benzopyran-3-carboxaldéhyde, N-méthylpyrrole-2-aldéhyde, 5-méthylfufural, 6-hydroxychromène-3-carboxyaldéhyde, 6-méthyl-indole-3-carboxaldéhyde, 4-dibutylaminobenzaldéhyde, N-éthylcarbazole-3-aldéhyde, 4-diéthyl-amino-2-hydroxybenzaldéhyde, 3,4-diméthoxy-5-hydroxybenzaldéhyde, 5-[4-(diméthylamino)phényl]-2,4-pentadiénal, 2,3-thiophènecarboxaldéhyde, 2,5-thiophènedicarboxaldéhyde, 2-méthoxy-1-naphthaldéhyde, 3-éthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde.

15 Ces composés réagissant avec les composés de formules (I<sub>2</sub>) ou (I<sub>5</sub>)

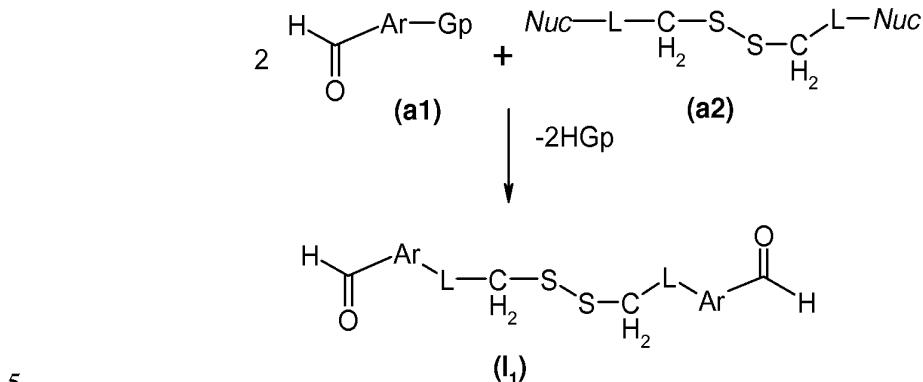
A titre d'exemple on peut citer les précurseurs de formule (II), contenant un groupement nucléophile, suivants :

- 1,4-diméthylquinolinium, 1,2-diméthylquinolinium, 1,4-diméthylpyridinium, 1,2-diméthylpyridinium, 2,4,6-triméthylpyrilium, 2-méthyl-1-éthylquinolinium, 2,3-diméthylisoquinolinium, 1,2,3,3-tétraméthyl-3H-indolium, 2,3-diméthylbenzothiazolium, 3-benzyl-2-benzothiazolium, 2-méthyl-3-propylbenzothiazolium, 2,4-diméthyl-3-éthylthiazolium, 3-(2-carboxyéthyl)-2,5-diméthylbenzothiazolium, 1,2,3-triméthylbenzimidazolium, 5,6-dichloro-1,3-diethyl-2-méthylbenzimidazolium, 3-éthyl-2-méthylbenzothiazolium, 5-chloro-3-éthyl-2-méthylbenzothiazolium, 3-éthyl-2-méthylbenzoxazolium salts, rhodanine ;
- 2-méthyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium hydroxide (inner salt), 4-methyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium hydroxide (inner salt, 4-méthyl-1-(3-sulfopropyl)-quinolinium hydroxide (inner salt), 5-méthoxy-2-methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium hydroxide (inner salt) ;

Ces composés réagissant avec les composés de formules (I<sub>1</sub>), (I<sub>3</sub>), (I<sub>4</sub>) ou (I<sub>6</sub>)

- Les composés de formule (I<sub>1</sub>) peuvent notamment être obtenus à partir des procédés de préparation similaires décrits par exemple dans les documents *Justus Liebigs Annalen der Chemie* (1978), (7), 1123-8; *ibid* (1974), (5), 734-40; *Chemical Communications* (Cambridge) (1996), (10), 1193-1194 ou *Organic Letters* (2000), 2(26), 4141-4144.

Selon un premier mode de réalisation, le procédé de synthèse des composés de formule (I<sub>1</sub>) mis en œuvre dans l'invention consiste à mettre en œuvre l'étape suivante :



5

Avec Gp représentant un groupe partant tel que halogénure comme le bromure ou le chlorure, un mésylate, un tosylate, L et Ar sont tels que définis précédemment et Nuc représentant un groupement de type amine primaire ou secondaire, ou de type alcool.

10

Selon ce procédé, on effectue une étape de substitution nucléophile (SNAr) d'une arylaldéhyde (a1) par un composé (a2) de manière connue de l'homme du métier.

Certains des réactifs de type (a1) sont des réactifs commerciaux. A titre indicatif 15 on peut citer le 4-fluorobénzaldéhyde, isonicotinaldéhyde, l'acide 6-fluoronicotinique.

Certains des réactifs de type (a2) sont des réactifs commerciaux. A titre indicatif on peut citer la cystéamine, la N,N'-diméthylcystéamine et la N,N,N',N'-tétraméthylcystine.

20

Habituellement cette réaction a lieu à une température comprise entre 20°C et 120°C de préférence entre 50 °C et 100 °C en présence d'un solvant approprié parmi lesquels on peut citer l'eau, les alcools notamment aliphatique comprenant jusqu'à 4 atomes de carbone, le diméthylformamide ou le N-méthylpyrrolidinone.

Le produit peut être isolé pour les techniques connues de l'homme du métier 25 (précipitation, évaporation, chromatographie, etc).

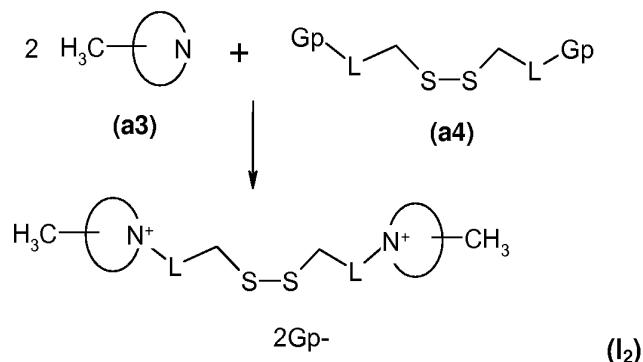
On pourra se référer à l'ouvrage *Advanced Organic Chemistry, « Reactions, Mechanisms and Structures »*, J. March, 4ème Ed, John Wiley & Sons, 1992 pour avoir plus de détails sur les conditions opératoires mises en œuvre pour le procédé mentionnés ci-dessus.

30

Les composés de formule (I<sub>2</sub>) peuvent notamment être obtenus à partir des procédés de préparation similaires à ceux décrits par exemple dans les documents *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: ibid* (2002), 377, 137-140 ; *Journal of the American Chemical Society* (2004), 126(10), 5 3026-3027 ; *Chemistry Letters* (2006), 35(8), 870-871.

Le procédé de synthèse des composés de formule (I<sub>2</sub>) consiste à mettre en œuvre l'étape suivante :

10



Avec Gp représentant un groupement partant tel que l'halogénure comme le bromure ou le chlorure, un mésylate, un tosylate. L, Ar et Nuc sont tels que définis précédemment et Nuc représente un groupement de type amine primaire ou secondaire, ou de type alcool.

Selon ce procédé, on effectue une étape de quaternisation d'une hétérocycle (a3) par un composé disulfure (a4) de manière connue de l'homme du métier.

20 Certains des réactifs de type (a3) sont des réactifs commerciaux. Comme titre indicatif on peut citer le 4-méthylquinoline, 2-méthylquinoline, 4-méthylpyridine, 2-méthylpyridine, 2-méthylquinoline, 3-méthylisoquinoline, 2,3,3-tétraméthyl-3H-indole, 2-méthylbenzothiazole, 2,4-diméthylthiazole, 2,5-diméthylbenzothiazole, 1,2-diméthylbenzimidazole, 5,6-dichloro-1-éthyl-2-methylbenzimidazole, 5-chloro-2-méthylbenzothiazole, 2-méthylbenzoxazole salts, rhodanine ; 5-méthoxy-2-methylbenzothiazole;

25 Le produit peut être isolé pour les techniques connues de l'homme du métier (précipitation, évaporation, chromatographie, etc).

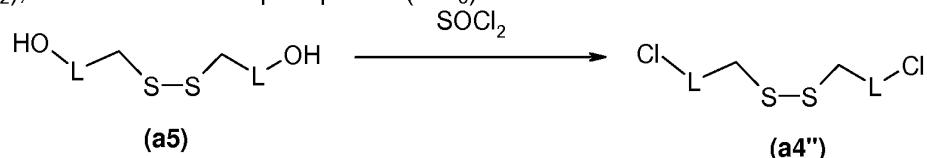
Habituellement cette réaction a lieu à une température comprise entre 20°C et 120°C de préférence entre 50 °C et 100 °C en présence d'un solvant approprié parmi 30 lesquels on peut citer l'eau, les alcools notamment aliphatique comprenant jusqu'à 4 atomes de carbone, le N,N-dimethylformamide ou le N-methylpyrrolidinone.

Les composés disulfures (**a4**) peuvent être synthétisés par les méthodes connues de l'homme du métier. Selon un premier mode de réalisation, le procédé de synthèse des composés disulfures (**a4**) peut consister à mettre en œuvre une étape d'halogénéation d'un composé diol (**a5**) avec des réactifs connus de l'homme de du métier comme suit :



avec L tels que défini précédemment ; Hal représentant un halogénure comme le bromure ou le chlorure

Les réactifs d'halogénéation peuvent être choisis parmi le chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ), et le trichlorure de phosphore ( $\text{PCl}_3$ ) comme suit ci-dessous :

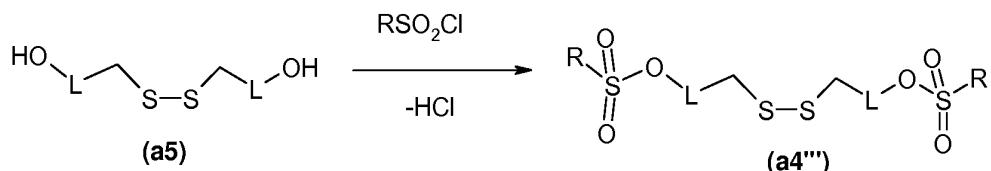


Habituellement cette réaction a lieu à une température comprise entre 20°C et 120°C de préférence entre 50 °C et 100 °C en présence d'un solvant approprié parmi lesquels on peut citer l'eau, les alcools notamment aliphatique comprenant jusqu'à 4 atomes de carbone, le dimethylformamide ou le N-methylpyrrolidinone.

Le produit peut être isolé pour les techniques connues de l'homme du métier (précipitation, évaporation, chromatographie, etc).

Selon une autre variante, le procédé de synthèse des composés disulfures (**a4**) peut consister à mettre en œuvre une étape de mésylation ou tosylation d'un composé diol (**a5**) avec des réactifs connus de l'homme de du métier comme suit :

25

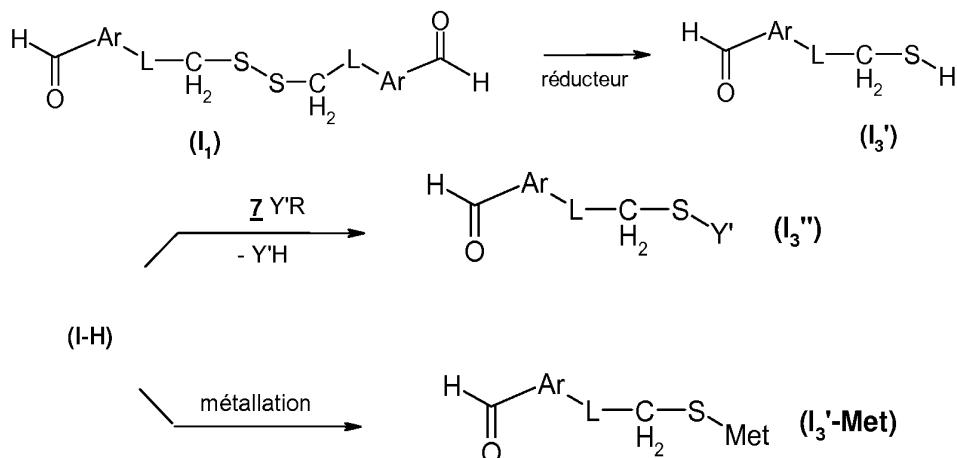


avec R représentant un radical alkyle ou aryle tel que méthyle ou 4-méthylphényle et L est tel que définis précédemment.

30

Les composés thiols protégés de formule (**I<sub>3</sub>**) et (**I<sub>4</sub>**) pour lesquels x et y valent 1, peuvent être synthétisés en deux étapes. La première étape consistant à préparer le colorant thiol non protégé (**I<sub>3</sub>'**) selon les méthodes connues de l'homme de l'art

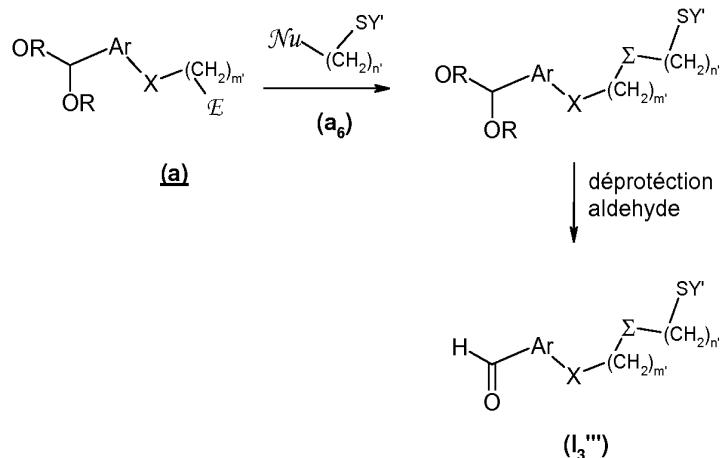
comme par exemple « *Thiols and organic Sulfides* », « *Thiocyanates and Isothiocyanates, organic* », Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Et la deuxième étape consistant à protéger la fonction thiol selon les méthodes classiques connues par l'homme du métier pour conduire aux colorants thiols protégés de formule ( $I_3''$ ). A titre d'exemple pour protéger la fonction thiol –SH du colorant thiol on peut utiliser les méthodes des ouvrages « *Protective Groups in Organic Synthesis* », T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pp.193-217 ; « *Protecting Groups* », P. Kocienski, Thieme, 3<sup>ème</sup> ed., 2005, chap. 5. Nous pouvons illustrer cette méthode par la méthode consistant i) à générer des colorants thiols de formule ( $I_3'$ ) par réduction d'un colorant à deux chromophores, portant une fonction disulfure -S-S- tels que ( $I_1$ ) et ii) à protéger selon les méthodes classiques ladite fonction thiol de ( $I_3'$ ) avec le réactif  $Z Y'R$  pour accéder aux colorants thiols protégés de formule ( $I_3''$ ). Le composé thiol ( $I_3'$ ) peut également être métallé avec un métal alcalin ou alcalino terreux Met\* pour conduire au colorant thiolate de formule ( $(I_3'-Met)$ ).



avec  $Y'$  représentant un groupement protecteur de fonction thiol ; Met représentant un métal alcalin ou un métal alcalino terreux, particulièrement le sodium ou le potassium, étant entendu que lorsque le métal est un métal alkalinotérreux 2 chromophores à fonction thiolate-S<sup>-</sup> peuvent être associés à 1 Métal<sup>2+</sup> ; L est tels que définis précédemment ; et R représente un groupe partant nucléofuge, comme par exemple mésylate, tosylate, triflate ou halogénure.

Selon une autre possibilité, on peut faire réagir un composé thiol protégé (a6) par un groupement protecteur Y' tel que défini précédemment préparé selon une des procédures décrites dans les ouvrages cités précédemment, ledit composé thiol protégé comprenant au moins une fonction nucléophile avec une quantité suffisante, préférentiellement équimolaire, d'un composé (a), dont le fonction aldéhyde est

protégées et qui comprend une fonction électrophile pour former une liaison covalente  $\Sigma$ ; voir ci-dessous la préparation de colorants de formule ( $I_3'''$ ) :



avec  $\mathcal{N}u$  représentant un groupement nucléophile ;  $E$  représentant un 5 groupement électrophile ;  $\Sigma$  la liaison générée après attaque du nucléophile sur l'électrophile ;  $m'$  et  $n'$  représentant un entier compris inclusivement entre 1 et 6 avec  $m'+n'$  compris entre 2 et 10 ; R représentant un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.et ensemble peuvent former un heterocycle à 5 chainons.

A titre d'exemple, les liaisons covalentes ou groupement de liaison  $\Sigma$  pouvant 10 être générées sont répertoriées dans le tableau ci-dessous à partir de condensation d'électrophiles avec des nucléophiles :

<b>Electrophiles <math>E</math></b>	<b>Nucléophiles <math>\mathcal{N}u</math></b>	<b>Liaisons covalentes <math>\Sigma</math></b>
Esters activés*	Amines	Carboxamides
Azotures d'acyles**	Amines	Carboxamides
Haloqénures d'acyles	Amines	Carboxamides
Haloqénures d'acyles	Alcools	Esters
Cyanures d'acyles	Alcools	Esters
Cyanures d'acyles	Amines	Carboxamides
Halogénures d'alkyles	Amines	Alkylamines
Halogénures d'alkyles	Acides carboxyliques	Esters
Halogénures d'alkyles	Thiols	Thioesters
Halogénures d'alkyles	Alcools	Ethers
Acides sulfoniques et leurs sels	Thiols	Thioéthers
Acides sulfoniques et leurs sels	Acides carboxyliques	Esters
Acides sulfoniques et leurs sels	Alcools	Ethers

## sels

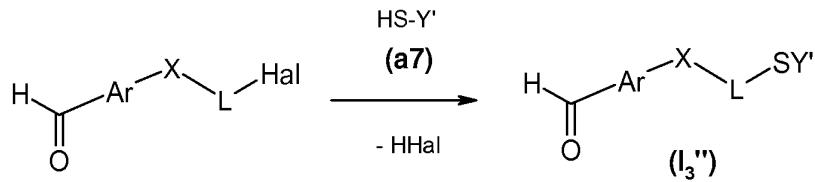
Anhydrides	Alcools	Esters
Anhydrides	Amines	Carboxamides
Halogénures d'aryles	Thiols	Thioéthers
Halogénures d'aryles	Amines	Arylamines
Aziridines	Thiols	Thioéthers
Acides carboxyliques	Amines	Carboxamides
Acides carboxyliques	Alcools	Esters
Carbodiimides	Acides carboxyliques	N-acylurées
Diazoalcanes	Acides carboxyliques	Esters
Epoxides	Thiols	Thioéthers
Haloacétamides	Thiols	Thioéthers
Esters imidiques	Amines	Amidines
Isocyanates	Amines	Urées
Isocyanates	Alcools	Uréthanes
Isothiocyanates	Amines	Thiourées
Maléimides	Thiols	Thioéthers
Esters sulfoniques	Amines	Alkylamines
Esters sulfoniques	Thiols	Thioéthers
Esters sulfoniques	Acides carboxyliques	Esters
Esters sulfoniques	Alcools	Ethers
Halogénures de sulfonyle	Amines	Sulfonamides

\*les esters activées de formule générale –CO-Part avec Part représentant un groupement partant tel que oxysuccinimidyle, oxybenzotriazolyde, aryloxy éventuellement substitué ;

\*\* les azotures d'acyles peuvent se réarranger pour donner les isocyanates.

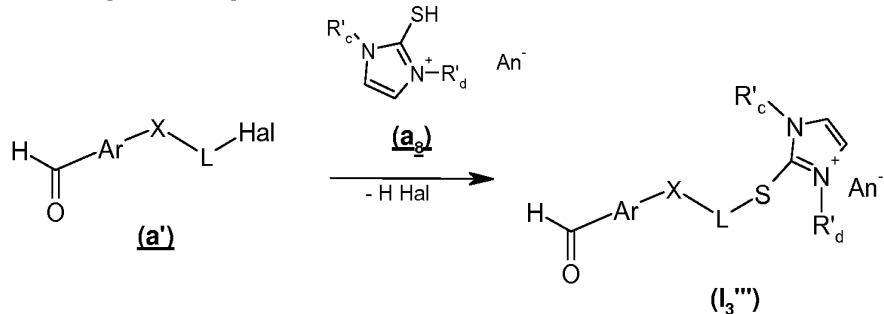
- 5 Une variante à ce procédé est d'utiliser un chromophore possédant une fonction acrylate électrophile (-OCO-C=C-) sur laquelle on effectue une réaction d'addition qui générera une liaison  $\Sigma$ .

- On pourra également utiliser un réactif thiol (**a7**): Y'-SH comprenant un groupement Y' tel que défini précédemment dont la fonction nucléophile SH peut 10 réagir sur l'atome de carbone du radical L en alpha de l'atome d'halogène porté par un composé arylaldéhyde, pour conduire au colorant thiol protégé de formule (**I<sub>3</sub>"**) :

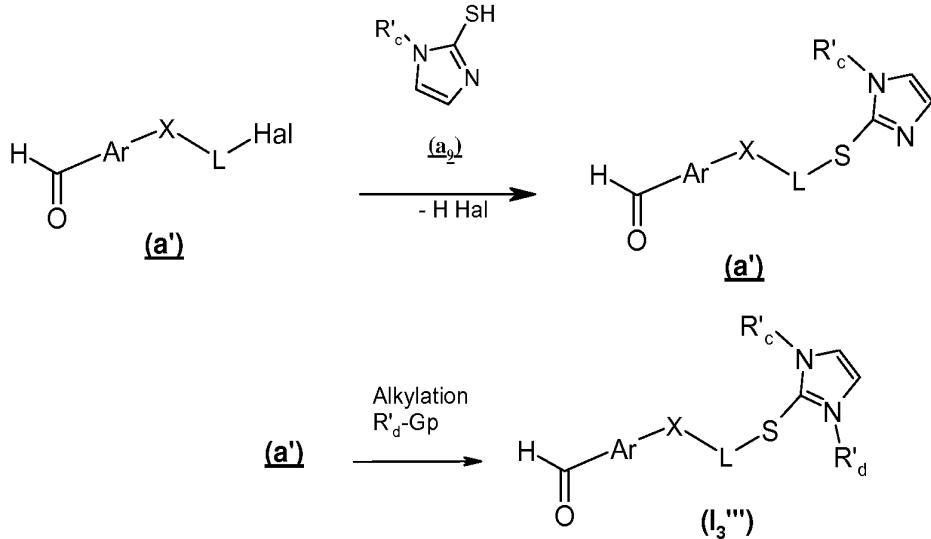


avec Hal représentant un atome d'halogène nucléofuge tel que le brome, l'iode ou le chlore.

- Plus particulièrement on pourra substituer un groupement partant nucléofuge par 5 un groupement thiouré ( $\text{S}=\text{C}(\text{NRR})\text{NRR}$ ) pour générer les isothiouroniums. Par exemple si le groupement thiouré est une thioimidazolinium (**a8**), pour conduire au colorant S-protégé par un groupement imidazolium (**I<sub>3</sub>'''**) :



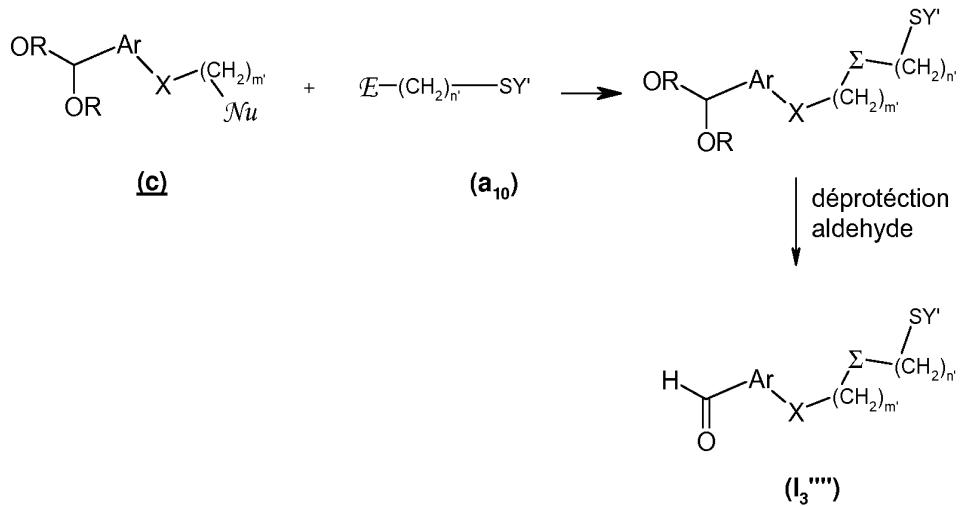
- Une autre variante peut permettre d'accéder au composé (**I<sub>3</sub>'''**) : à partir d'un 10 thioimidazole (**a9**), suivi de l'alkylation de ladite thioimidazole à l'aide de  $\text{R}'_d\text{-Gp}$  avec Gp groupe partant tel que chlorure, bromure, tosylate :



- Une variante est d'utiliser à la place de l'halogénure comprenant le composé 15 (**a'**) un composé comprenant un autre type de nucléofuge tel que le tosylate, mésylate.

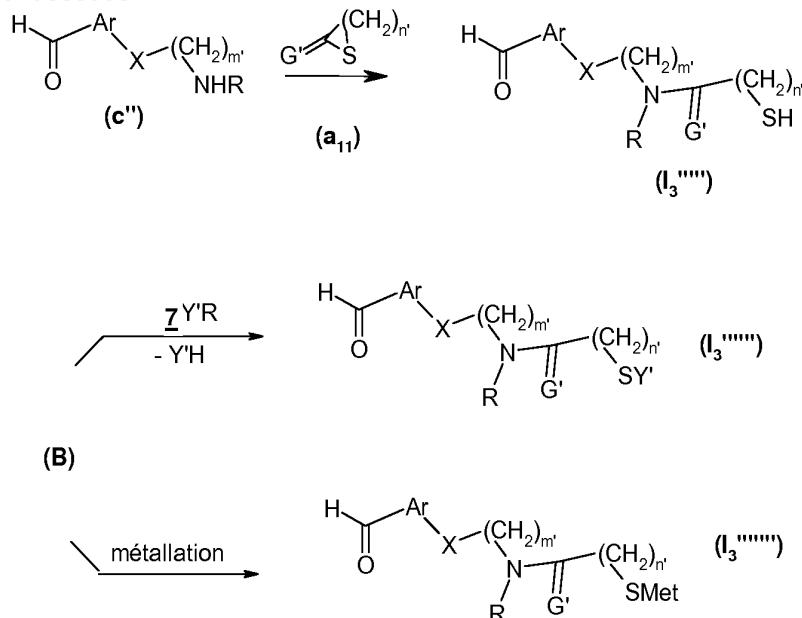
Conformément à une autre possibilité, certains composés thiols protégés (**I<sub>3</sub>'''')** peuvent être obtenus en faisant réagir un composé thiol protégé, avec un composé portant deux fonctions acide carboxylique activées selon les méthodes classiques (par exemple réaction avec un carbodiimide ou avec le chlorure de thionyle). Le

produit résultant (**a<sub>10</sub>**) est ensuite mis à réagir avec un composé (**c**), et porteur d'une fonction nucléophile, par exemple de type amine primaire ou secondaire, ou de type alcool aliphatique. Ensuite l'aldéhyde est régénéré par déprotection utilisant les méthodes connues de l'homme du métier.



5

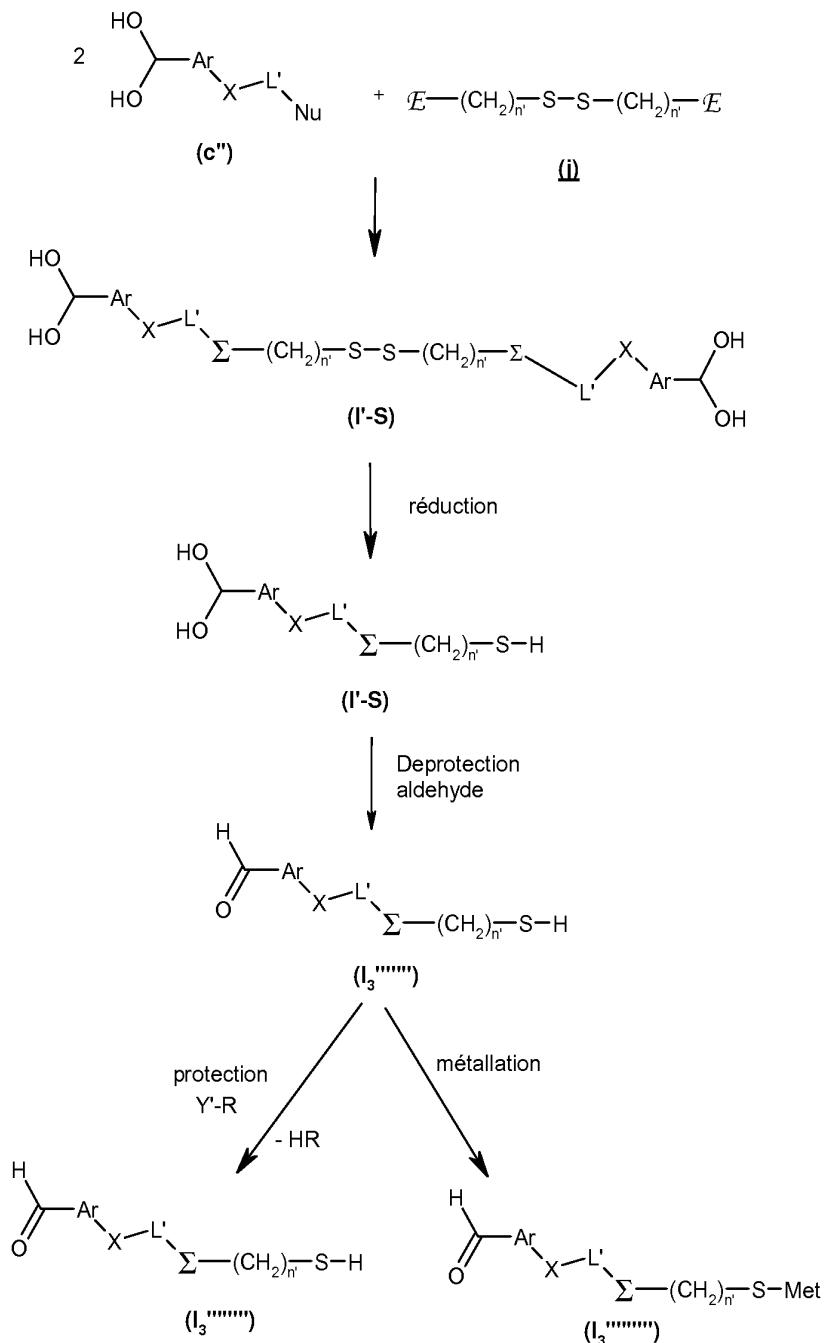
Une autre variante est d'utiliser un dérivé de thiolactone tel que représenté par le schéma ci-dessous:



- 10      Avec  $\text{G}'$  représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement  $\text{NR}'$  avec  $\text{R}'$  représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, et  $\text{R}$  représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ , hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  ou un aryl( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alkyle. Le dérivé thiolactone est préférentiellement choisi avec  $n=3$  et  $\text{G}'$  représente un atome d'oxygène.

- 15      Une variante de synthèse est de réagir deux équivalents du réactif nucléophile (**c''**) avec un réactif diélécrophile disulfure (**j**) il est possible de générer après

condensation le composé disulfure (**I'-S**). Après déprotection des aldéhydes, ce dernier pouvant subir une réduction pour former le composé thiol (**I''-H**) qui peut être protégé pour former le colorant thiol protégé (**I''-Y**) ou être métallé par un métal alcalin pour conduire au composé métallé (**III'''''' Métal**) :

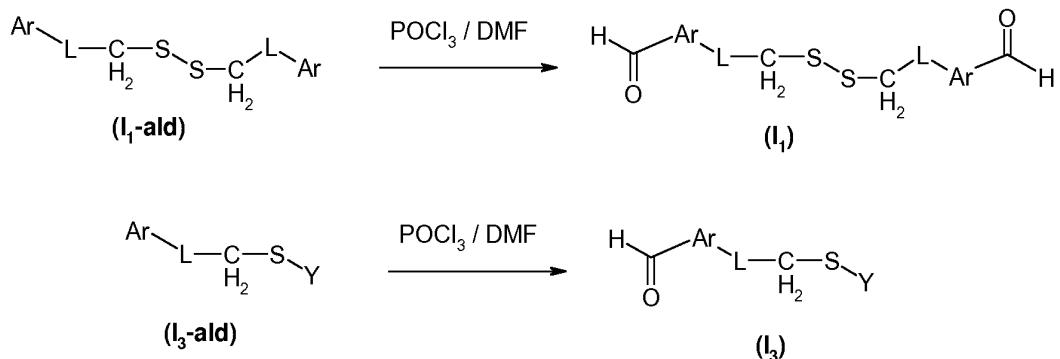


5

Les composés disulfures, thiols protégés de formule **(I<sub>1</sub>)**, **(I<sub>3</sub>)** et **(I<sub>4</sub>)**, peuvent être synthétisés en deux étapes. Les premières étapes consistent à préparer des composé disulfure (**I<sub>1-alid</sub>**) ou thiol protégé (**I<sub>4-alid</sub>**) par des méthodes décrites ci-dessus et 10 selon les méthodes connues de l'homme de l'art comme par exemple « *Thiols and*

*organic Sulfides* », « *Thiocyanates and Isothiocyanates, organic* », Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Et la deuxième étape consistant à une étape de formylation du cycle aryle :

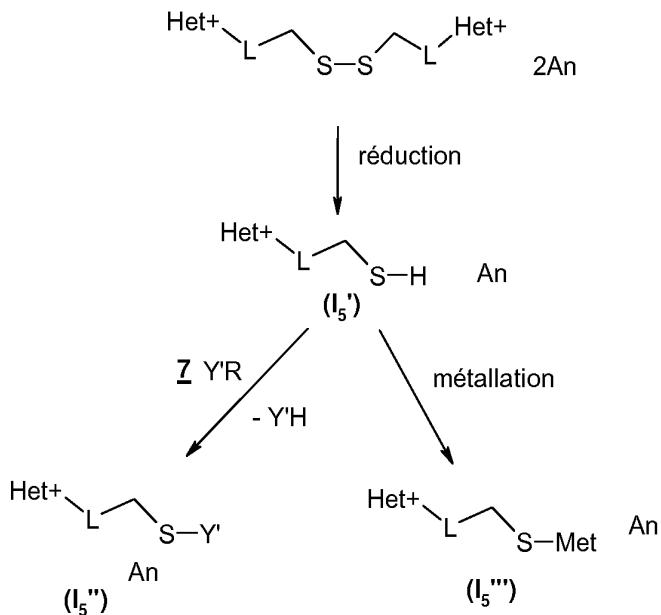
- 5 L'étape de formylation du cycle aryle est connue de l'homme de l'art comme la réaction de Vilsmeier-Haak. Ce procédé évite les étapes de protection puis déprotection du groupement aldéhyde dans les procédés décrivent ci-dessus.



- 10 Les composés de formule (**I<sub>1</sub>-ald**) et (**I<sub>3</sub>-ald**) peuvent être obtenus par les procédures décrites ci-dessus et connus de l'homme du métier.

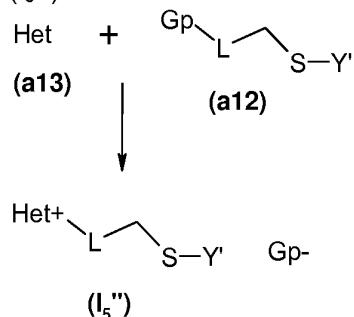
Les composés de formule (**I<sub>5</sub>**) peuvent notamment être obtenus par la réduction du groupement disulfure des composés de type (**I<sub>2</sub>**)

- 15



Ces procédés de synthèse ont été décrits ci-dessus.

Une variante de synthèse est de faire réagir un équivalent d'un composé comportant un groupement thiol protégé et un groupement partant (**a12**) avec un hétérocycle (**a13**) pour faire les composés (**I<sub>5</sub>**'')



5

Selon ce procédé, on effectue une étape de quaternisation d'un hétérocycle (**a13**) par un composé thiol protégé (**a12**) de manière connue de l'homme du métier.

Habituellement cette réaction a lieu à une température comprise entre 20°C et 120°C de préférence entre 50 °C et 100 °C en présence d'un solvant approprié parmi 10 lesquels on peut citer l'eau, les alcools notamment aliphatique comprenant jusqu'à 4 atomes de carbone, le dimethylformamide ou le N-methylpyrrolidinone.

Le produit peut être isolé pour les techniques connues de l'homme du métier (précipitation, évaporation, chromatographie, etc).

15       Certains des réactifs de type (**a13**) sont des réactifs commerciaux. A titre indicatif on peut citer le 4-methylquinoline, 2-methylquinoline, 4-methylpyridine, 2-methylpyridine, 2-methylquinoline, 3-methylisoquinoline, 2,3,3-tetramethyl-3H-indole, 2-methylbenzothiazole, 2,4-dimethylthiazole, 2,5-dimethylbenzothiazole, 1,2-dimethylbenzimidazole, 5,6-dichloro-1-ethyl-2-methylbenzimidazole, 5-chloro-2-methylbenzothiazole, 2-methylbenzoxazole salts, rhodanine ; 5-methoxy-2-methylbenzothiazole.

20       Un autre objet de la présente invention est une composition cosmétique, comprenant au moins un composé disulfure, thiol ou thiol protégé de formule (**I<sub>1</sub>**), (**I<sub>2</sub>**), (**I<sub>3</sub>**), (**I<sub>4</sub>**) ou (**I<sub>5</sub>**) tels que définis précédemment, ledit composé étant différent de des 25 composés (i) à (xxviii) tels que définis précédemment.

Les compositions cosmétiques utiles dans l'invention contiennent en général une quantité de précurseur disulfure, thiol ou thiol protégé de formule (**I<sub>1</sub>**), (**I<sub>2</sub>**), (**I<sub>3</sub>**), (**I<sub>4</sub>**) ou (**I<sub>5</sub>**) comprise entre 0,001 et 50% par rapport au poids total de la composition. De 30 préférence comprise entre 0,01 et 5% par rapport au poids total de la composition.

Le milieu cosmétique approprié pour la teinture, appelé aussi support de teinture, est un milieu cosmétique contenant généralement de l'eau ou un mélange d'eau et d'eau au moins un solvant organique. A titre de solvant organique, on peut par exemple

citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 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, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et  
5 leurs mélanges.

Les solvants lorsqu'ils sont présents sont, de préférence présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 99% en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 95% en poids environ.

10 La composition tinctoriale peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants  
15 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 tels que les silicones aminés,  
20 des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des polymères conducteurs.

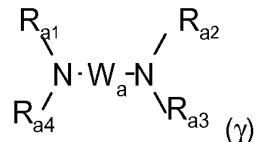
Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids de la composition.

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

Le pH de la composition tinctoriale est généralement compris entre 3 et 14 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen  
30 d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

35 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 ( $\gamma$ ) suivante :



dans laquelle  $W_a$  est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxy ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;  $R_{a1}$ ,  $R_{a2}$ ,  $R_{a3}$  et  $R_{a4}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

10 Les compositions tinctoriales peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux.

15 L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme une composition tinctoriale comprenant au moins un précurseur incolore disulfure/thiol de formule (I) tel que défini précédemment et un deuxième compartiment renferme un précurseur incolore de formule (II) tel que défini précédemment. Eventuellement le dispositif contient en 20 outre un compartiment comprenant un agent réducteur capable de réduire les ponts disulfures fibres kératiniques et/ou capable de réduire les fonctions disulfures du précurseur de coloration (I) portant un groupement disulfure lorsque x = 2 et y=0.

Elle concerne aussi un dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment un précurseur incolore disulfure/thiol de formule (I) tel que défini 25 précédemment ; un deuxième compartiment renferme un précurseur incolore de formule (II) tel que défini précédemment ; un troisième compartiment contient un agent réducteur capable de réduire la liaison disulfure des matières kératiniques et/ou du précurseur de coloration (I) portant un groupement disulfure lorsque x = 2 et y=0 ; et un quatrième compartiment contient un agent oxydant.

30 Alternativement, le dispositif de teinture contient un premier compartiment renfermant une composition tinctoriale qui comprend au moins un précurseur de coloration (I) portant un groupement thiol protégé avec x = 1 et y=1, un deuxième compartiment renfermant un précurseur incolore de formule (II) tel que défini précédemment ; un troisième compartiment renfermant un agent capable de

déprotéger le thiol protégé de formule (I) pour libérer le thiol, et éventuellement un quatrième compartiment comprenant un agent oxydant.

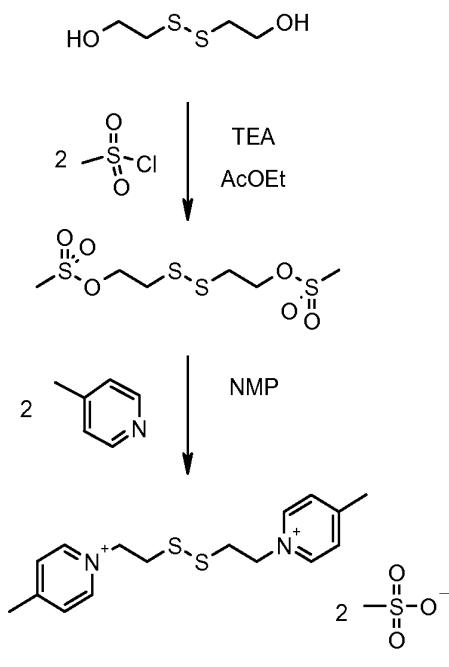
Chacun des dispositifs mentionnés ci-dessus peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, par exemple tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR2 586 913.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Les colorants des exemples ci-après ont été entièrement caractérisés par les méthodes spectroscopiques et spectrométriques classiques.

- 10 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

### EXEMPLE DE SYNTHESE

#### Exemple 1 : Synthèse du diméthanesulfonate de 1,1'-(disulfanediyl)diéthane-2,1-diylbis(4-méthylpyridinium)



[1]

#### Mode opératoire

- 20 Etape 1 : Synthèse du diméthanesulfonate disulfanediylidéthane-2,1-diyl :

10 g de 2,2'-dithiodiéthanol et 14.44 g de triéthylamine (TEA) sont dilués dans 100 mL d'acétate d'éthyle (AcOEt). A 0°C, 16.35 g de chlorure de méthanesulfonyle dilués dans 35 mL d'AcOEt sont ajoutés goutte à goutte au milieu réactionnel sous agitation rapide. 7,22 g de TEA sont introduits, l'agitation est poursuivie à température

ambiante pendant 4 h30. 8,2 g de chlorure de méthanesulfonyle sont ajoutés goutte à goutte à 15°C, puis l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 17 h. Le précipité est filtré et lavé par 3 fois 50 mL d'AcOEt. Les phases organiques sont extraites par 100 mL d'eau glacée, 100 mL d'eau, 3 fois 50 mL d'une solution saturée 5 d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>), par 2 fois 20 mL de solution saturée de chlorure de sodium (NaCl), puis sont séchées sur sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) anhydre. L'AcOEt est évaporé, et 17,49 g d'huile translucide jaune pâle sont recueillis et stockés à -25°C. Les analyses indiquent que le produit est conforme et pur.

10 **Etape 2 : Synthèse du diméthanesulfonate de 1,1'-(disulfanediylidéthane-2,1-diyl)bis(4-méthylpyridinium)**

3,51 g de 4 picoline et 5 g de disulfanediylidéthane-2,1-diyl diméthanesulfonate sont dilués dans 5 mL de N-méthylpyrrolidinone (NMP) puis chauffés à 80°C sous agitation 15 pendant 2 h. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 17 h. Le milieu réactionnel est complété par 50 mL d'acétate d'éthyle, puis filtré, lavé par 3 fois 100 mL d'AcOEt, et séché sous vide sous P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 7,29 g de poudre marron sont recueillis. Les analyses indiquent que le produit est conforme et pur.

20 **EXEMPLES de COLORATION**

**Compositions 1 à 4 comprenant les précurseurs de colorations de formule (I) et (II) vs. le comparatif :**

	1	2	3	4
Agent réductrice Dolce vital DV2® – L'Oréal)	10g			
		0,2g		
<b>INVENTION</b>				
			0,4g	
Iodure de N-méthyl-4-picolinium <b>COMPARATIF</b>				
				1,0g

4-( <i>N,N</i> -diméthylamino) benzaldéhyde				
Ethanol				30g
Pyrrolidine				10g
Eau déminéralisée q.s.p.	100g	100g	100g	100g

Exemple 1 - Coloration de l'invention :

- La composition 1 a été appliquée sur une mèche de cheveux blancs à 90% blancs naturels (BN) et blanc permanenté (BP) à température ambiante (environ 20°C). Le temps de pose après l'application est de 15 minutes. La mèche est rincée avec de l'eau. Sur cette mèche il est ensuite appliqué la composition 2 comprenant le précurseur incolore disulfure selon l'invention, avec un temps de pause après application de 30 minutes. La mèche est ensuite rincée avec de l'eau puis il est appliqué sur cette mèche une composition 4 comprenant l'autre précurseur incolore selon l'invention. Le temps de pause après application est de 30minutes. La mèche est rincé avec de l'eau puis séchée à l'air.

Nous avons constaté que les jus de coloration et rinçage ne sont pas colorés.

15 Exemple 2 - Coloration avec le comparatif:

- La composition 1 a été appliquée sur une mèche de cheveux blancs à température ambiante (environ 20°C). Le temps de pose après l'application est de 15 minutes. La mèche est rincée avec de l'eau. Sur cette mèche il est ensuite appliqué la composition 3 comprenant le précurseur non disulfure du comparatif, avec un temps de pause après application de 30minutes. La mèche est ensuite rincée avec de l'eau puis il est appliqué sur cette mèche une composition 4 comprenant l'autre précurseur incolore selon l'invention. Le temps de pause après application est de 30minutes. La mèche est rincé avec de l'eau puis séchée à l'air.

- 25 Il est constaté que les jus de coloration et rinçage sont colorés.

*Shampooings*

- 30 Les mèches ainsi colorées sont soumises à un test de résistance aux lavages qui consiste à effectuer 5 shampooings (avec un shampooing standard) et à évaluer la couleur après ces 5 shampooings.

- Il est constaté que, pour exemple 1, les jus de rinçage ne sont pas colorés. En revanche, pour le comparatif, les jus sont toujours colorés après le cinquième shampooing.

- A l'issue de la coloration, la couleur des mèches est mesurée au spectrocolorimètre Minolta CM2600d (composantes spéculaires incluses, angle 10°, illuminant D65) dans le système CIEL\*a\*b\*. Dans ce système, L\* représente l'intensité de la couleur, a\* indique l'axe de couleur vert / rouge et b\* l'axe de couleur bleu / jaune.
- 5

$\Delta E$  représente la variation de couleur entre une mèche de cheveux « pré-shampooing » et une mèche de cheveux colorée « post-shampooing » et est déterminé à partir de la formule suivante :

$$10 \quad \Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

dans laquelle L\*, a\* et b\* représentent les valeurs mesurées sur la mèche « pré-shampooing » et  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  et  $b_0^*$  représentent les valeurs mesurées sur la mèche « post-shampooing ».

- 15 Les résultats colorimétriques obtenus sont donnés dans le tableau ci-après.

Invention	L*	a*	b*	$\Delta E$
Exemple 1 : « pré-shampooing »	51.7	55.5	63.3	
Exemple 1 : « post-shampooing »	50.0	58.0	63.9	3.1
<b>Comparatif</b>				
Exemple 2 : « pré-shampooing »	55.0	59.9	70.5	
Exemple 2 : « post-shampooing »	65.1	43.5	71.3	19.3

- 20 Ces résultats montrent que la coloration de l'invention (exemple 1) permet d'obtenir une teinture améliorée en termes de tenue aux shampoings par rapport à la composition du comparatif (exemple 2).

## REVENDICATIONS

1. Procédé de coloration de fibres kératiniques, consistant à appliquer sur lesdites fibres éventuellement prétraitées par un agent réducteur,
- 5    i) une composition cosmétiquement acceptable comprenant au moins un précurseur de coloration incolore thiol/disulfure de formule (I) :
- formule (I) :  $[Z-A-L-S]_x(Y)_y$
- ii) et une composition cosmétiquement acceptable comprenant au moins un précurseur de coloration incolore de formule (II) :
- formule (II) :  $B-X$
- 10    dont la partie B du précurseur de formule (II) réagit chimiquement avec la partie A du précurseur de formule (I) pour former un chromophore  $B-X'-A-$  coloré ou coloré et fluorescent ;
- 15    formules (I) et (II) dans lesquelles :
- $x$  représente 0 ou 1 ;
  - $y$  représente 1 ou 2 ;
  - $L$  représente une chaîne hydrocarbonée bivalente en  $C_1-C_{20}$ , éventuellement substituée, éventuellement interrompue et/ou éventuellement terminée à l'une ou l'autre de ses extrémités i) par un ou plusieurs groupements divalents ou leur combinaisons choisis parmi :  $-N(R_a)_2$  ;  $-N^+(R_a)(R_b)-$ ,  $An^-$  ;  $-O-$  ;  $-S-$  ;  $-CO-$  et  $-SO_2-$  avec  $R_a$  et  $R_b$ , identiques ou différents, choisis parmi un hydrogène, un radical  $(C_1-C_6)$ alkyle, hydroxy( $C_1-C_6$ )alkyle, (di)( $C_1-C_6$ )(alkyl)amino( $C_1-C_6$ )alkyle et  $An^-$  représentant un contre-ion anionique ou ii) par un hétérocycle cationique ou hétéroaryle cationique  $Het^+$ ,  $An^-$ , avec  $An^-$  tel que défini précédemment et  $Het^+$  représentant un hétérocycle comprenant de 5 à 10 chaînons, saturé ou non, ou un hétéroaryle comprenant de 5 à 10 chaînons ;
  - $A$  et  $B$ , identiques ou différents, représentent un chromophore incolore ;
  - $X$  et  $Z$  représentent une fonction chimique susceptible de réagir entre elles pour former un groupement  $X'$  ;
  - $X'$  représentant une chaîne permettant le transfert électronique entre le chromophore  $A$  et le chromophore  $B$  ;
  - $Y$  représente : i) un atome d'hydrogène ; ii) un métal alcalin ; iii) un métal alcalino-terreux ; iv) un groupement ammonium :  $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ ,  $An^{''-}$  ou un groupement phosphonium :  $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ ,  $An^{''-}$  avec  $R^\alpha$ ,  $R^\beta$ ,  $R^\gamma$  et  $R^\delta$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_4)$ alkyle, et  $An^{''-}$  un contre-ion anionique ; ou v) un groupement protecteur de fonction thiol ;

étant entendu que lorsque  $x$  vaut 2 alors  $y$  vaut zéro, et lorsque  $x$  vaut 1 alors  $y$  vaut 1.

2. Procédé de coloration selon la revendication précédente dans lequel les radicaux **X** et **Z** des précurseurs de coloration (I) et (II) représentent une fonction chimique susceptible de réagir entre elles pour former un groupement X' choisi parmi un groupement imine, (poly)méthine, styryle, azométhine et azoïque.
- 5
3. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel les précurseurs (I) et (II) sont choisis parmi :
- le précurseur (I) qui représente  $[H_2N-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-C(G)-H pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-CH=N-A-, avec G représentant un atome d'oxygène ou de soufre ;
  - le précurseur (I) qui représente  $[H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-NH<sub>2</sub> pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-N=CH-A-, avec G tel que défini précédemment ;
  - 10 - le précurseur (I) qui représente  $[H_3C-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-C(G')- pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-CH=CH-A-, avec G' représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NH ;
  - le précurseur (I) qui représente  $[H-C(G')-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-CH<sub>3</sub> pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-CH=CH-A-, avec G' tel que défini précédemment ;
  - 15 - le précurseur (I) qui représente  $[G''-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) dérivé nitroso de formule B-NO pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-N=A'-, avec A' représentant un groupement aryle ou hétéroaryle dérivé de A, comprenant une fonction oxo si G'' représente un groupement hydroxy, ou alors un groupement imino si G'' représente un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ;
  - 20 le précurseur (I) qui représente un dérivé nitroso  $[ON-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-G'' pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B'=N-A-, avec B' représentant un groupement aryle ou hétéroaryle dérivé de B, comprenant une fonction oxo si G'' représente un groupement hydroxy, ou alors un groupement imino si G'' représente un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ;
  - 25 - le précurseur (I) qui représente  $[G''-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule B-N<sub>2</sub><sup>+</sup> pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-N=N-A avec G'' représentant une atome d'hydrogène ;
  - le précurseur (I) qui représente  $[N_2^+-A-L-S]_x-(Y)_y$ , et le précurseur de coloration (II) de formule B-G'' pour conduire au chromophore B-X'-A- qui représente B-N=N-A. G'' représente une atome d'hydrogène ;
- 30
- 35

- le précurseur (I) qui représente  $[H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule  $B-N(R)-NH_2$  pour conduire au chromophore  $B-X'-A-$  qui représente  $B-N(R)-N=CH-A-$ , avec G tel que défini précédemment et R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (polyhydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;
- le précurseur (I) qui représente  $[H_3C-A-L-S]_x-(Y)_y$ ; et le précurseur de coloration (II) de formule  $B-N_2^+$  pour conduire au chromophore  $B-X'-A-$  qui représente  $B-N(R)-N=CH-A-$ , avec G' représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NH et R tel que défini précédemment.

10

**4.** Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le précurseurs (I) contient :

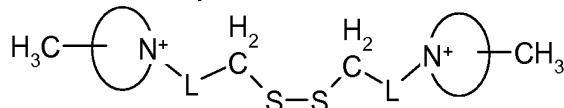
- soit un groupement A représentant un groupement aryle éventuellement substitué par un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)poly-halogénoalkyle, hydroxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)polyhydroxyalkyle, polyhydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, cyano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)<sub>2</sub>-N(R)-, RR'N-S(O)<sub>2</sub>- avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, et dans ce cas le groupement B du précurseur de formule (II) représente un groupement hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)poly-halogénoalkyle, hydroxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)polyhydroxyalkyle, polyhydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, cyano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)<sub>2</sub>-N(R)-, RR'N-S(O)<sub>2</sub>- avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- soit un groupement A représentant un groupement hétéroaryle cationique éventuellement substitué par un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)poly-halogénoalkyle, hydroxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)polyhydroxyalkyle, polyhydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, cyano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)<sub>2</sub>-N(R)-, RR'N-S(O)<sub>2</sub>- avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle et dans ce cas le groupement B du précurseur de formule (II) représente un groupement aryle éventuellement substitué par un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)poly-halogénoalkyle, hydroxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)polyhydroxyalkyle, polyhydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, cyano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)<sub>2</sub>-N(R)-, RR'N-S(O)<sub>2</sub>- avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents,

35

identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1$ - $C_6$ )alkyle.

5. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes  
5 consistant à appliquer sur les fibres kératiniques,

i) un précurseur incolore à méthylène activé disulfure de formule (I<sub>2</sub>) ;

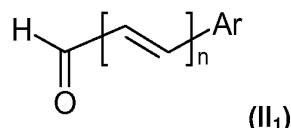


2 An<sup>-</sup> (I<sub>2</sub>)

formule (I<sub>2</sub>) dans laquelle :

- 10
- $H_3C-\bigcirc N^+$  représente un groupement hétéroaryle cationique comprenant de 5 à 13 chaînons, pouvant comprendre outre l'atome d'azote cationique, de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, et qui porte sur un atome de carbone un groupement méthyle ;
  - L est tel que défini dans la revendication 1 ;
- 15

ii) et un précurseur incolore dérivé d'aldéhyde de formule (II<sub>1</sub>) suivante :



(II<sub>1</sub>)

formule (II<sub>1</sub>) dans laquelle :

- 20
- n représente 0 ou 1 ;
  - Ar représente un groupement aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisi parmi :
    - un groupement alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ;
    - un groupement hydroxyle,
    - un groupement alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ ,
    - un groupement (poly)hydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$  ;
    - un groupement alcoxycarbonyle ( $R_aO-C(O)-$ ) dans lequel  $R_a$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;
    - un groupement alkylcarbonyloxy ( $R_aC(O)-O-$ ) dans lequel  $R_a$  représente un radical alkyle est en  $C_1$ - $C_4$  ;
- 25
- un groupement amino éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1$ - $C_4$ , identiques ou différents, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, les deux radicaux alkyle pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons substitué ou non et
- 30

éventuellement porteur d'un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;

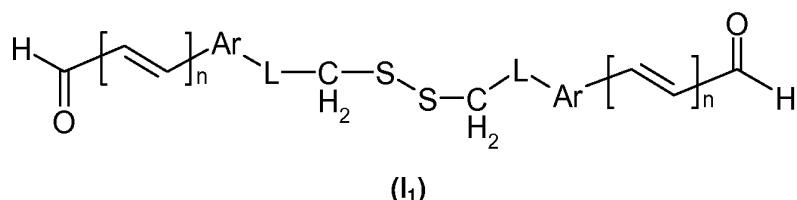
- un groupement alkylcarbonylamino ( $R_aC(O)-NR'_a-$ ) dans lequel  $R_a$  représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et  $R'_a$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- un groupement (di-)(alkyl)aminocarbonyle ( $(R_a)_2N-C(O)$ ) dans lequel les radicaux  $R_a$  indépendamment les uns des autres, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- un groupement uréido ( $(R_a)_2N-CO-NR_b-$ ) dans lequel les radicaux  $R_a$  et  $R_b$ , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; et
- un atome d'halogène.

6. Procédé de coloration selon la revendication précédente dans lequel le précurseur de formule (I<sub>2</sub>) contient un radical L représentant une chaîne alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

7. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 1 à 3 consistant à appliquer sur les fibres kératiniques :

20

i) un précurseur incolore à fonction aldéhyde disulfure de formule (I<sub>1</sub>)



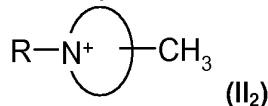
25

formule (I<sub>1</sub>) dans laquelle :

- Ar représente un groupement arylène ou hétéroarylène éventuellement substitué ;
- L est tel que défini dans la revendication 1 ;

30

ii) et un précurseur incolore dérivé à méthyle activé de formule (II<sub>2</sub>) suivante :



formule (II<sub>2</sub>) dans laquelle :

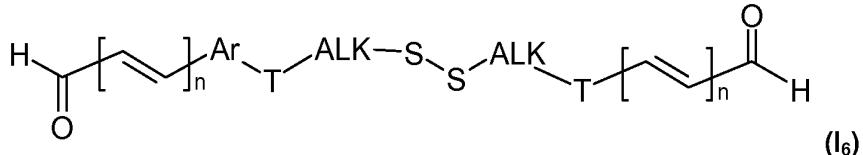
35

- R représente un atome d'hydrogène, ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;

- représente un groupement hétéroaryle cationique comprenant de 5 à 13 chaînons, pouvant comprendre outre l'atome d'azote cationique, de

1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, et qui porte sur un atome de carbone un groupement méthyle.

8. Procédé de coloration selon la revendication précédente dans lequel le précurseur incolore à fonction aldéhyde est de formule (I<sub>6</sub>) :



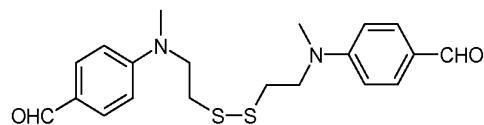
formule (I<sub>6</sub>) dans laquelle :

- Ar représente un groupement phénylène ;
- T représente un groupement amino NR ou amido -NR-C(O)- ou -C(O)-NR- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- ALK représente une chaîne divalente alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupements divalents ou leur combinaisons choisis parmi : -N(R<sub>a</sub>)- ; -N<sup>+</sup>(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)-, An<sup>-</sup>; -CO- et avec R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub>, identiques ou différents, choisis parmi un hydrogène, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, et An<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique ou ii) par un hétérocycle cationique ou hétéroaryle cationique Hét<sup>+</sup>, An<sup>-</sup>, avec An<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique et Het<sup>+</sup> représentant un hétérocycle comprenant de 5 à 10 chaînons, saturé ou non, ou un hétéroaryle comprenant de 5 à 10 chaînons et
- n vaut 0.

20

9. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 1, 7 ou 8 consistant :

i) dans un premier temps à appliquer une composition cosmétique comprenant un composé disulfure aromatique dialdéhyde appartenant à la formule générale (I), (I1) et (I6) de structure suivante :



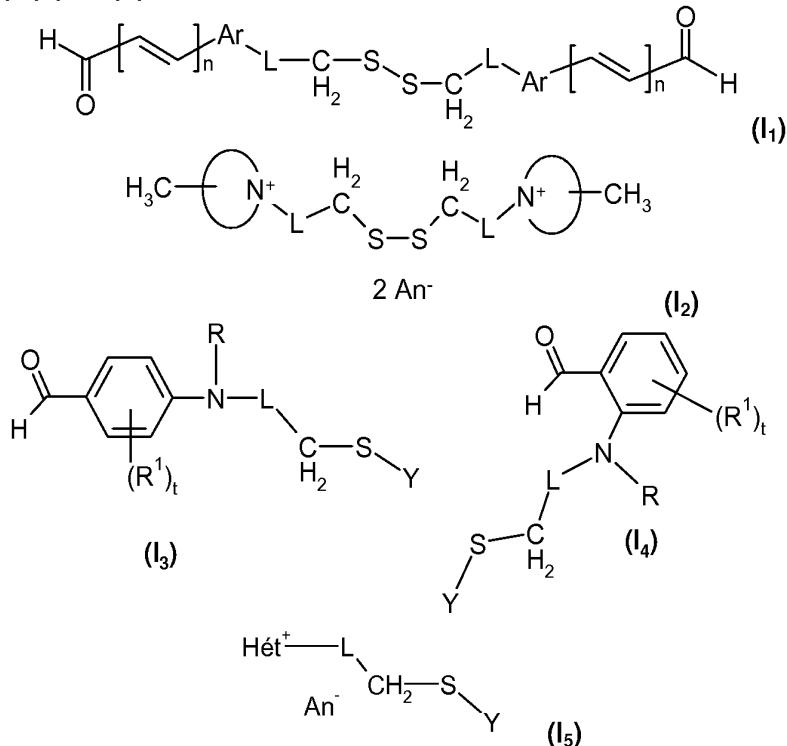
éventuellement d'ajouter un agent de fixation tel qu'un agent d'oxydation, pour améliorer la fixation du précurseur disulfure sur les fibres kératiniques éventuellement pré-réduites ;

30 puis ii) d'appliquer une composition comprenant au moins le 1,4-diméthylpyridinium.

10. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel les fibres kératinique ont été pré-traitée avec un agent réducteur choisi parmi les thiols, l'homocystéine, l'acide thiolactique, les sels de ces thiols, les

phosphines, le bisulfite, les sulfites, l'acide thioglycolique, ainsi que ses esters, les borohydrides et leurs dérivés, comme et le catéchol-borane.

11. Composé disulfure de formule (I<sub>1</sub>), (I<sub>2</sub>), ou composé thiol, thiol protégé de 5 formules (I<sub>3</sub>), (I<sub>4</sub>) ou (I<sub>5</sub>) ;



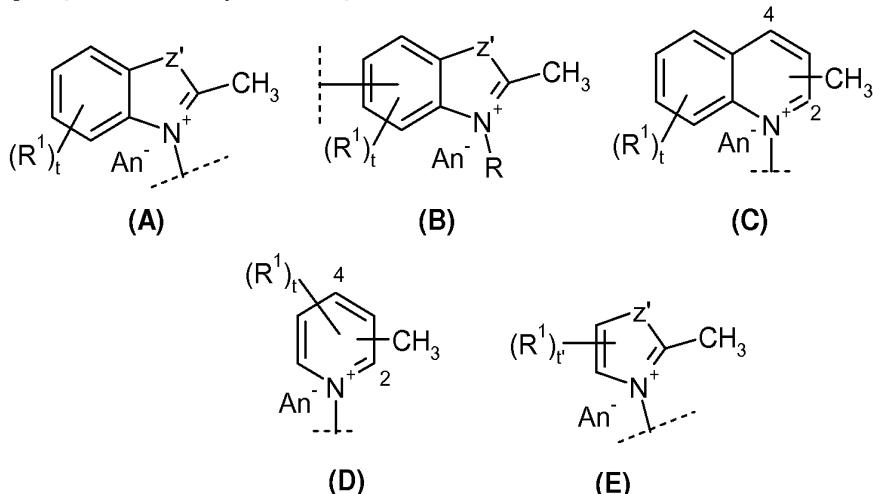
10 leurs sels d'acide organique ou minéral, isomères optiques, isomères géométriques, et les solvates tels que hydrates ;

formules (I<sub>1</sub>), (I<sub>2</sub>), (I<sub>3</sub>), (I<sub>4</sub>) ou (I<sub>5</sub>) dans lesquelles :

- Ar représente un groupement arylène ou hétéroarylène éventuellement substitué ;
- R représente un atome d'hydrogène, ou un groupement ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ )alkyle ;
- Y représente : i) un atome d'hydrogène ; ii) un métal alcalin ; iii) un métal alcalino-terreux ; iv) un groupement ammonium :  $\text{N}^+\text{R}^\alpha\text{R}^\beta\text{R}^\gamma\text{R}^\delta$ ,  $\text{An}^-$  ou un groupement phosphonium :  $\text{P}^+\text{R}^\alpha\text{R}^\beta\text{R}^\gamma\text{R}^\delta$ ,  $\text{An}^-$  avec  $\text{R}^\alpha$ ,  $\text{R}^\beta$ ,  $\text{R}^\gamma$  et  $\text{R}^\delta$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ )alkyle et  $\text{An}^-$  représentant un contre-ion anionique ou v) un groupement protecteur de fonction thiol ;
- L est tel que défini précédemment ;
- n vaut 0 ou 1 ;
- $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+$  représente un groupement hétéroarylène cationique à 5-13 chaînons, pouvant comprendre outre l'atome d'azote cationique, de 1 à 3

hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, et qui porte sur un atome de carbone un groupement méthyle ;

- Hét<sup>+</sup>, représente un groupement hétéroarylène cationique portant au moins un groupement méthyle choisi parmi :



5

radicaux (**A**) à (**E**) dans lesquels :

- 10 - le groupement méthyle des groupements Hét<sup>+</sup> (C) et (D) se trouve en position 2 ou 4 ;

- R<sup>1</sup> représente un atome d'halogène, un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)poly-halogénoalkyle, hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)polyhydroxyalkyle, poly-hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, cyano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)<sub>2</sub>-N(R)-, RR'N-S(O)<sub>2</sub>- avec G ou G', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NR', et R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;

15 - R représente un atome d'hydrogène ou un groupement (poly-hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;

- ou alors deux groupements R<sup>1</sup> contigus forment avec les deux atomes de carbone qui les portent un groupement benzo éventuellement substitué ;

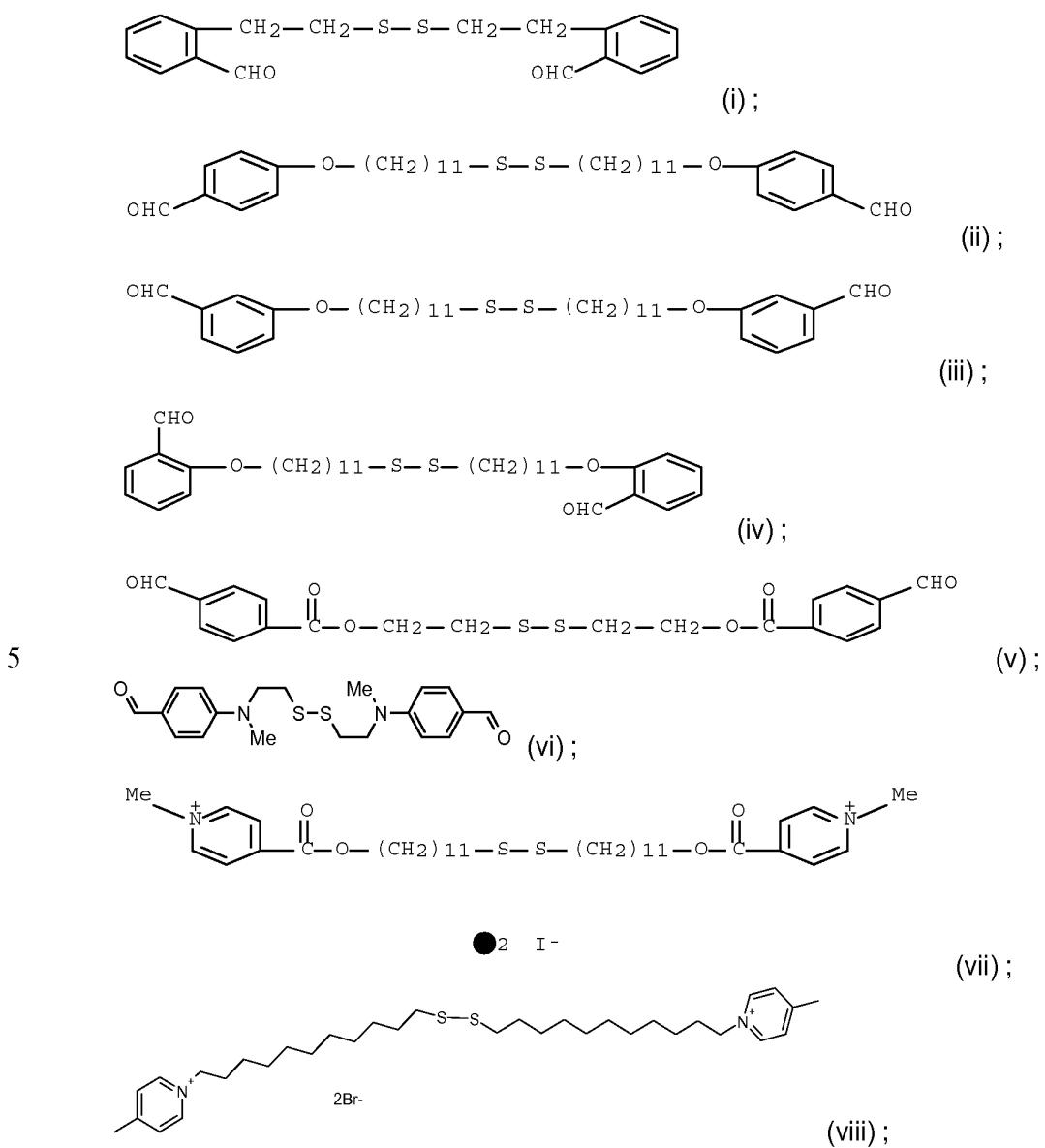
20 - t représentent un entier compris inclusivement entre 0 et 4 ;

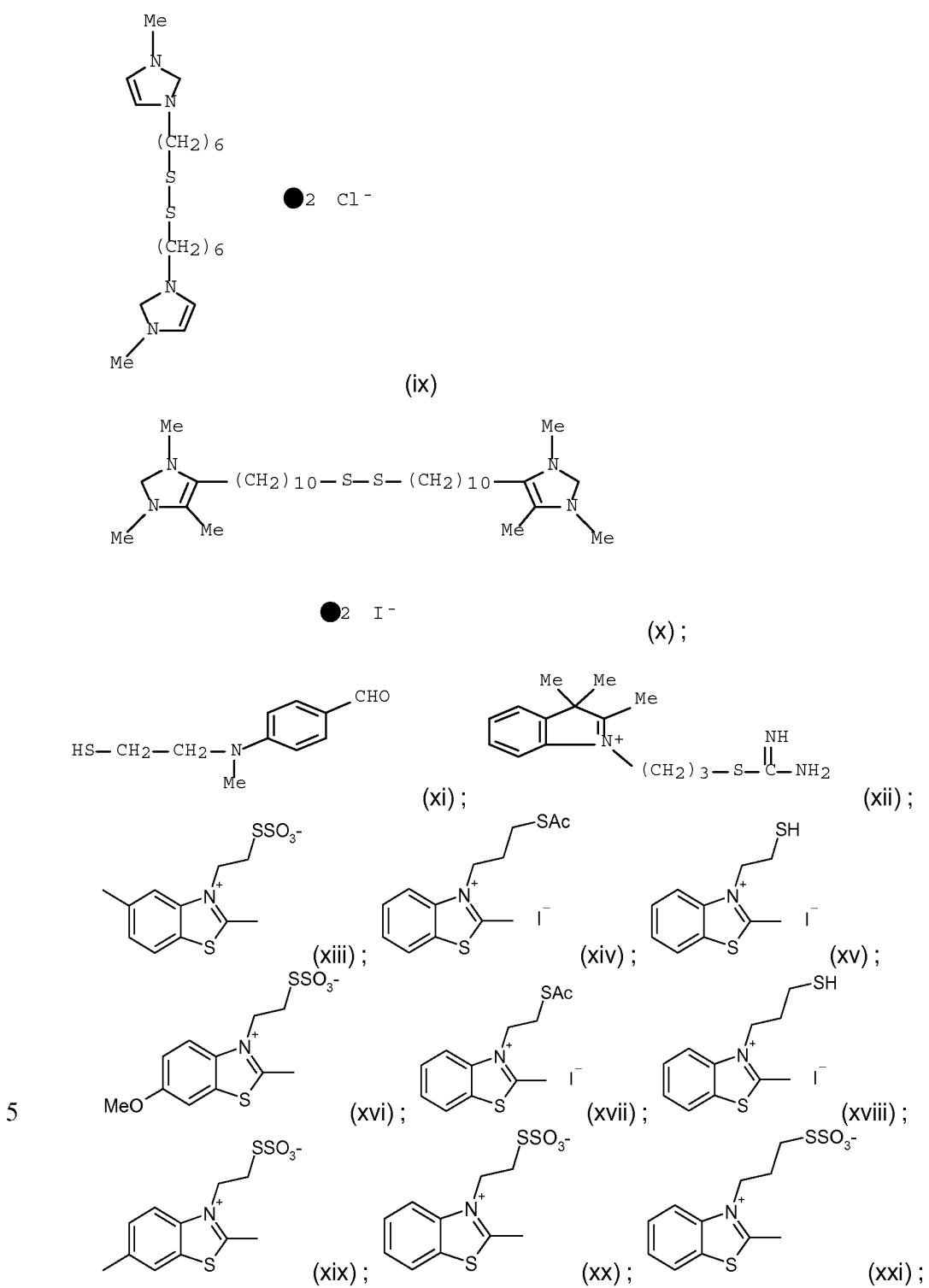
- t' représentent un entier compris inclusivement entre 0 et 2 ;

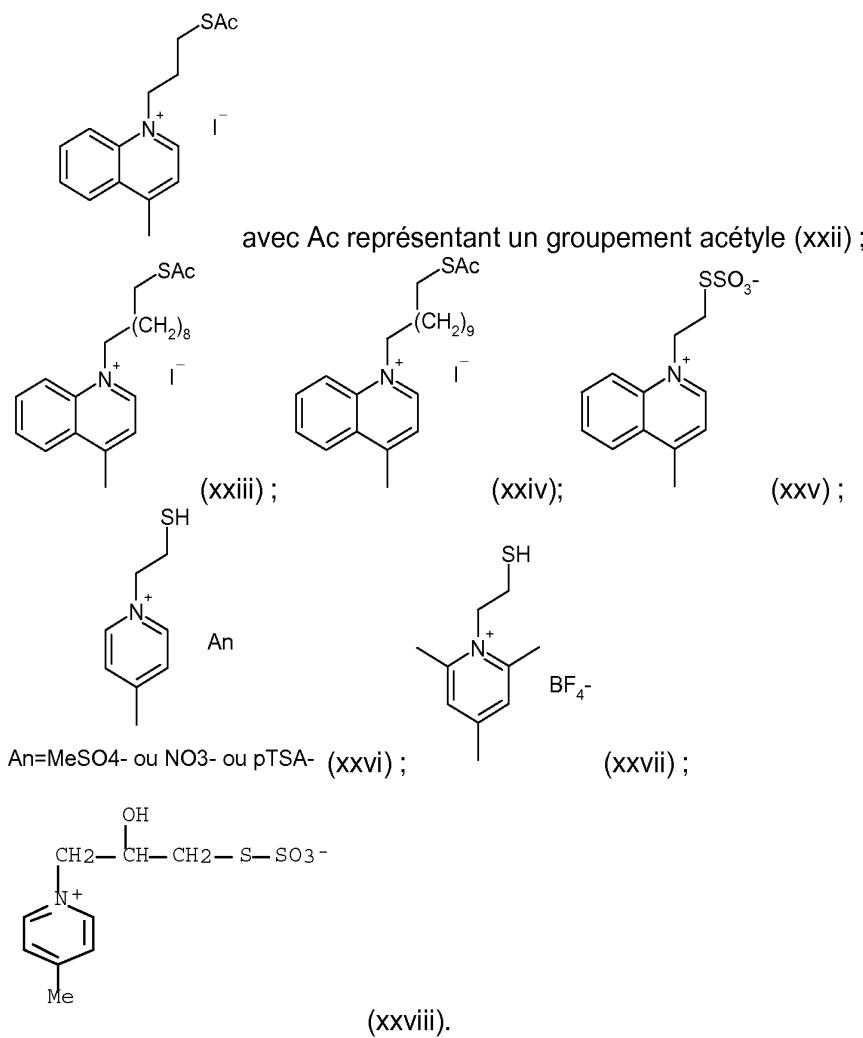
- Z' représente un atome d'oxygène, de soufre, un groupement méthylène -C(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)- avec R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;

25 ▪ An<sup>-</sup> représente un contre-ion anionique ;

étant entendu que les composés de formule (I<sub>1</sub>), (I<sub>2</sub>), (I<sub>3</sub>), (I<sub>4</sub>) ou (I<sub>5</sub>) ne peuvent représenter les composés (i) à (xxviii) suivants :

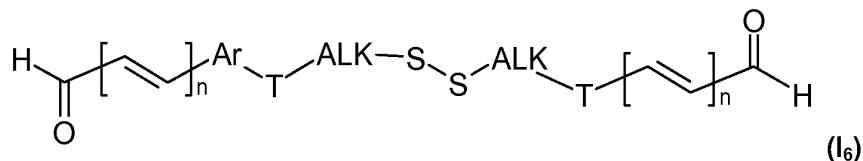






5

12. Composé disulfure selon la revendication précédente de formule (I<sub>6</sub>) ;



10 formule (I<sub>6</sub>) dans laquelle ;

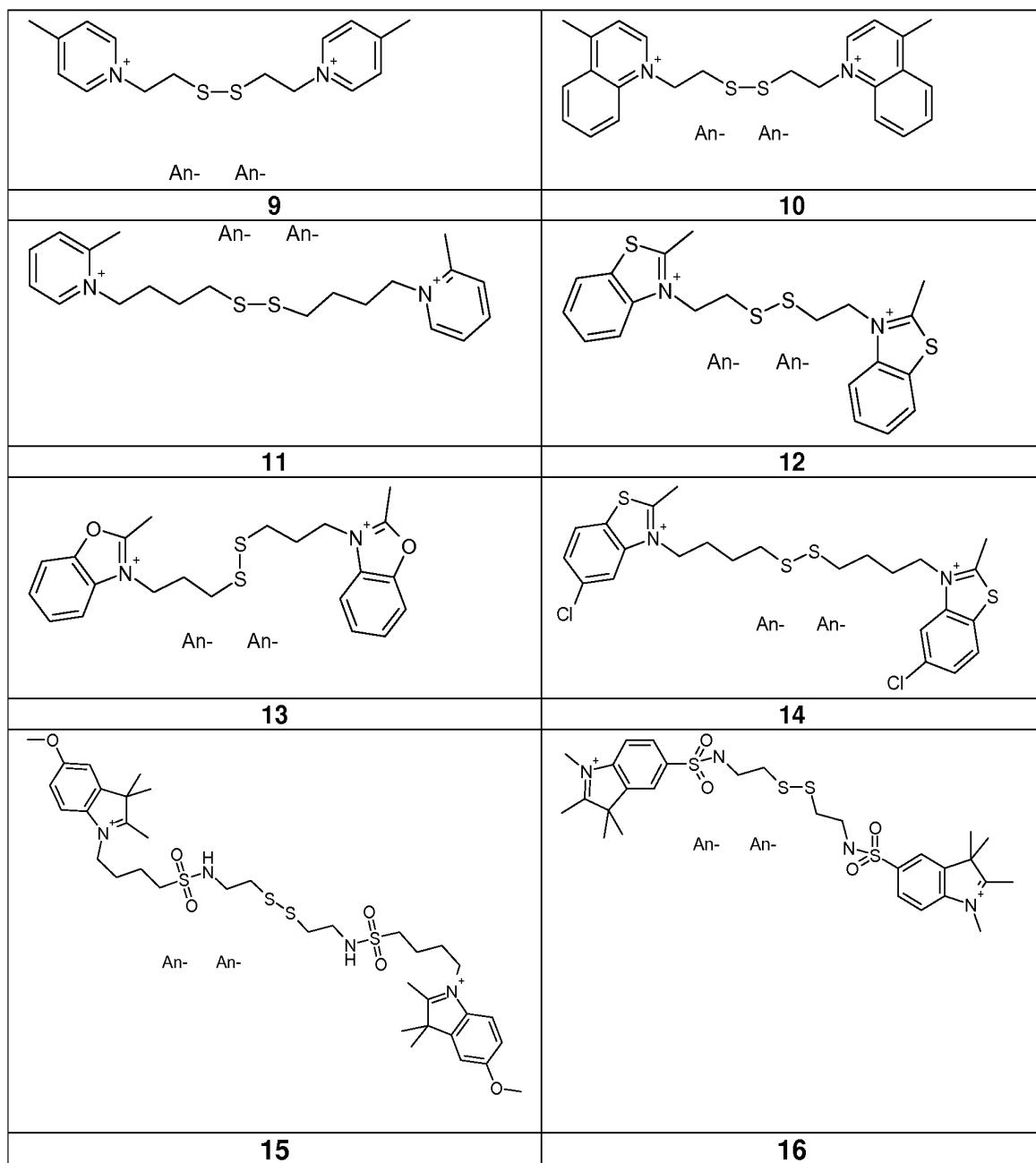
- **Ar** représente un groupement phényle ;
- **T** représente un groupement amino NR ou amido  $-\text{NR-C(O)-}$  ou  $-\text{C(O)-NR-}$  avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement ( $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ )alkyle ;
- **ALK** représente une chaîne divalente alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , éventuellement interrompu par un groupement hétéroaryle cationique  $\text{Hét}^+$ ,  $\text{An}^-$ , avec  $\text{Hét}^+$  représentant un hétérocycle comprenant de 5 à 10 chaînons, saturé ou non, ou un hétéroaryle comprenant de 5 à 10 chaînons et  $\text{An}^-$  représente un contre-ion anionique ; et

- n vaut 0.

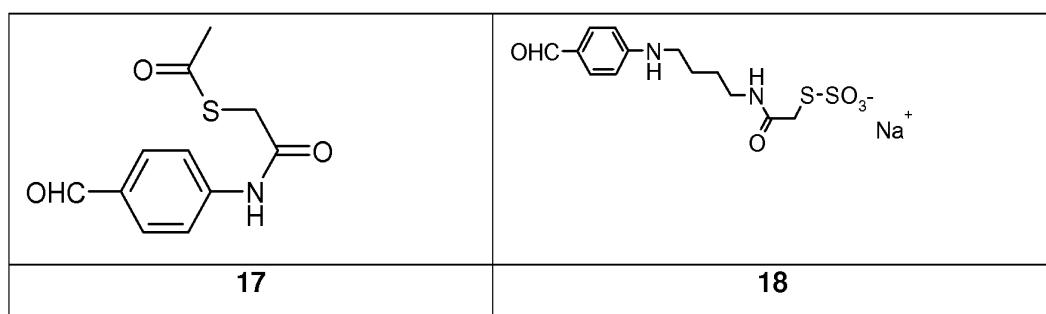
13. Composé selon une quelconque des revendications 11 ou 12 choisi parmi les les précurseurs de formule (I), (I<sub>1</sub>) ou (I<sub>6</sub>) suivants :

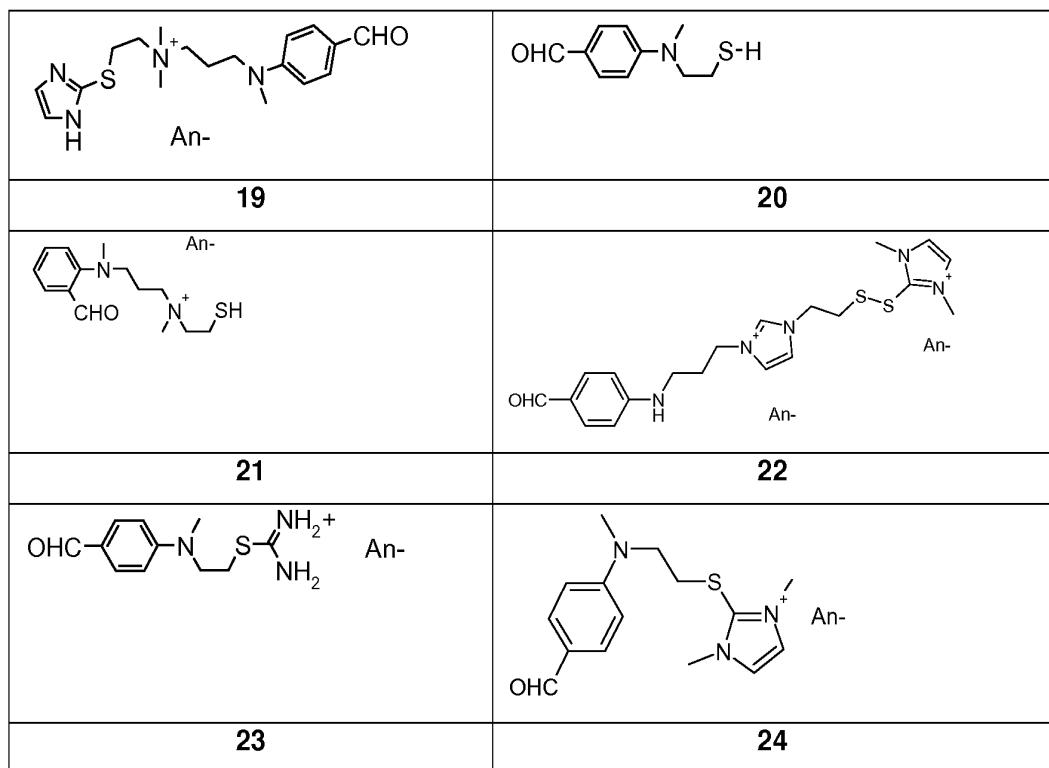
1	2
3	4
5	6
7	8

les précurseurs de formule (I) ou (I<sub>2</sub>) suivants :

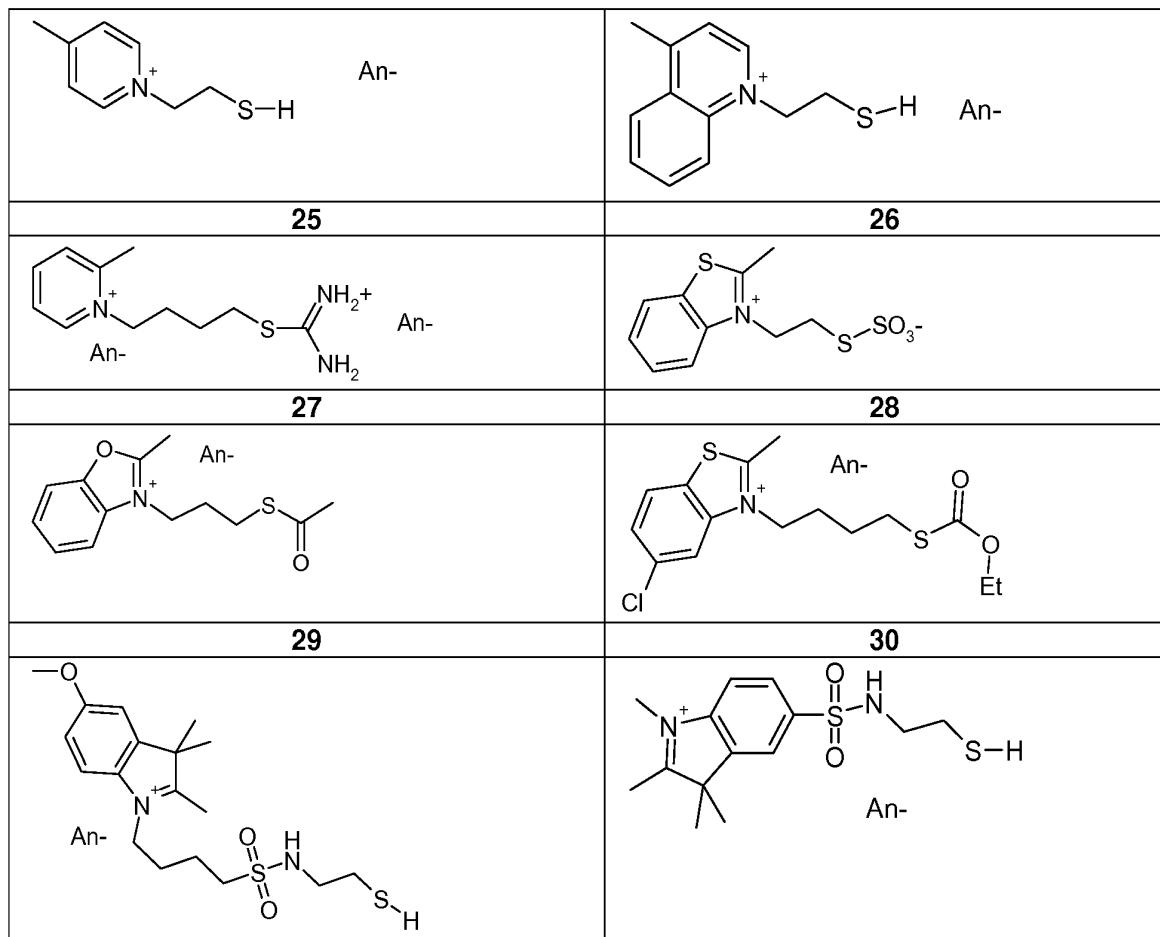


les précurseurs de formule (I<sub>3</sub>) ou (I<sub>4</sub>) suivants :





les précurseurs de formule ( $I_5$ ) suivants :



31	32
avec An- représentant un contre-ion anionique ;	

les précurseurs de formule (II), contenant un groupement électrophile, suivants :

- Vanillin (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldehyde), isovanillin (3-hydroxy-4-méthoxybenzaldéhyde), 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 4-hydroxybenzaaldéhyde, 3,5-diméthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, 4-hydroxybenzaldehyde, 4-diméthylaminobenzaldehyde, 4-méthyl-5-imidazolecarboxaldéhyde, 4-diméthylaminocinnamaldéhyde, 4-hydroxy-2-méthoxybenzaldéhyde, 3,5-diméthyl-4-hydroxybenzaldéhyde, 4-diméthylamino-2-méthoxybenzaldéhyde, 2-hydroxybenzaldéhyde, 4-hydroxy-1-naphthaldehyde, 4-méthoxy-1-naphthaldehyde, 4-diméthylamino-1-naphthaldehyde, 4'-hydroxybiphényl-1-carboxaldéhyde, 2-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde, 2,4-dihydroxybenzaldéhyde, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2,5-dihydroxybenzaldéhyde, 2,3,4-trihydroxybenzaldéhyde, 3,4,5-trihydroxybenzaldéhyde, 2,4,6-trihydroxybenzaldéhyde, 2,4-diméthoxybenzaldéhyde, 2,3-diméthoxybenzaldéhyde, 2,5-diméthoxybenzaldéhyde, 3,5-diméthoxybenzaldehyde, 3,4-diméthoxybenzaldéhyde, indole-3-carboxaldéhyde, benzène-1,4-dicarboxaldéhyde, 4-éthoxybenzaldehyde, 2-méthyl-1,4-naphthoquinone, 4-carboxybenzaldéhyde, 4-hydroxy-3-méthoxycinnamaldéhyde, 3,5-diméthoxy-4-hydroxy-cinnamaldéhyde, 3-méthoxy-4-(1-pyrrolidinyl)benzaldéhyde, 4-diméthylamino-3-méthoxybenzaldéhyde, 1,2-phthalaldéhyde, pyrrole-2-aldéhyde, thiophène-2-aldéhyde, thiophéne-3-aldéhyde, chromone-3-carboxaldéhyde, 6-méthyl-4-oxo-1(4H)-benzopyran-3-carboxaldéhyde, N-méthylpyrrole-2-aldéhyde, 5-méthylfufural, 6-hydroxychromène-3-carboxyaldéhyde, 6-méthyl-indole-3-carboxaldéhyde, 4-dibutylaminobenzaldéhyde, N-éthylcarbazole-3-aldéhyde, 4-diéthyl-amino-2-hydroxybenzaldéhyde ;
- les précurseurs de formule (II), contenant un groupement nucléophile, suivants :
- 1,4-diméthylquinolinium, 1,2-diméthylquinolinium, 1,4-diméthylpyridinium, 1,2-diméthylpyridinium, 2,4,6-triméthylpyrilium, 2-méthyl-1-éthylquinolinium, 2,3-diméthylisoquinolinium, 1,2,3,3-tétraméthyl-3H-indolium, 2,3-diméthylbenzothiazolium, 3-benzyl-2-benzothiazolium, 2-méthyl-3-propylbenzothiazolium, 2,4-diméthyl-3-éthylthiazolium, 3-(2-carboxyéthyl)-2,5-diméthylbenzothiazolium, 1,2,3-triméthylbenzimidazolium, 5,6-dichloro-1,3-diethyl-2-méthylbenzimidazolium, 3-éthyl-2-méthylbenzothiazolium, 5-chloro-3-éthyl-2-méthylbenzothiazolium, 3-éthyl-2-méthylbenzoxazolium salts, rhodanine ;

2-méthyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium hydroxide (inner salt), 4-méthyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium hydroxide (inner salt, 4-méthyl-1-(3-sulfopropyl)-quinolinium hydroxide (inner salt), 5-méthoxy-2-methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium hydroxide (inner salt).

5

**14.** Composition cosmétique comprenant au moins un précurseur incolore de coloration disulfure, thiol ou thiol protégé tel que défini dans une quelconque des revendications 11 à 13.

10 **15.** Composition selon la revendication précédente dans laquelle le composé disulfure, thiol ou thiol protégé est présent en quantité comprise entre 0,001 et 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 **16.** Dispositif à plusieurs compartiments comprenant dans un premier compartiment une composition cosmétique contenant au moins un précurseur incolore thiol/disulfure de formule (I) tel que défini dans la revendication 1 ; un deuxième compartiment comprenant une composition cosmétique contenant au moins un précurseur incolore de formule (II) tel que défini dans la revendication 1 ; éventuellement un autre compartiment comprenant un agent réducteur susceptible de 20 réduire les fibres kératiniques et/ou le précurseur disulfure de formule (I) ; et/ou éventuellement un autre compartiment contenant un agent oxydant susceptible de fixer le précurseur de formule (I) sur les fibres kératiniques.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement  
nationalFA 698789  
FR 0757808

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 2 787 708 A (OREAL [FR]) 30 juin 2000 (2000-06-30) * le document en entier * -----	1-10, 14-16	A61K8/49 A61Q5/10 C07C321/20 C07D233/58
Y	DE 101 48 844 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 10 avril 2003 (2003-04-10) * le document en entier * -----	1-10, 14-16	C07D403/12 C07D401/12 C07D213/06 C07D263/56
Y	US 5 034 014 A (WENKE GOTTFRIED [US]) 23 juillet 1991 (1991-07-23) * le document en entier * -----	1-10, 14-16	C07D413/12 C07D417/12 C07D277/64 C07D209/08
Y	EP 1 407 756 A (KAO CORP [JP]; FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 14 avril 2004 (2004-04-14) * exemple s * -----	1-10, 14-16	C07D215/06
Y	DE 198 42 071 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 16 mars 2000 (2000-03-16) * le document en entier * -----	1-10, 14-16	
Y	WO 2006/131163 A (HENKEL KGAA [DE]; KLEEN ASTRID [DE]; OBERKOBUSCH DORIS [DE]; GROSS WIB) 14 décembre 2006 (2006-12-14) * revendication 1 * -----	16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) A61Q
X	WO 2006/134043 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; ELIU VICTOR PAUL [DE]; FROEHLING BEATE [DE];) 21 décembre 2006 (2006-12-21) * page 10; exemple s * * le document en entier * -----	11,13	
Y		1-10, 14-16 ----- -/-	
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)	17 juillet 2008	Friebel, Friedrich	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			
A : arrière-plan technologique			
O : divulgation non-écrite			
P : document intercalaire			

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
nationalFA 698789  
FR 0757808

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
X	H. IMAHORI ET AL.: "Photoinduced electron transfer at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of fullerene" CHEM.COMM., vol. 6, 1999, pages 557-558, XP009103373 * composé 5 *	11,12			
X	J:KLEPP ET AL.: "Nature of Coenzyme Binding by Glyceraldehyde-3-phosphate Dehydrogenase" J.AM.CHEM.SOC., vol. 111, no. 12, 1989, pages 4440-4447, XP002488758 schéma I/comp.2	11			
A	GB 2 183 237 A (BRISTOL MYERS CO BRISTOL MYERS CO [US]) 3 juin 1987 (1987-06-03) * exemple 2 *	1			
A	T.KNIES ET AL.: "Nicotinamide-Substituted Complexes as Redox Markers" J.LABELLED.CPD.RADIOPHARM., vol. XLI, 1998, pages 605-614, XP002488759 * composé 5 *	11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)		
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
17 juillet 2008		Friebel, Friedrich			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant					

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0757808 FA 698789**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-07-2008**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2787708	A	30-06-2000	AT 295146 T		15-05-2005
			CA 2320922 A1		06-07-2000
			DE 69925249 D1		16-06-2005
			DE 69925249 T2		19-01-2006
			EP 1056433 A1		06-12-2000
			ES 2243086 T3		16-11-2005
			WO 0038638 A1		06-07-2000
			JP 2002533370 T		08-10-2002
			US 2007130702 A1		14-06-2007
<hr/>					
DE 10148844	A1	10-04-2003	WO 03030847 A1		17-04-2003
			EP 1432388 A1		30-06-2004
<hr/>					
US 5034014	A	23-07-1991	CA 2021297 A1		19-12-1991
<hr/>					
EP 1407756	A	14-04-2004	US 2004117922 A1		24-06-2004
<hr/>					
DE 19842071	A1	16-03-2000	AU 5973399 A		03-04-2000
			WO 0015184 A1		23-03-2000
			EP 1113779 A1		11-07-2001
			JP 2002524484 T		06-08-2002
<hr/>					
WO 2006131163	A	14-12-2006	DE 102005026545 A1		21-12-2006
			EP 1893165 A1		05-03-2008
<hr/>					
WO 2006134043	A	21-12-2006	KR 20080017342 A		26-02-2008
<hr/>					
GB 2183237	A	03-06-1987	AR 242209 A1		31-03-1993
			AT 397090 B		25-01-1994
			AU 598767 B2		05-07-1990
			AU 6534386 A		28-05-1987
			BE 905801 A1		21-05-1987
			CA 1273015 A1		21-08-1990
			CH 671020 A5		31-07-1989
			CN 86107742 A		12-08-1987
			CS 8608431 A2		15-03-1988
			DD 250710 A5		21-10-1987
			DE 3639762 A1		04-06-1987
			DK 560886 A		23-05-1987
			EG 18111 A		30-09-1992
			ES 2002914 A6		01-10-1988
			FI 864714 A		23-05-1987
			FR 2590574 A1		29-05-1987
			GR 862786 A1		24-03-1987
			HU 42486 A2		28-07-1987
			IT 1199669 B		30-12-1988

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0757808 FA 698789**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-07-2008**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2183237	A	JP 62195382 A LU 86678 A1 NL 8602964 A NO 864669 A NZ 218296 A OA 8488 A PT 83797 A SE 469631 B SE 8604990 A SU 1614763 A3 US 4880922 A YU 199486 A1 ZA 8608829 A ZW 23486 A1	28-08-1987 26-06-1987 16-06-1987 25-05-1987 26-04-1990 29-07-1988 01-12-1986 09-08-1993 23-05-1987 15-12-1990 14-11-1989 29-02-1988 26-08-1987 29-04-1987
<hr/>			