

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 avril 2008 (24.04.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/047055 A2

(51) Classification internationale des brevets :
A61K 8/33 (2006.01) A61K 8/37 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/35 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)

(74) Mandataire : FEVRIER, Murielle; L'oreal, River Plaza -
DIPI, 25-29 Quai Aulagnier, F-92665 Asnieres-Sur-Seine
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/052193

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

(22) Date de dépôt international :
17 octobre 2007 (17.10.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0654319 17 octobre 2006 (17.10.2006) FR
60/855,756 1 novembre 2006 (01.11.2006) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : DE BONI,
Maxime [JP/JP]; Crest Court Sadohara 413, 2-1-4 Ichigaya
Sadoharacho, Shinjuku-ku, Tokyo (JP).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(54) Title: USE OF NATURAL DYES FOR DYING HUMAN HAIR

(54) Titre : UTILISATION DE COLORANTS NATURELS POUR LA COLORATION DES CHEVEUX HUMAINS

(57) Abstract: The present invention relates to a hair colouring composition containing at least one natural dye, in particular at least one orcein, and at least one particular organic solvent. The invention also relates to a hair colouring method that comprises applying on the fibres a composition containing one or more natural dyes for a duration sufficiently long for obtaining the desired colour. The invention thus provides colourings that respect the nature of the hair while offering strong, low-selectivity and resistant nuances.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition de teinture des cheveux comprenant au moins un colorant naturel et en particulier au moins une orcéine et au moins un solvant organique particulier. L'invention a aussi pour objet un procédé de coloration des cheveux qui comprend l'application sur les fibres d'une composition contenant un ou plusieurs colorants naturels pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration souhaitée. L'invention permet ainsi d'obtenir des colorations qui respectent la nature des cheveux et présentent des nuances puissantes, peu sélectives et résistantes.



WO 2008/047055 A2

UTILISATION DE COLORANTS NATURELS POUR LA COLORATION DES CHEVEUX HUMAINS

L'invention a pour objet l'utilisation de colorants naturels pour la coloration des cheveux humains.

5 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont en général associées à des coupleurs.

10 Ces bases et ces coupleurs sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

Ce type de coloration par oxydation permet d'obtenir des colorations permanentes mais il entraîne une dégradation des fibres kératiniques par l'utilisation

15 d'agents oxydants.

Par ailleurs, il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des colorants directs. Les colorants classiques qui sont utilisés sont en particulier des colorants du type nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, azoïques,

20 xanthéniques, acridiniques, aziniques, triarylméthane ou des colorants naturels. Ces colorants peuvent être non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères. Ces colorants sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres kératiniques.

Ces compositions contenant un ou plusieurs colorants directs sont

25 appliquées sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincées.

Les colorations qui en résultent sont des colorations particulièrement chromatiques qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la

30 surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration.

Le document FR 2 549 721 décrit une coloration à partir de colorants naturels. Le procédé de teinture des cheveux décrit dans ce document nécessite

cependant une étape de prétraitement avec des sels métalliques pour obtenir une bonne résistance de la coloration résultante.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions pour la teinture des cheveux humains qui respectent la nature des cheveux et
5 présentent des teintures puissantes, peu sélectives et résistantes, capables d'engendrer de nouveaux colorants puissants pouvant donner des nuances variées.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques, notamment les cheveux qui comprend un ou plusieurs colorants naturels, et un ou plusieurs solvants organiques
10 choisis parmi les alcools, éthers ou esters présentant une valeur δH du paramètre de solubilité δH d'Hansen inférieure ou égal à $15 \text{ Mpa}^{1/2}$

Un autre objet de l'invention est un kit comprenant une première composition anhydre comprenant un ou plusieurs colorants naturels et une seconde composition aqueuse, la première et/ou la seconde composition comprenant un ou
15 plusieurs solvants organiques choisis parmi les alcools, éthers ou esters présentant une valeur du paramètre de solubilité δH d'Hansen inférieure ou égal à $15 \text{ Mpa}^{1/2}$.

L'invention a aussi pour objet un procédé particulier de coloration des cheveux qui comprend sans traitement préalable .

Par colorants naturels, on entend tout colorant ou précurseur de colorant
20 ayant une occurrence naturelle et produit soit par extraction (et éventuellement purification) depuis une matrice végétale éventuellement en présence de composés naturels tels que la cendre,,l'ammoniac, soit par synthèse chimique.

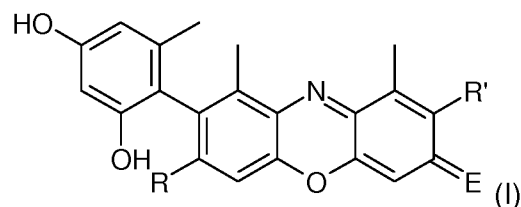
A titre de colorants naturels, on peut citer les colorants quinoniques (lawsone, juglone, ...), l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique,
25 la purpurogalline, la protocatéchaldéhyde, l'indigo, la curcumine, la spinusoline, les différents types de chlorophylle et de chloropylline, les orcéines, l'hématéine, l'hématoxyline, la braziline, la braziléine, les colorants du carthame (comme la carthamine), les flavonoïdes (morine, apigénidine, santal), les anthocyanes (comme l'apigéninidine), les caroténoïdes, les tanins, de préférence la lawsone, la juglone,
30 l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, la chlorophylline, le sorgho, les orcéines et le carmin cochenille. On peut également

utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les extraits à base de henné.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention comprend une ou plusieurs orcéïnes. Selon une variante, la composition comprend
5 une ou plusieurs orcéïnes et un ou plusieurs colorants additionnels naturels choisis parmi la curcumine, la chlorophylline, l'isatine, le sorgho et le carmin cochenille.

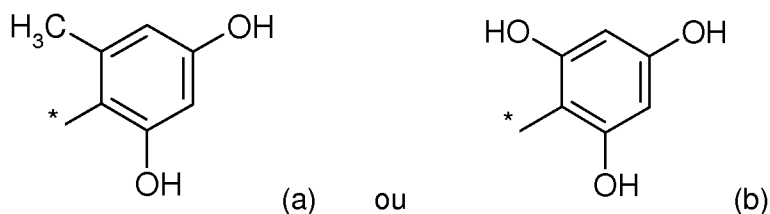
Les orcéïnes sont des colorants obtenus à partir d'extrait d'un lichen, notamment l'orseille et éventuellement modifiés chimiquement notamment par action de l'ammoniac.

10 Les orcéïnes correspondent notamment à la formule (I) suivante :



dans lesquelles R' représente un atome d'hydrogène, un radical benzénique substitué par un radical hydroxy ou alkyle, R représente NH₂ ou OH et E représente un atome d'oxygène ou un radical NH.

15 Selon un mode de réalisation particulier, R' est choisi parmi l'hydrogène,



* représentant la liaison covalente reliant le radical au reste de la formule (I)

A titre d'exemple, on peut citer pour les orcéïnes de formule (I) l' α -amino-orcéïne lorsque R' représente un atome d'hydrogène, E représente
20 l'atome d'oxygène et R un radical NH₂, l' α -hydroxy-orcéïne lorsque R' représente un atome d'hydrogène, E représente l'atome d'oxygène, et R un radical hydroxy.

Lorsque R' représente (a), on peut citer la β -amino-orcéïne lorsque R représente NH₂ et E un atome d'oxygène, la β -hydroxy-orcéïne lorsque R
25 représente OH et E un atome d'oxygène, la β -amino-orcéïnimine lorsque R représente NH₂ et E représente NH.

Lorsque R' représente (b), on peut citer la γ -amino-orcéïne lorsque R représente NH₂ et E un atome d'oxygène, la γ -hydroxy-orcéïne lorsque R représente OH et E un atome d'oxygène, la γ -amino-orcéïnimine lorsque R représente NH₂ et E représente NH. Selon un mode de réalisation particulier,

5 l'orcéïne utile dans la présente invention est l' α -hydroxy-orcéïne.

Ces orcéïnes sont notamment décrites dans les articles de H Musso suivants : Chemische Berichte, 1959, 92, 751-753, Chemische Berichte 1960, 93, 1782-1788, et Chemische Berichte, 1957, 90, 2190-2194.

A titre d'exemple d'orcéïnes, on peut citer le produit proposé par la société
10 PANREAC sous l'appellation ORCEINE DC.

La quantité de colorants naturels qui peut être utilisée dans les compositions de l'invention est en général comprise entre 0,001 % et 20 % en poids du poids total de la composition, préférentiellement entre 0,1 et 10 %.

Le ou les solvants organiques présentant une valeur du paramètre de
15 solubilité δ H de Hansen telle que définie précédemment sont par exemple décrit dans l'ouvrage de référence «Hansen solubility parameters A user's handbook », Charles M.HANSEN », CRC Press, 2000, pages 167 à 185.

Cette valeur rend compte du paramètre de solubilité δ H liée à la formation de liaisons hydrogènes. On peut rappeler qu'il existe trois types majeurs d'interactions
20 dans les composés organiques, les interactions non polaires, les interactions dipôle-dipôle permanent et les interactions de type liaisons hydrogènes-, ces dernières faisant l'objet du paramètre définissant le solvant organique dans la présente invention.

A titre d'exemples de solvant répondant à cette définition, on peut citer les dérivés de propylène glycol, l'alcool benzylique et les carbonates d'alkylène.

25 En particulier on peut citer les composés suivants :

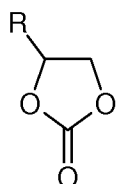
Dénomination	Formule chimique	δ H
Dipropylène glycol méthyléther	<chem>CH3O[CH2CH(CH3)O]2H</chem>	11.2
Tripropylène glycol méthyl éther	<chem>CH3O[CH2CH(CH3)O]3H</chem>	10.4
Propylène glycol n-butyl éther (PnB)	<chem>C4H9OCH2CH(CH3)OH</chem>	9.2
Propylène glycol n-propyl éther (PnP)	<chem>C9H7OCH2CH(CH3)OH</chem>	9.2
Dipropylène glycol monométhyléther acétate	<chem>CH3COO[CH2CH(CH3)O]2CH3</chem>	8.0
Alcool benzylique	<chem>C6H5CH2OH</chem>	13.7
Ethylène glycol 2-éthyl hexyl éther	<chem>C8H17OCH2CH2OH</chem>	5.1
2-pentanol	<chem>CH3CH(OH)C3H7</chem>	13.3

De préférence, les éthers sont des éthers alcools possédant une ou plusieurs fonctions alcool libres.

Les esters sont notamment des esters éthers.

De préférence, les solvants de l'invention sont des mono éthers de propylène glycol et l'alcool benzylique.

A titre de carbonate d'alkylène, on peut citer les composés de formule chimique suivante :



dans laquelle R = H, alkyl en C1-C8, hydroxyalkyl en C1-C4.

A titre d'exemple, on peut citer le carbonate d'éthylène (R=H), le carbonate de propylène (R=CH₃), le carbonate de glycérine (R=CH₂OH), ou encore le carbonate de butylène (R=CH₂CH₃). Parmi les carbonates d'alkylène de l'invention, le carbonate de propylène est préféré.

Selon un mode de réalisation particulier, la valeur δH est de préférence inférieure à 14, de préférence inférieure à 12, mieux inférieure à 10. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la valeur de la composante δH est supérieure à 0. Selon une variante, la valeur de δH est supérieure à 3, de préférence supérieure à 4.

La composition de l'invention comprend généralement une quantité de solvants organiques utiles dans l'invention comprise entre 0,1 et 80 %, de préférence comprise entre 0,5 et 50 % et encore plus préférentiellement entre 1 et 30 % du poids total de la composition.

De préférence, la quantité d'eau est au moins égale à 40 % par rapport au poids total de la composition de coloration. Encore plus préférentiellement, cette quantité d'eau est au moins égale à 70 %.

Selon un mode de réalisation particulier, le milieu approprié à la coloration des fibres kératiniques comprend au moins 70 % d'eau en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de coloration de l'invention peut contenir des solvants organiques additionnels qui ne répondent pas à la valeur de la composante δH du paramètre de solubilité de Hansen telle que définie précédemment. A titre d'exemple, on peut citer

les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols comme le propylène glycol ou le glycérol et leurs mélanges.

Pour la coloration des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, le milieu de coloration est un milieu cosmétique approprié.

- 5 La quantité totale de solvants dans la composition de l'invention peut varier entre 0,1 et 80 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et plus préférentiellement entre 0,5 et 50 % en poids environ et encore plus préférentiellement entre 1 et 30 % du poids total de la composition.

- 10 Les compositions de colorations peuvent aussi comprendre un ou plusieurs précurseurs de colorant d'oxydation : une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs. A titre d'exemple, les bases d'oxydation sont choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

- 15 La ou les bases d'oxydation présentes sont en général présentes en quantité comprise allant de 0,001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 6 %.

- 20 Les compositions peuvent contenir un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leur sels d'addition.

Le ou les coupleurs sont généralement présents en quantité comprise allant de 0,001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 6 %.

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

Les compositions utiles peuvent aussi contenir un ou plusieurs colorants directs additionnels pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques

neutres acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention ne contient à titre de colorants que des colorants naturels.

5 Les compositions utiles peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels des polymères anioniques, non-ioniques, cationique, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de
10 conditionnement, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

A titre d'agent de conditionnement, on peut citer les silicones linéaires, cyclique, ramifiées ou non ramifiées, volatiles ou non volatiles. Ces silicones peuvent se présenter sous forme d'huiles, de résines ou de gommes, elles peuvent en
15 particulier être des polyorganosiloxanes insolubles dans le milieu cosmétiquement acceptable.

Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academic Press. Ils peuvent être volatils ou non volatils.

20 Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260° C.,

A titre d'agent de conditionnement, on peut aussi utiliser les polymères tels que les polyquaterniums 22, 6, 10, 11, 35 et 37 et le chlorure d'hexadiméthrine.

La concentration en agent(s) de conditionnement dans la ou les
25 compositions utiles dans l'invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

Les compositions utiles dans la présente invention peuvent contenir en outre au moins un agent épaississant encore appelé "agents d'ajustement de la
30 rhéologie". Cet agent peut être minéral ou organique.

Les agents épaississants organiques peuvent être choisis parmi les amides d'acides gras (diéthanol- ou monoéthanol-amide de coprah, monoéthanolamide d'acide alkyl éther carboxylique oxyéthyléné), les épaississants polymériques tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose,

carboxyméthylcellulose), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane), les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs neutres, anioniques, amphotères ou cationiques (polymères
5 comprenant des zones hydrophiles, et des zones hydrophobes à chaîne grasse capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.).

Selon un mode de réalisation particulier, l'épaississant est polymérique et choisi parmi les épaississants celluloses (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane), les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique.
10

Les compositions utiles peuvent de plus contenir un ou plusieurs agents
15 tensioactifs.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment :

(i) Les tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges,
20 dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les
25 alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels
30

d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C_6-C_{24}) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24}) aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24}) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

(ii) les tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178). Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ($C_{10} - C_{14}$) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C_8-C_{20}) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C_8-C_{20}) amidoalkyl (C_1-C_6) bétaines ou les alkyl (C_8-C_{20}) amidoalkyl (C_1-C_6) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates.

5 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

(iv) Les tensioactifs cationiques :

15 Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les
20 dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

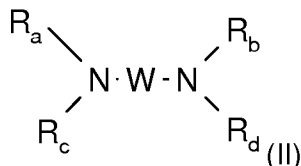
Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition utile dans le procédé de l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

25 Le pH de la composition appliquée sur les fibres est en général compris entre 2 et 13, de préférence entre 3 et 8. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, 30 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 (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Lorsque la composition comprend au moins un précurseur de colorant d'oxydation ou lorsqu'on veut mettre en oeuvre une coloration éclaircissante, un agent oxydant peut être mis en oeuvre.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Cet agent oxydant peut aussi être présent dans la composition utile dans l'invention ou appliqué indépendamment sous forme d'une composition oxydante.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Selon l'invention, le temps de pose des compositions est en général compris entre 1 minute et 1 heure.

Le procédé de l'invention consistant à appliquer sur les cheveux humains une composition comprenant un ou plusieurs colorants naturels, notamment la ou les orceines peut être mis en oeuvre à une température variant entre la température ambiante (20-25 °C) et 200 °C, de préférence entre la température ambiante et 60 °C.

Le procédé de l'invention peut comprendre une étape postérieures de rinçage, ou d'autres étapes ultérieures telles qu'une étape de conditionnement, de mise en forme, etc.

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention est mis en oeuvre sans prétraitement avec des sels métalliques, notamment sans prétraitement aux sels de cuivre, de zinc, d'aluminium, etc.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention est un procédé de coloration des cheveux qui comprend comme seules étapes l'application sur les cheveux d'une composition comprenant au moins un colorant naturel pendant un temps suffisant pour l'obtention de la coloration désirée, suivie de
5 façon optionnelle par une étape de rinçage.

Le kit de l'invention comprend une première composition comprenant un ou plusieurs colorants naturels sous forme anhydre et une seconde composition aqueuse, la première et/ou la seconde composition comprenant un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi les alcools, éthers ou esters présentant une valeur du
10 paramètre de solubilité δH d'Hansen inférieure ou égale à $15 \text{ Mpa}^{1/2}$.

Selon un mode de réalisation particulier du kit, la composition comprenant le ou les colorants naturels, notamment la ou les orcéïnes, est sous forme de poudre. A titre d'exemple, ces colorants sont sous forme d'une poudre mélangée à de la sciure d'épicéa.

15 Selon un mode de réalisation particulier, le procédé est mis en œuvre à partir d'une composition comprenant une ou plusieurs orcéïnes.

Selon un autre mode de réalisation, le ou les colorants naturels, notamment la ou les orcéïnes, sont sous forme d'un liquide anhydre dans lequel la ou les colorants sont dissous ou dispersés. Selon une variante, le liquide anhydre utile
20 dans la présente invention est par exemple constitué par les solvants organiques utiles dans la composition de l'invention.

Au moment de l'emploi, la composition anhydre est mélangée avec la seconde composition pour former une composition prête à l'emploi. Une telle composition prête à l'emploi est obtenue avec une facilité de mélange remarquable et
25 permet d'obtenir sur les cheveux une coloration particulièrement homogène de la pointe à la racine des cheveux.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Exemple 1

Une composition comprenant 5% d'alcool benzylique, 15% d'éthanol, 0.2% d'acide benzoïque, 1.6% d'hydroxyéthyl cellulose, eau (QSP 100) et 0.5% d' α -hydroxy-orcéine est appliquée 20 minutes à température ambiante sur une mèche de cheveux naturels à 90% de cheveux blancs et sur une mèche de cheveux permanenté à 90% blancs.

Après l'application, les mèches sont rincées, shampooinées et séchées. Elles sont colorées en violine de façon puissante et peu sélective, c'est-à-dire que visuellement la coloration obtenue avec les cheveux naturels et les cheveux permanentés sont très proches. Une série de 12 lavages appliquée sur les deux types de mèches a entraîné une dégradation faible de la coloration (moins de 10%).

Exemple 2

Une composition comprenant 5% d'alcool benzylique, 15% d'éthanol, 0.2% d'acide benzoïque, de 2 % d'ammoniaque, de 1.6% d'hydroxyéthyl cellulose, eau (QSP 100) et 0.5% d' α -hydroxy-orcéine est mélangée poids pour poids à une formule oxydante de peroxyde d'hydrogène titrant à 20V en eau oxygénée . Ce mélange est appliqué 30 minutes à température ambiante sur une mèche de cheveux naturels à 90% de cheveux blancs et sur une mèche de cheveux permanentés à 90% de cheveux blancs.

Après l'application, les mèches sont rincées, shampooinées et séchées. Elles sont colorées en violine de façon puissante. Les colorations sont très homogènes.

Exemple 3

On a préparé la composition de coloration suivante (teneurs exprimées en grammes de matière active) :

Curcumine	0.4
Isatine	0.4
Orcéine	0.2
Propylène carbonate	10
Ethanol	10
Hydroxyéthyl cellulose (PM 1.300.000)	1.5
Acide citrique	qsp pH 3

Eau déminéralisée	qsp 100
-------------------	---------

Cette composition a été appliquée d'une part sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs, d'autre part sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs, pendant 30 minutes à température ambiante.

- 5 A l'issue du temps de pause, les mèches ont été rincées, shampooinées puis rincées et séchées. Elles ont été teintées dans une nuance acajou peu sélective.

Exemple 4

- 10 On a préparé la composition de coloration suivante (teneurs exprimées en grammes de matière active) :

Chlorophylline cuivrique	0.1
Indigo	0.5
Orcéine	0.1
Curcumine	0.3
Propylène carbonate	10
Ethanol	10
Hydroxyéthyl cellulose (PM 1.300.000)	1.5
Acide citrique	qsp pH 3
Eau déminéralisée	qsp 100

Cette composition a été appliquée d'une part sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs, d'autre part sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs, pendant 30 minutes à température ambiante.

- 15 A l'issue du temps de pause, les mèches ont été rincées, shampooinées puis rincées et séchées. Elles ont été teintées dans une nuance marron homogène.

Exemple 4 (comparatif)

20

Les compositions suivante ont été réalisées (quantités exprimées en g%)

	A (invention)	B (comparatif)
Alcool benzylique	5	-
Ethanol	15	20
Acide benzoïque	0,2	0,2
Hydroxyéthyl cellulose	1,6	1,6
Orceine DC (PANREAC FRANCE)	0,5	0,5
Eau	Qs100	Qs 100

Chaque composition est appliquée sur mèches de cheveux naturels à 90% de cheveux blancs (BN), et sur des mèches de cheveux sensibilisés (solubilités alcaline 41,6%)

5 Chaque mèche traitée est soumise à différents temps de pause :

- Temps de pause 20 mn à température ambiante
- Temps de pause 30 mn à température ambiante

10 Les mèches sont ensuite rincées, lavées avec un shampoing standard et séchées.

La coloration des cheveux est évaluée dans le système L*a*b* system, avec un spectrophotomètre MINOLTA CM2600-d ®. Dans ce système, L représente l'intensité, plus la valeur de L* est faible, plus la coloration obtenue est intense

15

		L*
Cheveux BN	Comp A /20 mn	28,15
	Comp B / 20 mn	47,81
Cheveux SA 41,6	Comp A /20 mn	26,69
	Comp B / 20 mn	44,49
Cheveux BN	Comp A / 30 mn	27,51
	Comp B /30 mn	45,07
Cheveux SA 41,6	Comp A /30 mn	27,56
	Comp B /30 mn	42,59

La composition A selon l'invention présente des valeurs de L* inférieures à la composition B, aussi bien à 20 mn qu'à 30 mn de temps de pause. Sur les deux types de cheveux traités et pour les deux temps de pause, la couleur obtenue est plus
 20 foncée, plus puissante avec la composition de l'invention composition A comprenant un solvant organique présentant une valeur du paramètre δH inférieure à 15 (alcool benzylique : valeur de $\delta H = 13,7$) qu'avec une composition contenant de l'éthanol pour lequel la valeur de δH est de 19,4).

25 Exemple 6 : Comparatif de procédé avec pré-traitement / sans pré-traitement

Composition de pré-traitement C (en g%)

	C
Sulfate double d'aluminium et de potassium hydraté ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	9,48 (= 5,16 en sel non hydraté)
Acide citrique	Qs pH = 3
Eau	Qs 100 g

Sur des mèches de cheveux naturels à 90% de cheveux blancs et des mèches de cheveux sensibilisés (solubilité alcaline 41,6%), on applique la composition de

- 5 prétraitement C avec la composition A de l'invention selon l'un des procédés décrits ci-après

Procédé 1 (invention):

- 10 coloration avec la composition A
Temps de pause 30 mn
Rinçage, shampooing, séchage

Procédé 2 : (comparatif)

- 15 Prétraitement avec la composition C : temps de pause 5 mn
Rinçage à l'eau tiède
Coloration avec la composition A : temps de pause 30 mn
Rinçage, shampooing et séchage

Procédé 3 : (invention)

- 20 Coloration avec la composition A
Temps de pause 20 mn
Rinçage, shampooing, séchage

Procédé 4 : (comparatif)

- 25 Prétraitement avec la composition C : temps de pause 15 mn
Rinçage à l'eau tiède
Coloration avec la composition A : temps de pause 20 mn
Rinçage, shampooing et séchage

- 30 La coloration des mèches est évalué comme dans l'exemple 3 par mesure du L^* pour l'évaluation de l'intensité de la coloration. On obtient les résultats suivants :

		L^*
Cheveux BN	Procédé 1	27,51
	Procédé 2	31,66
	Procédé 3	28,15
	Procédé 4	31,92
Cheveux SA 41,6	Procédé 1	27,56
	Procédé 2	29,56
	Procédé 3	26,69
	Procédé 4	35,24

Les mèches colorées selon le procédé 1 ou 3 selon l'invention présentent une valeur de L^* inférieure aux mèches colorées selon le procédé 2 ou 4 avec prétraitement aux sels métalliques : la couleur est plus foncée avec un procédé sans prétraitement, et ceci pour un temps de pause de la coloration de 20 et 30 mn.

- 5 Les procédés 1 et 2 sont aussi mis en œuvre sur mèches de cheveux permanentés à 90% de cheveux blancs (BP).

La coloration est évaluée comme décrit précédemment dans le système $L^*a^*b^*$. Dans ce système, L représente l'intensité, plus la valeur de L^* est faible, plus la coloration obtenue est intense. La chromaticité est mesurée par les valeurs a^* et b^* , a^* représentant l'axe rouge/vert et b^* l'axe jaune/bleu.

La sélectivité de la coloration qui est représentative de l'homogénéité de la coloration le long de la fibre, de la pointe à la racine des cheveux est évaluée selon ΔE , qui est la variation de la couleur entre les cheveux naturels teints et les cheveux permanentés teints, est obtenu à partir de la formule :

15

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

dans laquelle L^* représente l'intensité a^* et b^* , la chromaticité des cheveux naturels teints et L_o^* représente l'intensité et a_o^* et b_o^* la chromaticité des cheveux sensibilisés teints. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la sélectivité est faible et la coloration uniforme le long des cheveux.

20

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

	L^*	a^*	b^*	Sélectivité
BN procédé 1	27,51	14,06	1,83	3,30
BP procédé 1	24,24	14,42	1,61	
BN procédé 2	31,66	14,81	3,27	8,59
BP procédé 2	23,36	12,92	4,44	

25

L'homogénéité de la coloration est bien plus uniforme avec le procédé de la présente invention sans prétraitement.

REVENDICATIONS

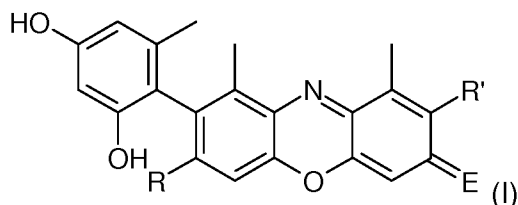
1. Composition de coloration qui comprend un ou plusieurs colorants naturels et un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi les alcools, éthers ou esters présentant une valeur du paramètre δH de solubilité d'Hansen inférieure ou égal à $15 \text{ Mpa}^{1/2}$.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le colorant naturel est choisi parmi les orcéines, la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, la chlorophylline, le sorgho les orcéines et le carmin cochenille.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle la composition de l'invention comprend une ou plusieurs orcéïnes.

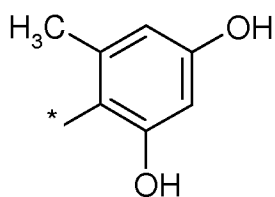
4. Composition selon la revendication 3 dans laquelle la composition comprend une ou plusieurs orcéïnes et un ou plusieurs colorants additionnels naturels choisis parmi la curcumine, la chlorophylline, l'isatine, le sorgho et le carmin cochenille.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 dans laquelle la ou les orcéïnes sont choisies parmi les orcéïnes de formule (I) suivantes :

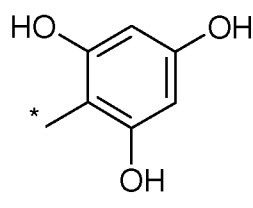


20 dans lesquelles R' représente un atome d'hydrogène, un radical benzénique substitué par un radical hydroxy ou alkyle, R représente NH₂ ou OH et E représente un atome d'oxygène ou un radical NH.

6. Composition selon la revendication 5 dans laquelle R' représente un atome d'hydrogène, un radical choisi parmi



(a) ou



(b)

* représentant la liaison covalente reliant le radical au reste de la formule (I).

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 dans laquelle les orcéïnes sont choisies parmi l' α -amino-orcéïne ou l' α -hydroxy-orcéïne.

5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 dans laquelle les orcéïnes sont choisies parmi la β -amino-orcéïne, la β -hydroxy-orcéïne, la β -amino-orcéinimine

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 dans laquelle les orcéïnes sont choisies parmi la γ -amino-orcéïne, la γ -hydroxy-orcéïne, la γ -amino-orcéinimine

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 dans laquelle l'orcéïne est l' α -hydroxy-orcéïne.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle les colorants naturels sont présents en quantité comprise entre 0,001 et 20 % en poids du poids de la composition.

15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de plus un ou plusieurs agents tensio-actifs et/ou un ou plusieurs polymères épaississants.

20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le solvant est choisi parmi les éthers de propylène glycol, l'alcool benzylique, les carbonates d'alkylène.

14. Composition selon la revendication 13 dans laquelle les carbonates d'alkylène sont choisis parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de glycérine, le carbonate de butylène.

25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins 70 % d'eau.

30 16. Kit comprenant une première composition anhydre comprenant un ou plusieurs colorants naturels telle que définis aux revendications 1 à 14, et une seconde composition aqueuse, la première et/ou la seconde composition comprenant un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi les alcools, éthers ou esters présentant une valeur du paramètre de solubilité δH d'Hansen inférieure ou égale à $15 \text{ Mpa}^{1/2}$.

17. Procédé de coloration des cheveux humains comprenant l'application sur les cheveux sans traitement préalable d'une composition telle que définie à l'une

quelconque des revendications 1 à 15 pendant un temps suffisant à l'obtention de la coloration désirée, suivie de façon optionnelle par une étape de rinçage.

18. Procédé de coloration des cheveux humains comprenant l'application sur les cheveux sans traitement préalable d'une composition comprenant une ou
5 plusieurs orcéïnes telle que définie à l'une quelconque des revendications 3 à 15 pendant un temps suffisant à l'obtention de la coloration désirée, suivie de façon optionnelle par une étape de rinçage.