

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : **3 020 943**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : **14 54403**

51 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/34 (2013.01), A 61 Q 5/10**

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

22 Date de dépôt : 16.05.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 20.11.15 Bulletin 15/47.

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 :

Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : LAGRANGE ALAIN et LALLEMAN BORIS.

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

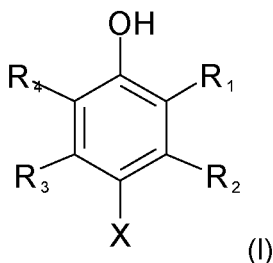
74 Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.

54 **COMPOSITION COMPRENANT UN COUPLEUR PHENOLIQUE PARTICULIER, ET UNE BASE D'OXYDATION.**

57 L'invention a pour objet une composition comprend au moins i) un coupleur de formule (I), ainsi que ses sels d'addition, ses isomères optiques, géométriques, ses tautomères ou ses solvates:

et
ii) au moins une base d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en oeuvre ladite composition.



formule (I) dans laquelle:

X représente un atome d'halogène, un groupe COOH ou un groupe amido -C(O)-NR₅R₆ avec R₅ et R₆, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,

R₁ à R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène; un groupe alkyle, ou un groupe alkoxy.

FR 3 020 943 - A1



COMPOSITION COMPRENANT UN COUPLEUR PHENOLIQUE PARTICULIER, ET UNE BASE D'OXYDATION

L'invention a pour objet une composition comprenant i) au moins un coupleur de type phénol para substitué particulier et ii) au moins une base d'oxydation ainsi qu'un
5 procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre ladite composition.

Depuis longtemps, de nombreuses personnes cherchent à modifier la couleur de leurs cheveux, et en particulier à masquer leurs cheveux blancs.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux pour obtenir des colorations dites permanentes avec
10 des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement des bases d'oxydation tels que des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols ou des composés hétérocycliques tels que des pyrazoles, des pyrazolinones ou des pyrazolo-pyridines. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui,
15 associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-
20 aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques ou pyridiniques. La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Le procédé de coloration d'oxydation consiste donc à appliquer sur les fibres
25 kératiniques, une composition tinctoriale comprenant des bases d'oxydation ou un mélange de bases d'oxydation et des coupleurs avec du peroxyde d'hydrogène à titre d'agent oxydant, à laisser diffuser, puis à rincer les fibres.

Cependant, la mise en œuvre de ces compositions tinctoriales peut présenter un certain nombre d'inconvénients. En effet, après application sur les fibres kératiniques,
30 la puissance tinctoriale obtenue peut ne pas être entièrement satisfaisante, voire faible, et conduire à une gamme restreinte de couleurs. Les colorations peuvent également ne pas être suffisamment tenaces face à des agents extérieurs tels que la lumière, les shampoings, la transpiration et être aussi trop sélectives, c'est-à-dire que l'écart de coloration est trop important le long d'une même fibre kératinique qui est différemment
35 sensibilisée entre sa pointe et sa racine.

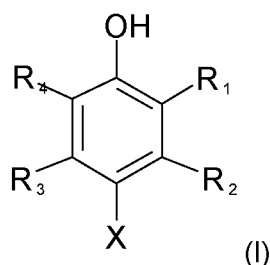
On cherche en outre à mettre en œuvre des composés présentant une bonne tolérance vis-à-vis des matières kératiniques, par exemple des composés d'origine naturelle.

On connaît du document FR1060793 des dérivés de résorcinol utilisés comme précurseurs de colorants d'oxydation, toutefois ces composés ne permettent pas de remplir la plupart des conditions requises ci-dessus.

L'un des objets de la présente invention est donc de proposer des compositions de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui sont notamment capables de conduire à un large champ de couleurs avec des colorations puissantes, peu sélectives et tenaces vis-à-vis des agents extérieurs (tels que les shampooings, la lumière, la transpiration ou les intempéries), qui soient bien tolérées et respectueuses des matières kératiniques.

Ce but est atteint par la présente invention qui a notamment pour objet une composition de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant :

i) au moins un coupleur de formule (I), ainsi que ses sels d'acide ou de base, organique ou minérale, ses isomères optiques, géométriques, ses tautomères ou ses solvates



20

formule (I) dans laquelle :

X représente un atome d'halogène, un groupe COOH ou un groupe amido $-C(O)-NR_5R_6$ avec R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,

R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle, ou un groupe alkoxy,

25

et

ii) au moins une base d'oxydation.

L'invention a aussi pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formule (I) pour la teinture par oxydation de fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Ces composés pour certains d'origine naturelle permettent l'obtention de compositions présentant un bon confort d'utilisation et bien tolérés par les matières kératiniques.

La composition de l'invention conduit à des colorations particulièrement puissantes, chromatiques et peu sélectives. La montée de la couleur sur des fibres kératiniques traitées avec la composition de l'invention est très satisfaisante. Elle permet également d'obtenir des colorations résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, telles que lumière, intempéries, lavage, transpiration. Les compositions conformes à l'invention permettent en outre d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs.

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

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

Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

L'expression « *au moins un* » est équivalente à l'expression « *un ou plusieurs* ».

- un radical « *alkyle* » est un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀, mieux en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, de préférence en C₁-C₆ ; particulièrement en C₁-C₄ tel que méthyle ou éthyle ;
- 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) alkoxy en C₁-C₄, iii) acylamino, iv) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote, v) phényle, vi) (C₁-C₆)alcoycarbonyle, vii) (C₁-C₆)alkylcarbonyloxy, viii) H-C(O)-O- ;

- un radical « *alkoxy* » est un radical alkyl-oxy ou alkyl-O- pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₆ préférentiellement en C₁-C₈; particulièrement en C₁-C₄ tel que méthoxy ou éthoxy, et lorsque le groupe alkoxy est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra ;
- un contre-ion anionique est organique ou minéral préférentiellement choisi parmi les anions halogénures tels que Cl⁻, Br⁻, I⁻, et les anions organiques tels que mésylates.

D'une manière générale, on entend par sels d'addition de composés les sels d'addition de ces composés soit avec un acide organique ou minéral, tel que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les dodécylbenzènesulfonates, les phosphates et les acétates de préférence les chlorhydrates, les citrates, les succinates, les tartrates, les phosphates, les lactates, soit avec une base organique ou minérale, telle que les hydroxydes ou carbonates de métaux alcalins ou alcalino terreux, l'ammoniaque, les amines organiques comme les alcanolamines .

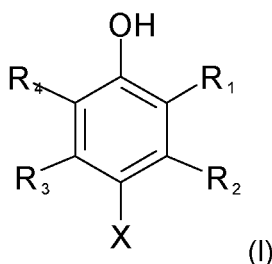
Les solvates de composés représentent plus particulièrement les hydrates de tels composés et/ou l'association de tels composés avec un alcool linéaire ou ramifié en C₁-C₄ tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.

La composition de la présente invention est particulièrement utile pour la coloration par oxydation de fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines.

i) Coupleur de formule (I)

25

La composition selon l'invention comprend au moins i) un coupleur de formule (I), ainsi que ses sels d'addition, ses isomères optiques, géométriques, ses tautomères ou ses solvates:



30 formule (I) dans laquelle :

X représente un atome d'halogène, un groupe COOH ou un groupe amido $-C(O)-NR_5R_6$ avec R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,

R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène; un
5 groupe alkyle, ou un groupe alkoxy,.

et

ii) au moins une base d'oxydation.

De préférence, X représente un atome d'halogène, de préférence de brome ou de
10 chlore, ou un groupe COOH.

Les groupes alkyle ou alkoxy peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être éventuellement substitués, de préférence les groupes alkyle ou alkoxy sont non substitués. De préférence encore, les groupes alkyle ou alkoxy sont des groupes non substitués en C_1-C_{20} .

15 De préférence, dans la formule (I), R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène; un groupe alkyle en C_1-C_{10} de préférence en C_1-C_8 , mieux en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthyle, ou un groupe alkoxy en C_1-C_{10} de préférence en C_1-C_8 , mieux en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthoxy.

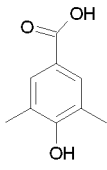
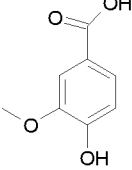
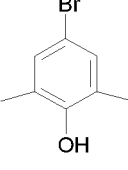
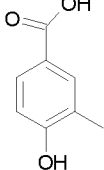
Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (I) est tel que R_2 et R_3
20 représentent un atome d'hydrogène.

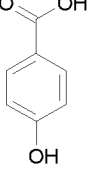
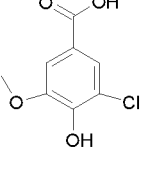
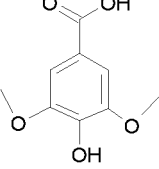
Selon un mode de réalisation préféré, R_1 et R_4 , identiques ou différents, représentent indépendamment un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthyle ou un groupe alkoxy en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthoxy.

25 De préférence encore, le composé de formule (I) est tel que R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthyle ou un groupe alkoxy en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthoxy.

De préférence encore, R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène, de préférence de brome ou de chlore, un groupe alkyle en C_1-C_6 , de préférence un groupe
30 méthyle ou un groupe alkoxy en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthoxy.

Les composés de formule peuvent être en particulier choisis parmi les composés suivants :

			
Acide 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzoïque	Acide vanillique	4-bromo-2,6-diméthylphénol	Acide 4-hydroxy-3-méthylbenzoïque

		
Acide para-hydroxybenzoïque	Acide 5-chloro-vanillique	Acide syringique

et leurs mélanges.

- 5 La ou les composé de formule (I) peuvent être présents dans la composition de l'invention en quantité allant de 0,0001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition, de préférence allant de 0,005 à 10 %, mieux de 0,01 à 6 % en poids.

10 ii) Base d'oxydation

La composition de l'invention comprend une ou plusieurs bases d'oxydation ii) distinctes du composé de formule (I).

- 15 Particulièrement les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition. Préférentiellement la ou les bases d'oxydation de l'invention sont choisies parmi les paraphénylènediamines et les bases hétérocycliques.

- 20 Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl

paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl
 5 paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la
 10 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl paraphénylènediamine la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

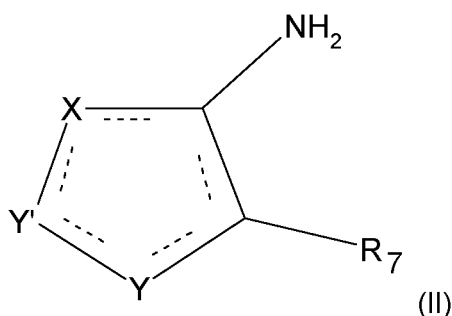
Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol,
 30 le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol,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

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

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

Selon un mode de réalisation préféré, les bases d'oxydation ii) sont choisies parmi les bases hétérocycliques, en particulier les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques et leurs mélanges.

10 De préférence encore, les bases d'oxydation ii) sont choisies parmi les composés de formule (II), leurs sels d'addition et leurs solvates :



formule (I) dans laquelle :

X désigne un groupement $-CO-$ ou $-CR_{10}-$,

15 Y désigne un atome d'azote ou un groupement $-NR_8$,

Y' désigne un atome d'azote ou un groupement $-NR_9$,

avec R_{10} représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C_1-C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) hydroxy ou amino,

20 R_8 représentant un groupement alkyle en C_1-C_4 substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,

R_9 représentant un groupement alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,

25 R_8 et R_9 d'une part, et R_9 et R_{10} d'autre part, pouvant former avec les atomes les portant un hétérocycle de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé,

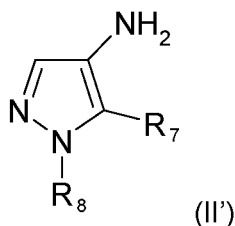
éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupements hydroxy, amino, alkyle en C₁-C₄,

R₇ représentant un groupement amino, un groupement alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, un groupement alcoxy en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,

le cycle contenant X, Y et Y' comportant au moins une double liaison.

Les bases d'oxydation de formule (II) ou leurs sels d'additions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de solvates, par exemple d'hydrates ou de solvates d'alcool linéaire ou ramifié tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

Dans une première variante préférée de l'invention, la ou les bases d'oxydation est (sont) choisie(s) parmi les composés de formule (II'), leurs sels d'addition et leurs solvates:



R₇ et R₈ ayant les mêmes définitions que précédemment.

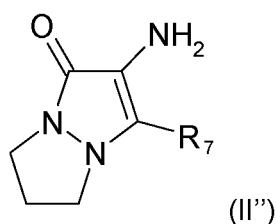
De préférence, R₈ représente un groupement alkyle en C₁-C₄ substitué par au moins un groupement hydroxy, en particulier un groupement hydroxyéthyle, et R₇ représente un groupement amino.

Dans cette variante, on préférera utiliser le 2-(4,5-diamino-1H-pyrazol-1-yl)éthanol ou l'un de ses sels d'addition.

Dans une seconde variante préférée de l'invention, R₈ et R₉ d'une part ou R₉ et R₁₀ d'autre part forment avec les atomes les portant un hétérocycle de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupements hydroxy, amino, alkyle en C₁-C₄.

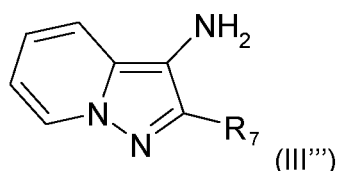
Dans cette seconde variante préférée, la ou les bases d'oxydation est(sont) choisie(s) de préférence parmi :

a) les composés de formule (II''), leurs sels d'addition, et leurs solvates :



R₇ ayant la même signification que précédemment, et de préférence, R₇ représentant un groupement amino ;

5 b) les composés de formule (II'''), leurs sels d'addition et leurs solvates :



R₇ ayant la même signification que précédemment, de préférence, R₇ représentant un groupement alcoxy en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, en particulier un groupement hydroxyéthoxy ; et

10 c) leurs mélanges.

Parmi ces composés de formule (II''), on préférera utiliser la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-A]pyrazol-1-one ou l'un de ses sels d'addition.

Parmi ces composés de formule (II'''), on préférera utiliser le 2-[3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl]oxy]éthanol ou l'un de ses sels d'addition.

15

La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentes en quantité allant de 0,0001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition, de préférence allant de 0,005 à 10 %, mieux de 0,01 à 6 % en poids.

20

Coupleurs additionnels :

La composition selon l'invention peut également contenir, outre le coupleur de formule (I) défini plus haut, un ou plusieurs coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment

citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

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

20 D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs additionnels 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.

25 Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs additionnels sont généralement présents en quantité allant de 0,001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 6 %.

Colorants additionnels :

30

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend également un ou plusieurs colorants directs, synthétiques ou naturels, choisis parmi les espèces ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.

A titre d'exemples de colorants directs convenables, on peut citer les colorants
 35 directs azoïques ; les colorants (poly)méthiniques tels que les cyanines, les

hémicyanines, et les styryles ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

5 Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer 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, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

10 Le ou les colorants directs s'ils sont présents représentent plus particulièrement de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15 **iii) Corps gras :**

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la composition de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras, de préférence un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante et pression atmosphérique (ou huile).

20 Par corps gras, on entend un composé organique insoluble dans l'eau à température ambiante ordinaire (25°C) et à la pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans les
25 solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, l'éthanol, le benzène, l'huile de vaseline ou le décaméthyl cyclopentasiloxane.

Ces corps gras ne sont ni polyoxyéthylénés ni polyglycérolés. Ils sont différents des acides gras car les acides gras salifiés constituent des savons généralement solubles
30 en milieux aqueux.

Les corps gras sont notamment choisis parmi les hydrocarbures et en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone et en particulier les alcanes, les huiles d'origine animale, les huiles d'origine végétale, les glycérides synthétiques, les triglycérides

naturels, ou huiles fluorées d'origine synthétique, les alcools gras différents des glycérides naturels ou synthétiques, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les cires non siliconées, les silicones.

Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement un ou plusieurs groupements hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant 6 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitués, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

En ce qui concerne les alcanes en C_6 - C_{16} , ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le dodécane, undécane, tridécane les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane. Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés de plus de 16 atomes de carbone, peuvent être choisis parmi les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®.

Parmi les huiles animales on peut citer le perhydrosqualène.

Parmi les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, on peut citer les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel;

Parmi les huiles fluorées, on peut citer le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC® PC1" et "FLUTEC® PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL®" par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M.

Les alcools gras utilisables dans les compositions cosmétiques de l'invention sont

saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, et comportent de 6 à 30 atomes de carbone et plus particulièrement de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique.

La cire ou les cires susceptibles d'être utilisées dans la composition cosmétique sont choisies notamment, parmi la cire de Carnauba, la cire de Candelilla, et la cire d'Alfa, la cire de paraffine, l'ozokérite, les cires végétales comme la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée ou les cires absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la société BERTIN (France), les cires animales comme les cires d'abeilles, ou les cires d'abeilles modifiées (cerabellina) ; d'autres cires ou matières premières cireuses utilisables selon l'invention sont notamment les cires marines telles que celle vendue par la Société SOPHIM sous la référence M82, les cires de polyéthylène ou de polyoléfines en général.

En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés ci-dessus, on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C_1-C_{26} et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C_1-C_{26} , le nombre total de carbone des esters étant plus particulièrement supérieur ou égal à 10.

Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en $C_{12}-C_{15}$; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, de mirystyle, de stéaryle le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters

d'acides di ou tricarboxyliques en C_4 - C_{22} et d'alcools en C_1 - C_{22} et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C_2 - C_{26} .

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprâte de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisononate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol.

Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle, d'isopropyle, de myristyle, de cétyle, de stéaryle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et l'isononanoate d'isononyle, l'octanoate de cétyle.

La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et diesters de sucres d'acides gras en C_6 - C_{30} , de préférence en C_{12} - C_{22} . Il est rappelé que l'on entend par « *sucré* », des composés hydrocarbonés oxygénés qui possèdent plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

Comme sucres convenables, on peut citer par exemple le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose, et leurs dérivés notamment alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose.

Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et d'acides gras en C_6 - C_{30} , de préférence en C_{12} - C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

Les esters selon cette variante peuvent être également choisis parmi les mono-, di-

, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.

Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate, béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linolénate, caprate, arachidonates, ou leurs mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitate, oléo-stéarate, palmito-
5 stéarate.

Plus particulièrement, on utilise les mono- et di- esters et notamment les mono- ou di- oléate, stéarate, béhénate, oléopalmitate, linoléate, linolénate, oléostéarate, de saccharose, de glucose ou de méthylglucose.

On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Glucate® DO
10 par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.

On peut aussi citer à titre d'exemples d'esters ou de mélanges d'esters de sucre d'acide gras :

- les produits vendus sous les dénominations F160, F140, F110, F90, F70, SL40 par la société Crodesta, désignant respectivement les palmito-stéarates de sucrose
15 formés de 73 % de monoester et 27 % de di- et tri-ester, de 61 % de monoester et 39 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 52 % de monoester et 48 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 45 % de monoester et 55 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 39 % de monoester et 61 % de di-, tri-, et tétra-ester, et le mono-laurate de sucrose;

- les produits vendus sous la dénomination Ryoto Sugar Esters par exemple
20 référencés B370 et correspondant au béhénate de saccharose formé de 20 % de monoester et 80 % de di-triester-polyester;

- le mono-di-palmito-stéarate de sucrose commercialisé par la société Goldschmidt sous la dénomination Tegosoft® PSE.

Les silicones utilisables dans la composition cosmétique (A) de la présente
25 invention, sont des silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de $5 \cdot 10^{-6}$ à $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C et de préférence $1 \cdot 10^{-5}$ à $1 \text{ m}^2/\text{s}$.

Les silicones utilisables conformément à l'invention peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les
30 polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements poly(oxyalkylène), les groupements aminés et les groupements alcoxy.

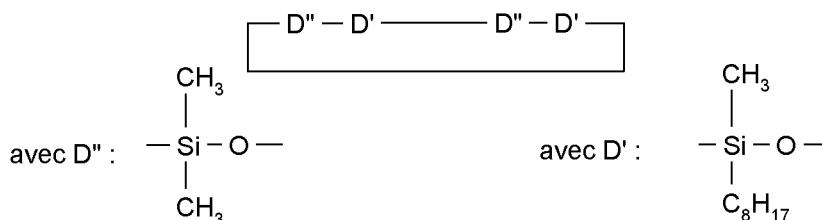
Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL
35 "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press. Elles peuvent être

volatiles ou non volatiles.

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

- 5 les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE® 70045 V2 par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7158 par UNION CARBIDE, et
10 SILBIONE® 70045 V5 par RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/méthylalkylsiloxane, tel que la SILICONE VOLATILE® FZ 3109 commercialisée par la société UNION CARBIDE, de formule :



- 15 On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

- 20 (ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25° C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan.
25 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles, des gommes et des résines de polydialkylsiloxanes, des polyorganosiloxanes modifiés par les groupements organofonctionnels ci-dessus ainsi que leurs mélanges.

- 30 Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl. La viscosité des silicones est mesurée à 25°C selon la norme

ASTM 445 Appendice C.

Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :

- 5 - les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;
- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité 60 000 mm²/s ;
- 10 - les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de diméthiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.

15 Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C₁-C₂₀) siloxanes.

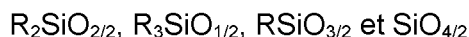
Les gommages de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment des polydialkylsiloxanes, de préférence des polydiméthylsiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000
20 utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane ou leurs mélanges.

25 Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou diméthiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;
- 30 - les mélanges d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;
- 35 - les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement

d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m²/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10-6m²/s. Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une
5 huile SF 96.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les motifs :



dans lesquelles R représente un alkyl possédant 1 à 16 atomes de carbone. Parmi ces
10 produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un groupe alkyle inférieur en C₁-C₄, plus particulièrement méthyle.

On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont des
15 silicones de structure diméthyl/triméthyl siloxane.

On peut également citer les résines du type triméthylsiloxysilicate commercialisées notamment sous les dénominations X22-4914, X21-5034 et X21-5037 par la société SHIN-ETSU.

Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des
20 silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.

Outre, les silicones décrites ci-dessus les silicones organomodifiées peuvent être des polydiaryl siloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkyl-
25 arylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment.

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10⁻⁵ à 5.10⁻²m²/s à 25°C.

30 Parmi ces polyalkylarylsiloxanes, on peut citer à titre d'exemple les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

- les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;
- les huiles des séries RHODORSIL® 70 633 et 763 de RHODIA ;
- l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- 35 - les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;

- les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;

- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

5 Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en C₆-C₂₄ tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la
10 dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C₁₂)-méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

- des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société
15 GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C₁-C₄ ;

- des groupements alcoylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX®
20 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT.

Les corps gras sont avantageusement choisis parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone et en particulier les alcanes, les huiles d'origine végétale, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les silicones ou leurs mélanges.

25 De préférence, le corps gras est une huile (composé liquide à la température de 25 °C et à la pression atmosphérique).

De préférence, le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides ou leurs mélanges. Mieux encore le corps gras est choisi parmi l'huile de
30 vaseline et l'octyldodécanol.

Selon un mode de réalisation préféré, les corps gras, de préférence liquides, sont présents dans une teneur supérieure ou égale à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence supérieure ou égale à 20% en poids, mieux supérieure ou égale à 30% en poids, encore mieux supérieure ou égale à 40% en
35 poids..

La teneur en corps gras dans la composition selon l'invention peut aller de 5 à 90% en poids, de préférence de 10 à 80% en poids, plus particulièrement de 20 à 80% en poids, mieux de 25 à 75% en poids, et tout particulièrement de 40 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition.

5

iv) Catalyseurs métalliques

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs catalyseurs métalliques.

10 Les « *catalyseurs métalliques* » sont des composés qui comportent dans leur structure un ou plusieurs métaux.

Les métaux sont choisis parmi les métaux de transition, les métaux de terres rares et leurs alliages. En particulier, les métaux sont choisis parmi les métaux de transition et les métaux de terres de rares.

15 Parmi les métaux de transition, on peut notamment citer le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le zinc, le platine, le nickel, le titane, l'argent, le zirconium, le chrome, le molybdène, le tungstène, le platine, l'or, le vanadium et parmi ceux-ci tout particulièrement le manganèse.

Parmi les métaux de terre rare, on peut notamment citer le cérium.

20 Ainsi les catalyseurs métalliques sont notamment des catalyseurs à base de métaux de transition et de métaux de terres rares, et plus particulièrement des catalyseurs à base de manganèse, de vanadium ou de cérium.

Les catalyseurs métalliques mis en œuvre peuvent se trouver sous forme de sels métalliques, d'oxydes métalliques, de complexes métalliques et leurs mélanges.

25 Par « *complexes métalliques* », on entend au sens de la présente invention des systèmes dans lesquels l'ion métallique, c'est-à-dire l'atome central, est lié à un ou plusieurs donneurs d'électrons, appelés ligands, par le biais de liaisons chimiques. Comme exemple on peut citer les porphyrines et les phtalocyanines notamment cationiques.

30 De préférence, les catalyseurs métalliques mis en œuvre dans le procédé de coloration sont choisis parmi les sels de métaux.

Au sens de la présente invention, on entend par « *sels de métaux* », les sels issus de l'action d'un acide sur un métal.

35 Préférentiellement, les catalyseurs métalliques mis en œuvre dans le procédé de coloration sont choisis parmi les sels de métaux de transition, tels que les sels de

manganèse, et les sels de métaux de terres rares, tels que les sels de cérium, ainsi que leurs mélanges.

Les sels métalliques peuvent être des sels inorganiques ou organiques.

5 Selon une variante, les sels de métaux sont inorganiques et peuvent être choisis parmi les halogénures, les carbonates, les sulfates et les phosphates, notamment les halogénures hydratés ou non.

Selon une autre variante préférée, les sels métalliques sont de degré d'oxydation II et possède deux ligands issu d'acide carboxylique en C₂-C₁₀ ou de (poly)hydroxyacide.

10 Par « acide carboxylique » on entend un acide carboxylique comprenant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence linéaire et/ou saturée, comprenant de 1 à 10 atome de carbone, et comprenant de 1 à 4 groupes carboxyliques –C(O)-OH, dont au moins une desdites fonctions –C(O)-OH est sous la forme carboxylate –C(O)-O⁻ complexée avec l'atome de métal, de préférence Mn(II).

15 Par « (poly)hydroxyacide » on entend tout acide carboxylique qui comprend une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence saturée et/ou linéaire, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et de 1 à 9 groupes hydroxy, et comprenant de 1 à 4 groupes carboxyliques –C(O)-OH, dont au moins une desdites fonctions –C(O)-OH est sous la forme carboxylate –C(O)-O⁻ complexée avec
20 l'atome de métal, de préférence Mn(II).

Plus particulièrement le sel métallique est complexé par deux groupes carboxylates tels que celui de formule (II) :



ainsi que ses solvates tels que les hydrates et leurs énantiomères

25 Formule (II) dans laquelle :

- M représente un métal (II) ou métal²⁺ de degré d'oxydation 2,
- R_a et R_b, identiques ou différents, représentent un groupe (poly)(hydroxy)(C₁-C₆)alkyle. Particulièrement, les catalyseurs métalliques sont choisis parmi les sels d'acide organique de métaux de transition, notamment de manganèse, et les sels
30 inorganiques de métaux de terres rare, notamment de cérium.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le manganèse n'est pas un oxyde mais un sel de manganèse.

Les sels de métaux organiques peuvent être plus particulièrement choisis parmi les sels d'acides organiques tels que les citrates, les lactates, les glycolates, les
35 gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates et les tartrates,

notamment les gluconates.

Plus préférentiellement, les catalyseurs métalliques sont choisis parmi le gluconate de manganèse et le chlorure de cérium heptahydrate, notamment le gluconate de manganèse. De préférence le ou les catalyseurs métalliques sont choisis parmi les
5 composés de formule (II) et plus particulièrement représenté du gluconate de manganèse.

Les catalyseurs métalliques peuvent être présents dans une teneur allant de 0,001 à 10% en poids, de préférence dans une teneur allant de 0,001 à 1% en poids, mieux allant de 0,01 à 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition.
10

La compositions de l'invention est de préférence cosmétique. la composition selon l'invention peut être une composition aqueuse.

Par « *composition aqueuse* », on entend une composition comprenant plus de 5 %
15 en poids d'eau, de préférence plus de 10 % en poids d'eau, et de manière encore plus avantageuse plus de 20 % en poids d'eau.

Encore plus préférentiellement la concentration en eau des compositions de l'invention peut aller de 10 à 90 %, mieux de 20 à 80 % du poids total de la composition. Les compositions de l'invention peuvent éventuellement comprendre un
20 ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C₂-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le glycérol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du
25 diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Le ou les solvants organiques, s'ils sont présents, représentent une teneur allant habituellement de 1 à 40 % en poids, et de préférence allant de 5 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition les contenant.
30

Les adjuvants :

La composition de l'invention comprenant le ou les coupleurs de formule (I) de l'invention peut contenir en outre des ingrédients additionnels.

35 La composition conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants

utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

10 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.

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

La composition selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 Le pH

Le pH de la composition conforme à l'invention varie généralement de 2 à 12, et de préférence de 4 à 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalins additionnels, tels que ceux mentionnés ci-après habituellement
25 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, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique,
30 l'acide lactique, les acides sulfoniques.

v) Les agents alcalins :

De préférence, la composition tinctoriale comprend un ou plusieurs agents alcalins,
35 organiques ou minéraux, de préférence organiques.

Le ou les agents alcalins peuvent être minéraux ou organiques.

Le ou les agents alcalins minéraux sont de préférence choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins tels que les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium, les hydroxydes de sodium ou de potassium ou leurs
5 mélanges.

Le ou les agents alcalins organiques sont de préférence choisis parmi les amines organiques dont le pK_b à 25°C est inférieur à 12, et de préférence inférieur à 10, encore plus avantageusement inférieur à 6. Il est à noter qu'il s'agit du pK_b correspondant à la fonction de basicité la plus élevée. En outre, les amines organiques
10 ne comprennent pas de chaîne grasse, alkyle ou alcényle, comprenant plus de dix atomes de carbone.

Le ou les agents alcalins organiques sont par exemple choisis parmi les alcanolamines, les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule (III) suivante :



Formule (III) dans laquelle W est un radical divalent alkylène en C_1-C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_6 , et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR_u ; R_x , R_y , R_z , R_t , R_u et identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un
20 radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6 , aminoalkyle en C_1-C_6 .

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

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

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

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

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

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

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

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à
15 la formule (IV) suivante, ainsi que leurs sels $R-CH_2-CH(NH_2)-C(O)-OH$ (IV) dans laquelle R représente un groupe choisi parmi imidazolyle, de préférence imidazolyl-4-yl ; aminopropyle ; aminoéthyle ; $-(CH_2)_2N(H)-C(O)-NH_2$; et $-(CH_2)_2-N(H)-C(NH)-NH_2$.

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

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

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

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les composés comportant une
fonction guanidine. A titre d'amines de ce type utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer outre l'arginine déjà mentionnée à titre d'acide aminé, la
30 créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycoyamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidino-propionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)-éthane-1-sulfonique.

A titre de composés hybrides on peut mentionner les sels des amines citées
précédemment avec des acides comme l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique.

35 On peut en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de

monoéthanolamine.

De préférence le ou les agents alcalins présents dans la composition de l'invention sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, les acides aminés sous forme neutre ou ionique, en particulier les acides aminés basiques, et de préférence
5 correspondants à ceux de formule (III).

Encore plus préférentiellement le ou les agents alcalins sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, tout particulièrement la monoéthanolamine (MEA).

Mieux encore le ou les agents alcalins sont choisis parmi les alcanolamines, tout particulièrement la monoéthanolamine (MEA).

10

vi) Agent oxydant chimique :

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition selon l'invention comprend au moins un agent oxydant chimique. On entend par « *agent oxydant chimique* » un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.
15

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
20 peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Plus particulièrement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et
25 leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. L'agent oxydant chimique est avantageusement le peroxyde d'hydrogène.

La concentration en agents oxydants chimiques peut varier plus particulièrement de 0,1 à 50% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux de 1 à 15% en poids par rapport au poids de la composition le comprenant.

30

Selon un mode de réalisation, le ou les agents oxydants chimiques sont présents dans une composition dite oxydante à utiliser et de préférence à mélanger au moment de l'emploi avec la composition comprenant un ou plusieurs composés de formule (I) .

35 La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés

classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

5 Procédé de coloration :

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines tels que les cheveux, consistant à mettre en oeuvre la composition selon l'invention comprenant au moins les composés i) et ii) tels que définis précédemment.

En particulier, le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les fibres kératiniques une composition tinctoriale selon l'invention telle que définie précédemment, en présence d'au moins un agent oxydant chimique tel que défini précédemment pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration désirée.

La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et le ou les agents oxydants chimiques peuvent être ajoutés à la composition tinctoriale de l'invention juste au moment de l'emploi ou peu(ven)t être mis en oeuvre à partir d'une composition oxydante le(s) contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation, la composition oxydante comprend au moins un corps gras, de préférence liquide, choisi parmi les corps gras mentionnés plus haut. Plus particulièrement la composition oxydante présente une teneur en corps gras, de préférence liquide, supérieure ou égale à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence supérieure ou égale à 15% en poids, mieux supérieure ou égale à 20% en poids.

La teneur en corps gras dans la composition oxydante peut aller de 10 à 90% en poids, et encore plus particulièrement allant de 20 à 80 % en poids, mieux de 20 à 50% en poids de la composition oxydante.

Selon un mode de réalisation de l'invention la composition qui comprend les ingrédients i) et ii) et éventuellement iii) à vi) telle que décrite précédemment est obtenue par mélange d'au moins deux compositions, de préférence deux ou trois compositions.

Selon une variante particulière de l'invention le procédé met en oeuvre une composition colorante qui est issue du mélange de deux compositions :

une composition (A) comprenant :

- au moins i) une base d'oxydation telle que définie précédemment;
- au moins ii) un coupleur de formule (I) tel que défini précédemment ;
- éventuellement au moins un agent alcalin v) tel que défini précédemment ; et

5 une composition oxydante (B) comprenant :

- au moins un agent oxydant chimique vi) tel que défini précédemment ;
- au moins une des compositions (A) et (B) comprenant :
 - o au moins iii) un corps gras tel que défini précédemment, et
 - o éventuellement au moins iv) un catalyseur métallique tel que défini

10

étant entendu que la teneur en corps gras de la composition selon l'invention résultant du mélange des compositions (A)+(B) est supérieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence supérieure ou égale à 20% en poids, mieux supérieure ou égale à 30% en poids, encore mieux supérieure ou

15 égale à 40% en poids.

Selon une variante, le procédé précédent met en œuvre, une composition colorante qui est issue du mélange de trois compositions, les trois compositions étant aqueuses ou au moins l'une d'entre elles étant anhydre.

20 Dans un procédé particulier de l'invention, on utilise deux compositions aqueuses (B') et (C') et une composition anhydre (A'),

- la composition anhydre (A') comprenant au moins iii) un corps gras tel que défini précédemment,
- la composition (B') comprenant :
 - o au moins i) une base d'oxydation telle que définie précédemment ;
 - o au moins ii) un coupleur hétéroaryle de formule (I) ou (I') tel que défini précédemment ; et
- la composition (C') comprenant :
 - o au moins vi) un agent oxydant chimique tel que défini précédemment :

25

30 étant entendu que :

- éventuellement au moins v) un agent alcalin tel que défini précédemment ; qui est compris dans les compositions (A') et/ou (B') et de préférence uniquement dans la composition (B') ;

- éventuellement au moins iv) un catalyseur métallique tel que défini précédemment étant présent dans l'une au moins des 3 compositions (A'), (B') ou (C') ;
- ces trois compositions étant telles que la teneur en corps gras de la composition colorante résultant du mélange des trois compositions (A')+(B')+(C') est supérieure ou égale à 10 %, en particulier supérieure ou égale à 20%, plus particulièrement supérieure ou égale à 30%, et de préférence supérieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition issue du mélange de (A')+(B')+(C').

De préférence, la composition (A') présente une teneur en corps gras est supérieure ou égale à 20 %, en particulier supérieure ou égale à 30%, plus particulièrement supérieure ou égale à 40%, et de préférence supérieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition (A').

Le mélange obtenu selon les procédés précédents est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

Selon un mode de réalisation, les procédés telles que décrits plus haut comprennent une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition comprenant au moins un catalyseur métallique, de préférence avant la composition selon l'invention comprenant au moins les composés i) et ii) .

La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le kit :

L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture comprenant un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie précédemment dans le procédé de coloration, et au moins un deuxième compartiment renfermant la composition (B) telle que définie précédemment dans le procédé, les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant

application, la composition après mélange de (A)+(B) est telle que la quantité en corps gras est supérieure ou égale à 10 %, en particulier supérieure ou égale à 20%, plus particulièrement supérieure ou égale à 30%, et de préférence supérieure ou égale à 40 % en poids au poids total de la composition issue du mélange de (A)+(B). Selon une
5 variante le dispositif à plusieurs compartiments de l'invention est tel que dans un premier compartiment contient une composition tinctoriale comprenant les ingrédients i) et ii) et éventuellement iii) à v) tels que définis précédemment et un deuxième compartiment contient au moins vi) un agent oxydant chimique tel que défini précédemment.

10

L'invention concerne aussi concerne un second dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant la composition (A') telle que décrite ci dessus et un deuxième compartiment renfermant une composition cosmétique (B') telle que décrite ci-dessus et au moins un troisième compartiment comprenant la
15 composition (C') telle que décrite ci-dessus , les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, pour donner la composition selon l'invention ; la quantité en corps gras dans la composition est supérieure ou égale à 10 %, en particulier supérieure ou égale à 20%, plus particulièrement supérieure ou égale à 30%, et de préférence supérieure ou égale à 40 % en poids par rapport au
20 poids total de la composition issue du mélange des compositions (A'), (B') et (C').

Ces dispositifs ou kits peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

25

A partir de ces dispositifs, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale comprenant au moins i) une base d'oxydation et au moins ii) un coupleur de formule (I) tel que défini précédemment et avec au moins vi) un agent oxydant chimique, et l'application du mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer
30 la coloration désirée.

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

EXEMPLES

Une composition colorante est réalisée au moment de l'emploi, par mélange des trois compositions A, B et C suivantes :

- 5 3,35 g de la composition A
 1,35 g de la composition B
 5 g de la composition C.

Composition A

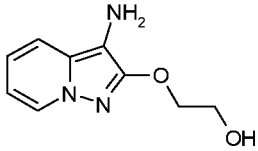
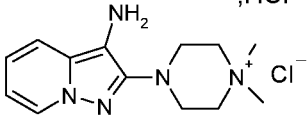
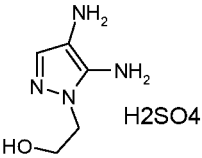
10

Huile de vaseline	64.5g
Octyl-2-dodécanol	11.5g
Hectorite modifiée distéaryl diméthyl ammonium	3g
Carbonate de propylène	1g
Mono-laurate de sorbinat oxyéthyléné (4 OE)	11g
Distéarate de glycol	8g
Alcool laurique oxyéthyléné (2 OE)	1g

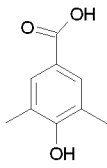
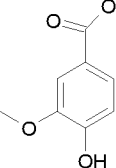
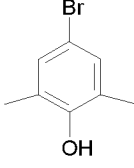
Composition B

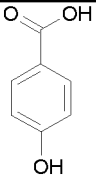
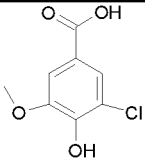
Base d'oxydation* a, b ou c	20.10 ⁻³ mol%
Composé de formule (I)** 1, 2, 3, 4 ou 5	20.10 ⁻³ mol%
Monoéthanolamine	15.3g
Métabisulfite de sodium	0.7g
Acide L-ascorbique	0.25g
Propylène glycol	6.2g
Ethanol	15.5g
Hexylène glycol	3g
Dipropylène glycol	3g
Alcool Benzylque	7g
EDTA	0.287g
Eau	qsp100g

Base d'oxydation *

a	
	HYDROXYETHOXY AMINOPYRAZOLOPYRIDINE HCL commercialisé sous la dénomination IMEXINE FAM par CHIMEX
b	
	4-(3-AMINOPYRAZOLO[1,5-A]PYRIDIN-2-YL)-1,1-DIMETHYLPIPERAZIN-1-IUM CHLORIDE HYDROCHLORIDE
c	
	1-HYDROXYETHYL 4,5-DIAMINO PYRAZOLE SULFATE commercialisé sous la dénomination JAROCOL AHP par VIVIMED

Composé de formule (I) **

1	2	3
		
acide 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzoïque	Acide vanillique	4-bromo-2,6-diméthyl phénol

4	5
	
para-hydroxybenzoic acid	5-chloro-vanillic acid

Composition C (oxydant)

Peroxyde d'hydrogène en solution à 50%	12g
Huile de vaseline	20g
Alcool cétylstéarylique (C16/C18 30/70)	8g
Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33OE)	3g
Pyrophosphate tetra-sodique, 10H ₂ O	0.03g
Sodium hexahydroxystannate	0.04g
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40%	0.15g
Chlorure de poly-diméthyl di-allyl ammonium dans l'eau à 40% non stabilisé	0.5g
Poly[dichlorure de (diméthyliminio)-1,3-propane diyl(diméthyliminio)-1,6-hexanedyl] en solution aqueuse à 60%	0.25g
Amides d'acides de colza oxyéthyléné (4OE) protégé	1.3g
Vitamine E	0.1g
Glycérol	0.5g
Acide phosphorique	qsp pH 2.2
Eau	QSP 100

Chacun des composés de formule 1, 2, 3 4 et 5 est appliqué en association avec
5 chacune des bases hétérocycliques a, b et c:

Procédé de coloration

Des mèches de cheveux caucasiens naturels (BN) à 90% de cheveux blancs sont
10 traités par chaque composition colorante issue de 9,7g du mélange de A+ B +C qui est alors laissé poser 35 minutes à température ambiante.

A l'issue de ce temps de pose, les mèches sont lavées avec le shampooing iNOA POST, rincées, puis séchées au casque.

Résultats colorimétriques :

- 5 La coloration des cheveux est évaluée à l'aide d'un spectro-colorimètre MINOLTA CM-3600D (illuminant D65, angle 10°, valeurs SCI) pour les mesures colorimétriques L*, a*, b*.

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

10

La variation de coloration entre les mèches colorées de cheveux blancs naturels non traités (témoin) et après traitement sont définis par (ΔE^*) :

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

- 15 Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées sur les mèches de cheveux traitées et L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées des cheveux non traités.

Plus la valeur de ΔE est importante, plus la différence de couleur entre les mèches témoins (non colorées) et les mèches colorées est importante, c'est-à-dire plus la montée de la coloration est importante.

20

Les résultats colorimétriques sont rassemblés dans le tableau suivant.

	Couleur	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	δE^*_{ab} (D65)
Témoin	-	60.4	0.75	13.95	-
Composé 1					
+ base a	violet	19.8	16.2	-5.66	47.7
+ base b	bleu	18.6	2.69	-15.3	51
+ base c	rouge	25.4	32.9	3.88	48.6

Composé 2					
+ base a	violet	31.5	17.6	-4.59	38.2
+ base b	vert	47.9	-4.01	4.33	16.5
+ base c	rouge	29.9	28.6	-1.95	44.3
Composé 3					
+ base a	violet	21.2	17.3	-3.97	46.2
Composé 4					
+ base a	marron nacré	33.5	12.4	-1.02	32.9
Composé 5					
+ base a	violet	36.48	13.74	2.29	33.77

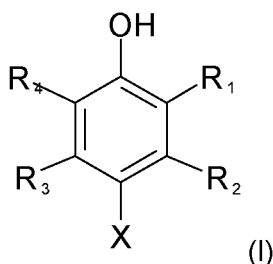
Les mèches traitées avec les compositions selon l'invention présentent des valeurs de ΔE élevées, soit une bonne montée de la coloration.

Les compositions selon l'invention conduisent à des colorations puissantes, variées.

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant :

5 i) au moins un colorant de formule (I), ainsi que ses sels d'acide ou de base, organique ou minérale, ses isomères optiques, géométriques, ses tautomères ou ses solvates



formule (I) dans laquelle :

10 X représente un atome d'halogène, un groupe COOH ou un groupe amido $-C(O)-NR_5R_6$ avec R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,

R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène; un groupe alkyle, ou un groupe alkoxy,

et

15 ii) au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication précédente dans laquelle le composé de formule (I) est tel que X représente un atome d'halogène, de préférence de brome ou de chlore, ou un groupe COOH.

20

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le composé de formule (I) est tel que R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène; un groupe alkyle en en C_1-C_{10} , de préférence en C_1-C_8 , mieux en C_1-C_6 , ou un groupe alkoxy en C_1-C_{10} de préférence en C_1-C_8 , mieux en C_1-C_6 .

25

4. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé de formule (I) est tel que R_2 et R_3 représentent un atome d'hydrogène.

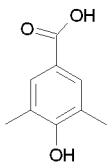
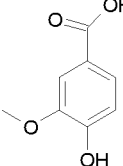
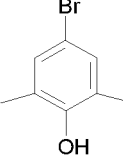
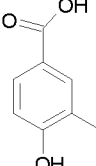
5. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé de formule (I) est tel que R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthyle ou un groupe alkoxy en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthoxy.

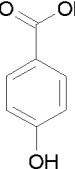
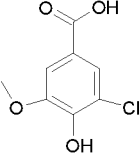
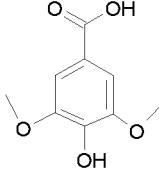
5

6. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé de formule (I) est tel que R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène, de préférence de brome ou de chlore, un groupe alkyle en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthyle ou un groupe alkoxy en C_1-C_6 , de préférence un groupe méthoxy.

10

7. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé de formule (I) est choisi parmi les composé suivants :

			
Acide 4-hydroxy-3,5-dimethylbenzoïque	Acide vanillique	4-bromo-2,6-dimethylphénol	Acide 4-hydroxy-3-methylbenzoïque

		
Acide para-hydroxybenzoïque	Acide 5-chloro-vanillique	Acide syringique

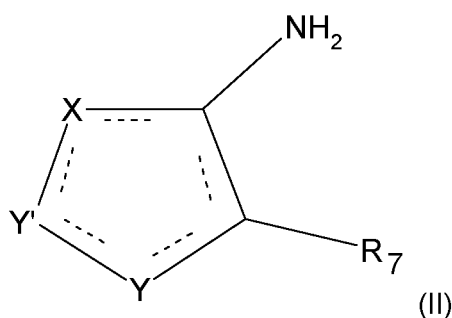
15

et leurs mélanges

8. Composition selon une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la ou les bases d'oxydation b) sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition ; de préférence choisies parmi les bases hétérocycliques telles que les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

20

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la ou les bases d'oxydation ii) sont choisies parmi les composés de formule (II), leurs sels d'addition ou leurs solvates :



5

formule (II) dans laquelle :

X désigne un groupement $-\text{CO}-$ ou $-\text{CR}_{10}-$,

Y désigne un atome d'azote ou un groupement $-\text{NR}_8$,

Y' désigne un atome d'azote ou un groupement $-\text{NR}_9$,

10 avec R_{10} représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) hydroxy ou amino,

R_8 représentant un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,

15 R_9 représentant un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,

R_8 et R_9 d'une part, et R_9 et R_{10} d'autre part, pouvant former avec les atomes les portant un hétérocycle de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupements hydroxy, amino, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

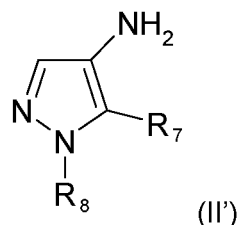
20

R_7 représentant un groupement amino, un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, un groupement alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,

25

le cycle contenant X, Y et Y' comportant au moins une double liaison.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce la ou les bases d'oxydation ii) sont choisies parmi les composés de formule (II'), leurs sels d'addition ou leurs solvates :



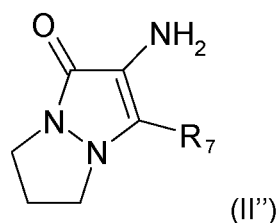
5 R₇ représentant un groupement amino, un groupement alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, un groupement alcoxy en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, et

10 R₈ représentant un groupement alkyle en C₁-C₄ substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que les bases d'oxydation de formule (II') sont telles que R₈ et R₉ d'une part ou R₉ et R₁₀ d'autre part forment avec les atomes les portant un hétérocycle de 5 à 7 chaînons, saturé ou
15 insaturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupements hydroxy, amino, alkyle en C₁-C₄.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que laquelle la ou les bases d'oxydation ii) sont choisies parmi :

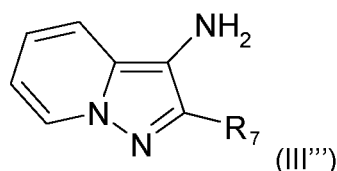
20 a) les composés de formule (II''), leurs sels d'addition, et leurs solvates :



R₇ représentant un groupement amino, un groupement alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, un groupement alcoxy en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs

groupements hydroxy ou amino, de préférence R_7 représentant un groupement amino ;

b) les composés de formule (III'''), leurs sels d'addition et leurs solvates :



5 R_7 représentant un groupement amino, un groupement alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, un groupement alcoxy en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, de préférence R_7 représentant un
 10 groupement alcoxy en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement hydroxy, en particulier un groupement hydroxyéthoxy ;
 et leurs mélanges.

13. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée en ce que les bases d'oxydation ii) sont choisies parmi le 2-(4,5-
 15 diamino-1H-pyrazol-1-yl)éthanol, la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-A]pyrazol-1-one, le 2-[3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl]oxy]éthanol ou l'un de leurs sels d'addition, et leurs mélanges.

14. Composition selon une quelconque des revendications précédentes
 20 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un corps gras, de préférence liquide, en une teneur supérieure ou égale à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence supérieure ou égale à 20% en poids, mieux supérieure ou égale à 30% en poids, encore mieux supérieure ou égale à 40% en poids.

25 15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les corps gras sont choisis parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C_6 - C_{16} , les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides ou leurs mélanges, de préférence parmi l'huile de vaseline et l'octyldodécanol.

16. Composition selon une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs agents oxydants chimiques, l'agent oxydant chimique étant de préférence le peroxyde d'hydrogène.

5 17. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines tels que les cheveux, consistant à mettre en œuvre la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, en présence d'un ou plusieurs agents oxydants.

10 18. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la composition colorante est issue du mélange de deux compositions :

une composition (A) comprenant :

- au moins un coupleur i) de formule (I) tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 7 ;

15 - au moins une base d'oxydation ii) telle que définie dans une quelconque des revendications 8 à 13 ;

- éventuellement au moins un agent alcalin; et

une composition (B) comprenant :

- au moins un agent oxydant chimique;

20 - au moins une des compositions (A) et (B) comprenant :

o au moins iii) un corps gras tel que défini dans la revendication 15, et

o éventuellement au moins un catalyseur métallique,

étant entendu que la teneur en corps gras de la composition résultant du mélange des compositions (A)+(B) est supérieure ou égale à 10 %, en particulier supérieure ou

25 égale à 20%, plus particulièrement supérieure ou égale à 30%, et de préférence supérieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel la composition est issue du mélange de trois compositions :

30 - une composition anhydre (A') comprenant au moins iii) un corps gras tel que défini dans la revendication 15 ;

- une composition (B') comprenant :

o au moins i) un coupleur de formule (I) tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 7 ;

- au moins une base d'oxydation ii) telle que définie dans une quelconque des revendications 8 à 13; et
- une composition (C') comprenant au moins un agent oxydant chimique ;
étant entendu que :
- 5 - au moins un agent alcalin est compris dans les compositions (A') et/ou (B') et de préférence uniquement dans la composition (B') ;
- éventuellement au moins un catalyseur métallique est compris dans au moins l'une des compositions (A'), (B') ou (C') ;
- ces trois compositions étant telles que la teneur en corps gras de la composition
10 colorante résultant du mélange des trois compositions (A')+(B')+(C') est supérieure ou égale à 10 %, en particulier supérieure ou égale à 20%, plus particulièrement supérieure ou égale à 30%, et de préférence supérieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition. issue du mélange de (A')+(B')+(C').

- 15 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition comprenant au moins un catalyseur métallique, de préférence avant la composition colorante selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 797826
FR 1454403

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2009/265865 A1 (LOCKRIDGE JENNIFER [US] ET AL) 29 octobre 2009 (2009-10-29)	1-8,16,17,20	A61K8/34 A61Q5/10
Y	* alinéas [0019] - [0021]; revendications; exemples *	9-15,18,19	
Y	----- WO 2010/133640 A2 (OREAL [FR]; SAUNIER JEAN-BAPTISTE [FR]; COUROUX ANNE-MARIE [FR]) 25 novembre 2010 (2010-11-25) * page 16; exemple C1 *	9-13	
Y	----- WO 2008/149005 A2 (OREAL [FR]; SAUNIER JEAN-BAPTISTE [FR]) 11 décembre 2008 (2008-12-11) * page 4; exemples *	9-13	
Y	----- WO 94/08969 A1 (WELLA AG [DE]; NEUNHOEFFER HANS [DE]; GERSTUNG STEFAN [DE]; CLAUSEN TH) 28 avril 1994 (1994-04-28) * le document en entier *	9-13	
A	----- US 2008/189878 A1 (PLOS GREGORY [JP]) 14 août 2008 (2008-08-14) * alinéa [0135]; revendications; exemples *	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	----- US 2014/053346 A1 (LAGRANGE ALAIN [FR] ET AL) 27 février 2014 (2014-02-27) * le document en entier *	14,15,18,19	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 janvier 2015		Donovan-Beermann, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1454403 FA 797826**

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 **08-01-2015**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009265865	A1	29-10-2009	AU 2009241516	A1 05-11-2009
			CA 2722090	A1 05-11-2009
			EP 2291172	A2 09-03-2011
			JP 2011518829	A 30-06-2011
			KR 20110007229	A 21-01-2011
			US 2009265865	A1 29-10-2009
			WO 2009134618	A2 05-11-2009

WO 2010133640	A2	25-11-2010	AUCUN	

WO 2008149005	A2	11-12-2008	FR 2915885	A1 14-11-2008
			WO 2008149005	A2 11-12-2008

WO 9408969	A1	28-04-1994	BR 9305675	A 20-12-1994
			DE 4234885	A1 21-04-1994
			EP 0618902	A1 12-10-1994
			ES 2060574	T1 01-12-1994
			JP H07502542	A 16-03-1995
			WO 9408969	A1 28-04-1994

US 2008189878	A1	14-08-2008	EP 2083790	A2 05-08-2009
			FR 2907002	A1 18-04-2008
			JP 2010505924	A 25-02-2010
			US 2008189878	A1 14-08-2008
			WO 2008043967	A2 17-04-2008

US 2014053346	A1	27-02-2014	FR 2974509	A1 02-11-2012
			US 2014053346	A1 27-02-2014
			WO 2012146529	A1 01-11-2012
