

Les colorations capillaires du XXI^e siècle

Anne-Sophie Pelletier, Cindy Vivet, Jean-Marie Aubry et Véronique Nardello-Rataj

Résumé La formulation des colorations capillaires contemporaines est le résultat d'un siècle d'innovations qui ont d'abord été développées dans le seul secteur professionnel pour s'étendre ensuite aux marchés grand public. Chez soi ou chez le coiffeur, les femmes se colorant les cheveux sont face à une large gamme de produits présentant une palette de couleurs très variées et différents types de colorations capillaires (permanente, temporaire...). Se colorer les cheveux est devenu un acte courant grâce à la facilité d'utilisation des produits. Les formulateurs s'efforcent maintenant de concilier beauté et respect du cheveu en créant des produits moins agressifs.

Mots-clés Coloration capillaire, oxydation, formulation.

Abstract Hair coloring in the XXIth century

The formulation of hair dyeing today results from a century of innovations that were first developed in the professional sector and then moved to the consumer market. At home or at the hairdresser, women coloring their hairs are facing a wide range of products with a palette of various colors and different types of hair coloring (permanent, temporary...). Hair coloration has become a common act thanks to the easy use of products. Formulators are now trying to match beauty and respect of hair by creating less aggressive products.

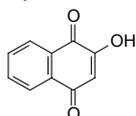
Keywords Hair dyeing, oxidation, formulation.

De tout temps, les femmes ont cherché à se colorer les cheveux pour masquer les signes du vieillissement et améliorer leur apparence. De plus en plus de personnes se colorent aujourd'hui les cheveux, les femmes d'âge mûr mais aussi les plus jeunes, et plus récemment les hommes. Les demandes toujours plus exigeantes des consommateurs ont amené les grandes sociétés de cosmétique à innover sans cesse dans ce domaine.

Un peu d'histoire [1-2]

L'utilisation des colorations capillaires n'est pas récente : des documents et objets très anciens attestant de l'utilisation de produits colorants ont été trouvés en Égypte dans les tombeaux des Pharaons, de même que chez leurs contemporains – Grecs, Hindous, Chinois ou encore Romains.

Jusqu'à la moitié du XIX^e siècle, l'histoire des colorations capillaires est dominée par l'utilisation de matières premières naturelles, extraites de plantes ou à base de métaux. Les méthodes employées étaient variées, parfois très dangereuses. Ainsi l'acétate de plomb, agent du saturnisme, était très prisé par les Romains. On retrouve également l'oxyde d'argent noir (Ag₂O) ainsi que les cyanures métalliques, plus solubles et particulièrement toxiques. Pour se teindre la barbe, les hommes utilisaient le henné, un arbuste dont les feuilles contiennent un colorant rouge-orange, le lawsone ou 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone, encore appelé acide hennotannique :



Cette molécule réagit chimiquement avec la kératine de la peau et des cheveux selon la réaction d'addition de Michael, conduisant à une coloration permanente relativement intense. En appliquant une préparation d'indigo à la nuance rouge produite par le henné, on obtenait une couleur brun-noir.

Dès la fin du XIX^e siècle, la chimie connaît un essor considérable, fournissant de nombreuses molécules de synthèse. C'est alors que l'utilisation des colorations capillaires se popularise, avec pour principale fonction de cacher les cheveux blancs (figure 1). En 1907, Eugène Schueller met au point dans son appartement parisien la première teinture pour cheveux, qu'il baptise « L'Auréale » ; puis il crée en 1909 la « Société Française des Teintures Inoffensives », qui deviendra L'Oréal. Au milieu des années 1920, les teintures d'oxydation s'améliorent considérablement. La mode des colorations pour cheveux est née. Elle devient peu à peu un outil de bien-être pour les femmes et les hommes qui cette fois désirent changer ou améliorer leur apparence (voir encadré).

Aujourd'hui, les modifications apportées aux formules concernent en grande partie les additifs, destinés à faciliter l'application de la coloration ou à améliorer la texture du cheveu et le conditionnement du produit. Si la découverte de nouvelles molécules colorantes constitue un axe de recherche important, la mise au point de formulations apportant brillance, intensité des reflets et durée dans le temps l'est tout autant.

Cahier des charges des colorations capillaires [3]

Bien que les colorations capillaires soient des produits utilisés depuis des centaines d'années, les consommateurs



Figure 1 - L'une des premières publicités du groupe L'Oréal (1927) : apparition des colorations à faire soi-même.

sont toujours plus exigeants quant à leurs performances. En plus de couvrir de mieux en mieux les cheveux blancs, elles doivent être plus simples d'utilisation, inoffensives, et leur application doit être de plus en plus rapide. Pour satisfaire ces demandes tout en respectant les contraintes technologiques, le formulateur doit donc suivre un cahier des charges strict.

La *fonction principale* d'une composition tinctoriale est de *colorer les cheveux*. Suivant le type de coloration, cette couleur doit avoir une tenue plus ou moins longue. Les colorations temporaires doivent s'éliminer dès le premier shampoing, alors que les colorations semi-permanentes ne disparaissent qu'au bout de six à huit shampoings. Les colorations permanentes tiennent quant à elles jusqu'à la repousse du cheveu, sachant qu'un cheveu pousse en moyenne de 0,3 mm chaque jour et que la durée d'un cycle de pousse est d'environ sept ans avant que le cheveu ne tombe.

Les *fonctions secondaires* des colorations capillaires sont nombreuses, parmi lesquelles on peut citer :

- l'*absence de sélectivité de la couleur*, qui implique que la coloration doit idéalement teindre toute la chevelure de la même manière, quelle que soit la couleur initiale du cheveu ;
- la *stabilité de la coloration*, qui ne doit pas devenir fade ni être altérée avec le temps ou les conditions extérieures (air, lumière, friction, brossages, transpiration, eau chlorée...).

Les consommateurs s'attendent également à un *traitement des cheveux sans dommage et compatible avec l'application d'autres produits sur les cheveux* tels que des masques capillaires, de la laque ou du gel.

La *résistance aux shampoings* varie selon le type de coloration choisi : ils doivent enlever complètement les colorations temporaires, progressivement les colorations semi-permanentes et ne pas avoir d'effets sur les colorations permanentes.

En outre, plusieurs contraintes sont liées à l'application même des colorations directement en contact avec le cuir chevelu. Par conséquent, les *conditions en termes de température et de pH doivent être acceptables* : la température ne doit pas dépasser 40 °C et le pH doit se situer autour de 9-11.

Aujourd'hui, les consommateurs ne vont plus forcément chez des professionnels pour se faire teindre les cheveux. Les grandes sociétés productrices de produits de coloration telles que L'Oréal ou Henkel ciblent le grand public et proposent une grande diversité de produits à utiliser chez soi. Il faut donc que ces colorations soient *faciles d'emploi* et qu'elles ne nécessitent pas de matériel particulier. De plus, le temps de réaction ne doit pas être trop long (pas plus de 30-40 minutes).

Enfin, le produit doit avoir une certaine *consistance* pour ne pas couler dans le cou lors de l'application sans pour autant être trop visqueux. Les réactifs doivent pouvoir se *conserver* à température ambiante et pendant un temps assez long. La présence d'ammoniaque dans les colorations capillaires est quasiment incontournable, même si la tendance est de le remplacer et que des formulations « sans ammoniaque » sont aujourd'hui disponibles. Cependant, l'application de la coloration ne doit pas entraîner une odeur trop forte qui incommoderait les consommateurs.

Sur le plan réglementaire, la Directive européenne de 2003 sur les produits cosmétiques a établi une liste des substances autorisées dans les formulations de teintures capillaires, fixant les concentrations maximales d'utilisation à respecter pour les colorants introduits.

Les différents types de colorations capillaires [4-5]

Plusieurs familles de colorations ont été développées pour atteindre des objectifs différents en termes de couleur

Quelques innovations technologiques dans le domaine des colorations capillaires

1832 (Henri Braconnot) : le pyrogallol est isolé, 1^{er} colorant organique synthétique utilisé pour la coloration des cheveux.

1863 (August Wilhelm von Hofmann) : découverte de la *para*-phénylènediamine : colorant très réactif pouvant être utilisé sur les cheveux humains.

1883 (Monnet*) : 1^{er} brevet relatif à la coloration par oxydation.

1888 (Hugo et Ernst Erdmann) : ajout de précurseurs tels que le *para*-aminophénol : apparition de nouvelles teintes.

1897 (Hugo et Ernst Erdmann) : 1^{er} brevet présentant le peroxyde d'hydrogène comme agent d'oxydation.

1909 (Eugène Schueller) : 1^{ers} essais concluants de colorations capillaires : « *teintures inoffensives* ».

1927 (L'Oréal) : invention de l'*Imédia*, teinture fabriquée à partir de colorants organiques.

1950 (Wella) : lancement de la 1^{ère} coloration crème permanente, *Koleston*.

1960 (L'Oréal) : lancement de *Belle Color*, longtemps n° 1 sur le marché des colorations permanentes.

1989 (Wella) : 1^{ère} coloration ton sur ton, *Color Touch*.

2008 (L'Oréal) : lancement de la 1^{ère} coloration capillaire permanente ton sur ton dont le temps de pause n'est que de dix minutes, *Excell 10'*.

2009 (Schwarzkopf) : 1^{ère} coloration contenant jusqu'à 80 % d'ingrédients naturels.

2011 (L'Oréal, Schwarzkopf) : colorations « mousse » sans ammoniaque.

*Brevet : Erdmann E., Monnet et Cie., French Patent 158558, 1883.

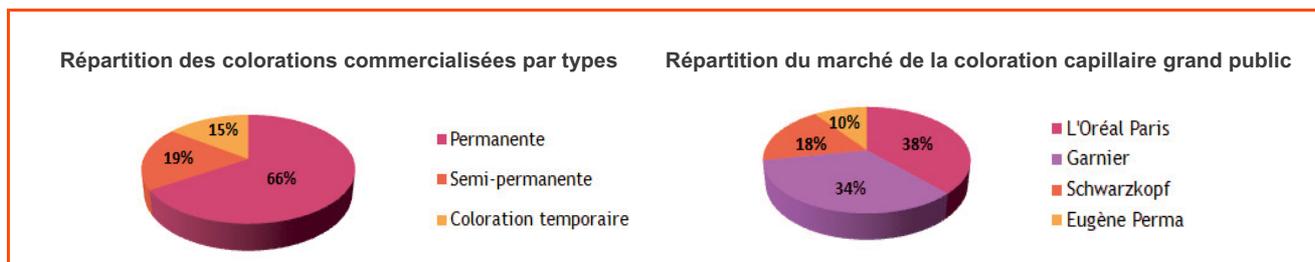


Figure 2 - Répartition du marché des colorations capillaires par types et par sociétés.

et de durabilité. Trois grands types de teintures capillaires sont présents sur le marché : les colorations temporaires, semi-permanentes ou permanentes (figure 2). Chacune répond à des attentes précises de la part du consommateur et leur mode d'action pour teindre les cheveux est différent.

À quoi est due la couleur naturelle du cheveu ?

C'est la première question que l'on peut se poser quand on parle de teinture capillaire ; il existe en effet une grande variété de couleurs naturelles de cheveux. Cependant, elles se situent dans un petit segment de l'espace de couleurs CIE Lab⁽¹⁾, correspondant à des longueurs d'onde d'absorption dominantes allant de 586 à 606 nm, tandis que la luminance, qui exprime ici le niveau de luminosité du flux lumineux renvoyé par la surface du cheveu, varie sur une large gamme de 1,8 à 90 %.

La couleur naturelle du cheveu résulte de la présence de *mélanine*, un pigment brun naturel produit dans le follicule pileux pendant la phase de croissance par des cellules appelées *mélanocytes*. La mélanine est ensuite absorbée par les kératinocytes, cellules présentes dans l'épiderme et produisant la kératine, alors que le cheveu est en formation. Ainsi le cheveu est coloré dès sa naissance et il est protégé des rayons ultraviolets du Soleil. Bien que la gamme de couleurs naturelles des chevelures soit très large, la mélanine ne représente que 1 % de la composition totale du cheveu. Un mélanocyte produit en fait essentiellement deux types de mélanine : l'*eumélanine* et la *phéomélanine* (ou phaeomélanine), dont les couleurs s'étendent respectivement du brun-rouge au noir foncé et du jaune au rouge. Ce sont principalement les proportions de ces deux mélanines qui déterminent la couleur du cheveu. Plus il y a d'*eumélanine*, plus le cheveu est noir. La taille et la forme des grains de pigments, leur répartition et leur structure cristalline jouent également un rôle dans la gamme étendue des couleurs naturelles de cheveux (figure 3).

Ces pigments sont obtenus à partir d'un acide aminé, la tyrosine **1**. Celle-ci est hydroxylée en 3,4-dihydroxyphénylalanine **2** (DOPA) par la tyrosinase, une oxydase contenant des traces de cuivre(I), puis oxydée en dopaquinone **3** (figure 4a). À ce stade, deux voies biosynthétiques différentes vont permettre d'obtenir les deux types de mélanines. La figure 4b illustre la voie conduisant à l'indoléquinone **8**, un intermédiaire particulièrement réactif dont la polymérisation oxydante permet d'obtenir l'*eumélanine*. Les pigments de phéomélanine sont des polymères contenant des unités de benzothiazole et de tétrahydroisoquinoline. Ils sont

aussi dérivés par biosynthèse de la dopaquinone **3** qui réagit avec la cystéine (figure 4c).

Les colorations temporaires [6-7]

Ces colorations sont fugaces ; elles n'apportent qu'une légère modification, essentiellement des reflets de la couleur naturelle du cheveu, et disparaissent dès le premier shampoing. Qu'elles soient à base de colorants industriels ou de produits naturels, les molécules colorantes contenues

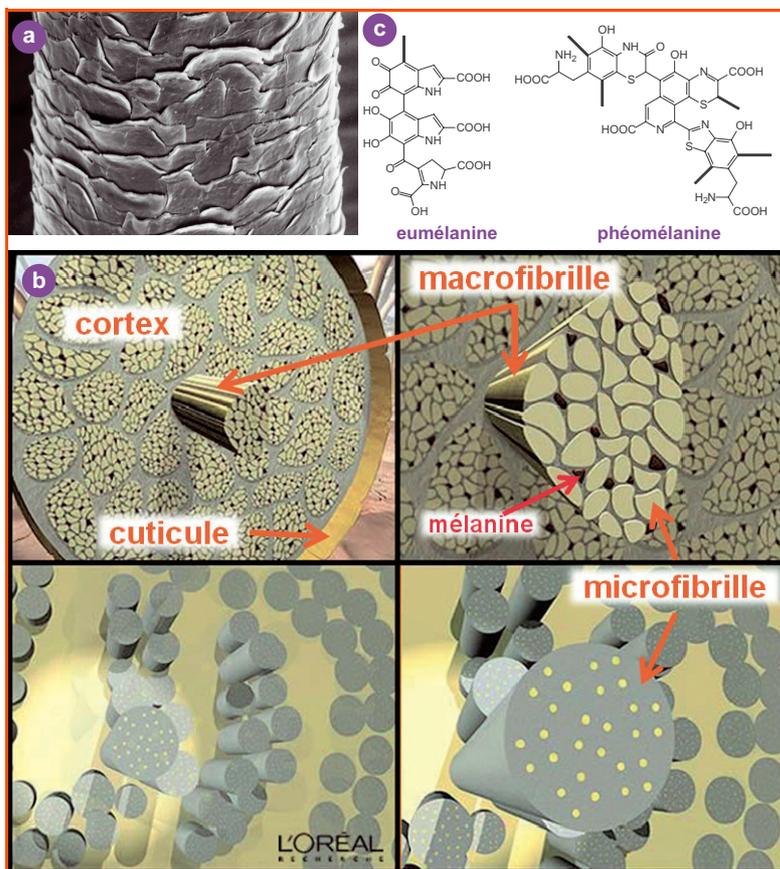


Figure 3 - a) Vue d'un cheveu au microscope électronique, faisant apparaître les écailles de son enveloppe externe (la cuticule). b) En coupant le cheveu dans le sens de la largeur, on découvre les longues cellules du cortex, unies entre elles par un ciment intercellulaire riche en lipides et protéines associées aux kératines. En s'approchant d'avantage, on voit que chaque cellule est formée de faisceaux orientés dans le sens de la longueur du cheveu : ce sont les macrofibrilles de kératine, avec les pigments de mélanine (en noir) qui déterminent la couleur du cheveu. Les macrofibrilles sont elles mêmes composées d'un agglomérat de microfibrilles, chacune étant un arrangement de protofibrilles. c) Motifs présents dans l'*eumélanine* et la *phéomélanine*. En gras sont indiquées les liaisons de la polymérisation.

© L'Oréal Recherche et innovation pour a) et b).

dans les colorations temporaires ont une grande affinité avec la kératine du cheveu et se fixent à sa surface sans pénétrer à l'intérieur du cortex. Ainsi, elles ne modifient pas la structure profonde du cheveu. Ce sont généralement des colorants azoïques, très sensibilisants, comme les amines indoliques.

Les colorations semi-permanentes

Ces colorations sont capables de résister à plusieurs shampoings (en général six à huit) mais donnent au cheveu une couleur plus fade que les colorations permanentes. Elles servent à colorer les cheveux dans leur nuance naturelle ou un peu plus foncé et apportent des reflets et peuvent camoufler les cheveux blancs s'ils sont bien répartis dans une chevelure n'en comportant pas plus de 30 %.

En général, les colorants utilisés dans ce type de composition ont de basses masses molaires et une grande affinité pour les fibres kératiniques ; ces caractéristiques

leur permettent de pénétrer à l'intérieur de la cuticule et de diffuser dans le cortex. On trouve notamment :

- les *colorants aromatiques nitrés*, qui de par leur petite taille présentent une forte affinité pour les fibres kératiniques (figure 5a). La présence de groupes nitro sur le cycle benzénique les empêche de s'oxyder. Les couleurs obtenues vont du jaune au rouge ; cependant, si les groupes amino sont substitués, il est possible d'obtenir des couleurs allant du rose au bleu ;

- les *complexes anions-cations*, qui utilisent le fait que le cheveu est globalement chargé négativement. Il est en effet possible d'obtenir de nouveaux colorants en combinant un colorant acide (*i.e.* une molécule colorante acide possédant un auxochrome⁽²⁾ basique de type carboxylate ou sulfonate la rendant anionique) (figure 5b) et un tensioactif cationique en quantités stœchiométriques ; il se formera alors un complexe stable mais *a priori* insoluble. Pour contourner ce problème, il est nécessaire d'ajouter un tensioactif non ionique qui permettra de disperser ou de solubiliser le

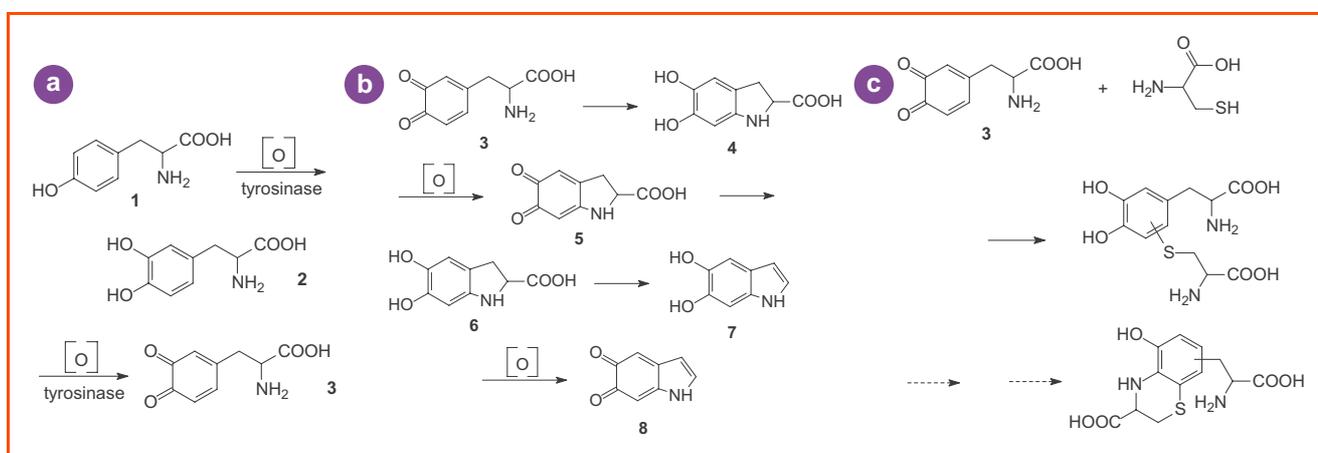


Figure 4 - a) Oxydation de la tyrosine en dopaquinone par la tyrosinase ; b) biosynthèse des précurseurs de l'eumélanine ; c) biosynthèse des précurseurs de la phéomélanine [5].

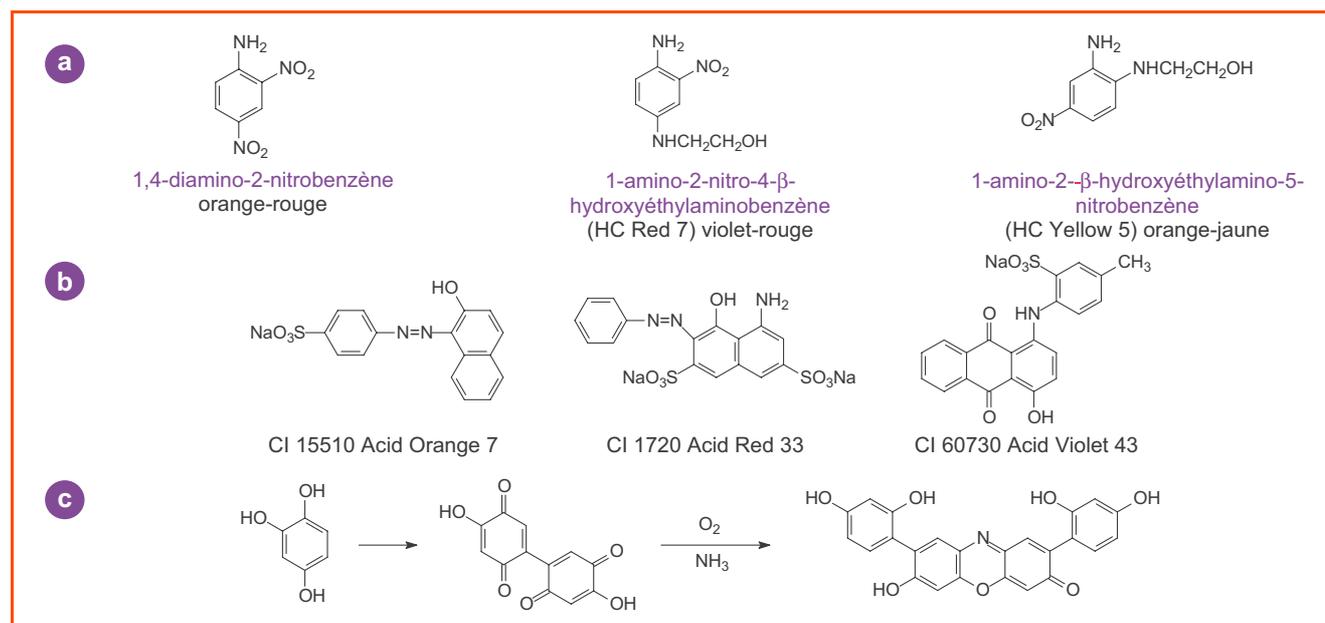


Figure 5 - Exemples de colorations semi-permanentes : quelques dérivés nitro (a) et colorants acides (b). c) Autoxydation d'un colorant, le 1,2,4-trihydroxybenzène, en présence d'air et d'ammoniac.

Formule type de coloration permanente		
Ingrédients (nom INCI)	Molécules	Fonctions
Agents actifs		
Coupleurs 2,4-Diaminophénoxyéthanol <i>m</i> -Aminophénol	 <chem>OCCOc1cc(N)cc(N)c1</chem> <chem>Oc1cccc(N)c1</chem> 2HCl	Modifient les nuances et apportent des reflets Se combinent aux bases pour donner des espèces colorées
Bases <i>p</i> -Aminophénol Toluène-2,5-diamine	 <chem>Oc1ccc(N)cc1</chem> <chem>Cc1cc(N)cc(N)c1</chem>	Apportent la couleur de fond et couvrent les cheveux blancs Se combinent aux coupleurs pour donner des espèces colorées
Agents alcalins Éthanolamine Ammoniac	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ NH_3	Permettent l'incorporation des bases et des coupleurs en ouvrant les écailles du cheveu
Auxiliaires de formulation		
Eau	H_2O	Solvant
Alcool cétéarylique	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ $n = 16-18$ en moyenne	Agent viscosant
Oleth-30	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ $n = 30$ en moyenne	Tensioactif
Acide oléique	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Tensioactif (ionique en milieu alcalin) Épaississant
Thiolactate d'ammonium	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{HS})-\text{COO}^-, \text{NH}_4^+$	Agent réducteur
Pentétate de pentasodium		Agent chélatant
2-oléamido-1,3-octadécane diol	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{HOCH}_2)-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	Émollit
Parfum	Mélange complexe	Masque les mauvaises odeurs et apporte une odeur agréable au produit

complexe, facilitant ainsi sa pénétration au sein de la fibre capillaire ;

- les *colorants autoxydables*, constitués principalement de dérivés du trihydroxybenzène, de l'aminohydroquinone et du 2,4-diaminophénol. Leur particularité est d'être suffisamment réactifs pour s'oxyder en présence de l'oxygène de l'air et donner ainsi des composés colorés (figure 5c).

Les colorations permanentes ou colorations d'oxydation

Ce type de coloration, qui est le plus utilisé, permet d'obtenir un changement important de la couleur des cheveux, en plus clair ou plus foncé, en reflets, ou pour colorer les chevelures comportant un pourcentage élevé de cheveux blancs (jusqu'à 100 %). Comme leur nom l'indique, ces colorations sont durables : ce sont les seules qui offrent aux cheveux une coloration qui dure jusqu'à la repousse de la fibre capillaire, résistante à l'action des shampoings et des autres facteurs externes tels que le séchage, le frottement ou encore la lumière. Contrairement aux deux autres types de coloration, en général composés de colorants directs et formulés prêts à l'emploi, les produits de coloration permanente contiennent des colorants dits d'oxydation

formulés dans un support cosmétique alcalin (crème ou shampoing) à mélanger avec un agent oxydant au moment de l'emploi (voir tableau). De plus, ils reposent sur la formation de polymères colorés qui se fixent sur la kératine en pénétrant les cheveux. Ils sont obtenus à partir de deux composants : les *bases*, qui vont donner le fond de la couleur et couvrir les cheveux blancs, et les *coupleurs*, qui vont modifier les nuances et apporter des reflets.

Bases et coupleurs se combinent en présence d'un oxydant, encore appelé révélateur (en général le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2). Incorporés dans la composition alcaline ($\text{pH} \approx 9,5$ obtenu à l'aide de solutions ammoniacales) qui va permettre d'ouvrir les écailles du cheveu, les précurseurs d'oxydation pénètrent à l'intérieur du cortex de la fibre kératinique où ils réagissent entre eux pour former les colorants polymères. En effet, le cheveu a la propriété d'absorber de grandes quantités de liquide, d'autant plus importantes que la solution est plus alcaline. Cette absorption entraîne alors un gonflement du cheveu qui se traduit par l'écartement des écailles de la cuticule. Les colorants formés par les précurseurs d'oxydation sont des polymères qui, de par leur grande taille, sont retenus dans le cheveu. La cuticule constitue pour eux une barrière infranchissable qui explique la durabilité de la couleur obtenue ; elle emprisonne les molécules colorées formées

comme la mélanine, pigment naturel du cheveu. Les précurseurs vont réagir dès qu'ils seront mis en contact avec l'agent oxydant ; c'est pourquoi le mélange des composants ne doit se faire qu'au dernier moment.

Les bases d'oxydation (encore appelées intermédiaires primaires) sont des composés qui peuvent s'oxyder très facilement, en général des diamines aromatiques (avec un étiquetage obligatoire comme pour la *para*-phénylène diamine (PPD) ou la *para*-toluène diamine (PTD)), des diaminophénols et des aminophénols avec leurs groupements amino ou hydroxyles en *ortho* ou *para* d'un autre groupe amino. On peut également trouver des dérivés de la pyrimidine et du pyrazole depuis les années 1970 (figure 6).



Figure 6 - Bases d'oxydation dérivées de la pyrimidine et du pyrazole.

Les coupleurs sont des composés plus difficiles à oxyder. Les principaux sont la *mé*ta-phénylènediamine, le *mé*ta-aminophénol ou des polyphénols comme le résorcinol ou l'hydroquinone [8-10].

Mécanisme d'action des colorations permanentes

Bien que la découverte des colorations permanentes remonte à plus de cent ans, la chimie mise en œuvre n'est vraiment comprise que depuis une trentaine d'années. Le mécanisme de formation des composés colorés à partir des précurseurs d'oxydation peut être scindé en plusieurs étapes. La base est oxydée par H_2O_2 en présence d'ammoniac et donne une quinone diimine. Celle-ci réagit avec le coupleur pour former la leuco-indamine, qui est alors oxydée en amino-indamine. Cette dernière réagit avec la base de départ pour former un composé coloré à trois noyaux benzéniques qui peut à son tour se condenser avec la quinone diimine ou entrer dans de nouvelles séquences oxydation/condensation pour donner des pigments polynucléés. Un des exemples les plus simples est la réaction entre la base *para*-phénylènediamine et le coupleur *mé*ta-phénylènediamine (figure 7).

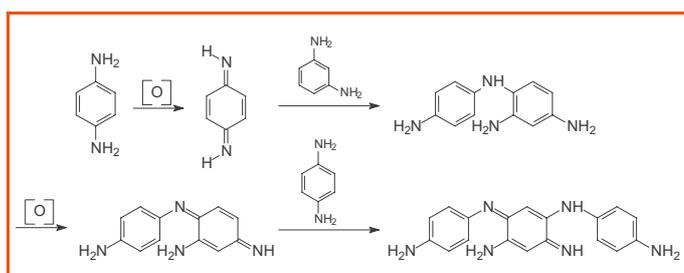


Figure 7 - Réaction entre deux précurseurs d'oxydation, la *para*-phénylènediamine et la *mé*ta-phénylènediamine, pour donner une espèce colorée à l'intérieur de la fibre kératinique.

Les tendances et nouvelles voies d'innovation

Aujourd'hui, les colorations capillaires, comme tous les produits cosmétiques, sont soumises à une réglementation très stricte. Des études toxicologiques ont conduit à placer de nombreuses bases et coupleurs sur la liste des produits provisoirement autorisés par la Commission européenne. Il est donc stratégique pour les leaders du marché de mettre au point de nouvelles techniques visant à colorer les cheveux de façon durable avec des composés reconnus comme « absolument inoffensifs ».

La voie biomimétique et le retour au naturel

La synthèse biomimétique des pigments naturels du cheveu se positionne comme une voie d'avenir. Depuis les années 1960, les chercheurs se sont intéressés au mécanisme de production des pigments de la mélanine qui n'est pas encore totalement élucidé. L'eumélanine est naturellement produite par polymérisation oxydative de la 5,6-dihydroxyindoline (figure 4b, 7) dont S.N. Mishra et G.A. Swan ont été les premiers à décrire la synthèse [11]. Depuis, de nombreux essais ont été effectués afin d'utiliser la 5,6-dihydroxyindoline en tant que colorant d'oxydation [12]. Cependant, ce composé est extrêmement instable en solution aqueuse et en présence de l'oxygène atmosphérique ; il s'oxyde et polymérise rapidement pour donner un produit coloré insoluble qui ne se fixe pas au cheveu. Il a donc été suggéré d'utiliser le 5,6-dihydroxyindole comme pigment précurseur dans la coloration biomimétique des cheveux. Dans cette méthode, l'eumélanine est formée *in situ* à partir du 5,6-dihydroxyindole ou de ses précurseurs, permettant d'obtenir des couleurs naturelles. De nombreux précurseurs d'eumélanine ont ainsi été incorporés dans les compositions, mais les nuances des couleurs naturelles n'ont jamais encore été réellement imitées.

Des études similaires ont été menées sur la phéomélanine, mais il semble que les intermédiaires soient plus difficiles à synthétiser. Des études menées dès 1997 ont permis de mettre au point des systèmes capables de produire des phéomélanines responsables de la coloration des cheveux dans les tons rouges [13]. Cependant, malgré la résolution du problème toxicologique et la grande variété de couleurs accessibles, ces systèmes fonctionnent trop lentement. En effet, pour obtenir une coloration permanente, il est nécessaire d'effectuer une application du produit de 8 à 16 heures sur la fibre capillaire ou quatre à six applications de 20 minutes. Il n'existe à ce jour aucun produit sur le marché européen utilisant les précurseurs de la mélanine seuls. En général, s'ils sont présents, les dérivés indoliques sont associés à des bases d'oxydation telles que la *para*-phénylènediamine qui permettent d'obtenir une palette de reflets aussi large que la gamme actuelle [13-14].

Un article paru en 2009 dans le magazine *Cosmetics and Toiletries* fait mention d'une nouveauté mise sur le marché américain : la première coloration capillaire permanente sans *para*-phénylènediamine et à base de composés 100 % naturels [15]. L'entreprise à l'origine de cette nouveauté, RBE-Colors (Renewable Botanical Enviro Colors), a lancé sa ligne de produits sous le nom de « Advanced Cosmetic Technologies ». La composition est constituée de petites molécules de masses molaires inférieures à 2 000 g/mol, extraites de plantes, et possédant un pouvoir colorant (voir encadré). De par leur taille, elles vont pouvoir pénétrer à l'intérieur du

« Advanced Cosmetic Technologies »

Composition de la première coloration capillaire permanente sans *para*-phénylènediamine et à base de composés 100 % naturels :

- *Base minérale* : Aqua, Glycerin, Xathan Gum, Magnesium Gluconate, Hydroxyethylcellulose, Chondrus Crispus (Carrageenan), Magnesium Aspartate, Magnesium Citrate, Citric Acid, Isopropyl Alcohol, Ferrous Aspartate, Copper Gluconate, Zinc Gluconate, Zinc Aspartate, Copper Aspartate, Calcium Gluconate, Ferric Ammonium Citrate, Ferrous Gluconate Calcium Aspartate, Calcium Chloride, Lactic Acid, Benzyl Alcohol, Sweet Almond Oil, 100 % Pure Essential Oils.

- *Coloration 100 % bio-sourcée* : Aqua, Glycerin, Lawsonia Inermis (Henna), Rubia Cordifolia Root Extract, Indigofera Tinctoria Extract, CI 58000 from Rubia Tinctorum Root Extract, CI 73015 from Indigofera Tinctoria Extract, Beetroot Extract, Quercetin, Rutin, Decyl Glucoside, Haematoxylon Campechianum Wood Extract, Haematoxylum Braziletto Extract, Curcuma Longa (Turmeric) Root Extract, Astaxanthin, Crocetin (CI 75100), CI 75810 from Chlorophyllin-Copper Complex, Iron-Chlorophyllin Complex, Annatto (CI 75120), Gardenia Jasminoides Fruit Extract, Emblica Officinalis Fruit Extract, Saffron, Crocus Sativus (Crocus) Extract, Citric Acid, Lactic Acid, Benzyl Alcohol, Green Tea Extract, Anthocyanins, Pomegranate Extract, Sweet Almond Oil, 100 % Pure Essential Oils.

cheveu, sans utilisation d'ammoniaque ou autre alcalinisant. L'innovation brevetée consiste en une technique d'extraction spéciale utilisée pour séparer physiquement les couleurs de la matière végétale et les mélanger avec des sels minéraux naturels pour rendre la couleur des cheveux permanente. L'auteur parle aussi de « reproduction sélective ». Il est important de noter qu'il ne s'agit pas de n'importe quels extraits de plantes. En effet, de nombreux colorants naturels posent des problèmes de toxicité ou d'efficacité comme la juglone ou le henné. Les colorants utilisés sont en général des composés insaturés oxydables. La société utilise plus de quarante plantes pour sa gamme de couleurs, y compris la luzerne, le safran (rouge), le curcuma (jaune) et l'indigo (bleu). Pour fixer le colorant sur le cheveu, l'auteur préconise de coupler la partie colorante à un sel minéral (ion divalent ou trivalent) comme le citrate de magnésium ou le carbonate de calcium qui forme un complexe stable avec les protéines du cheveu. En associant divers extraits naturels avec différents sels minéraux, il est ainsi possible d'obtenir une large palette de couleurs. Le produit ne contient pas d'allergènes comme la *para*-phénylènediamine et les colorations résisteraient à une quarantaine de shampoings, ce qui équivaut aux performances des colorations permanentes actuelles [16-17].

La coloration capillaire durable pour demain...

Aujourd'hui, il est clairement reconnu que la peau humaine n'est pas une barrière imperméable à certaines substances telles que celles contenues dans les colorations capillaires. De nombreuses études toxicologiques ont d'ailleurs été réalisées dans ce domaine. Néanmoins, la meilleure compréhension de la composition de la fibre du cheveu, des mécanismes de diffusion des colorants et des facteurs influençant les cinétiques conduit au développement de colorations capillaires à la fois plus efficaces et plus inoffensives. Les procédés d'oxydation devraient encore rester la technologie dominante basée sur des systèmes favorisant la repigmentation naturelle, biotechnologique ou semi-synthétique du cheveu. On peut également s'attendre au développement de nouveaux systèmes

permettant d'inhiber ou de prévenir la formation des cheveux blancs [18] et de nouvelles substances capables de stimuler les gènes à l'origine de la production de mélanine [5].

Notes et références

- [1] *CIE Lab* : modèle de représentation de couleurs développé en 1976 par la Commission internationale de l'éclairage (CIE), caractérisant les couleurs (par la chrominance) et leurs intensités (luminances).
- [2] *Auxochrome* : groupement d'atomes ionisables dans une molécule pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore.
- [3] Corbett J.F., *Hair Colorants - Chemistry and Toxicology*, Micelle Press, Dorset (R.-U.), 1998 ; Corbett J.F., An historical review of the use of dye precursors in the formulation of commercial oxidation hair dyes, *Dyes and Pigments*, 1999, 41, p. 127.
- [4] Freeman H.S., Peters A.T., *Colorants for non-textile applications*, Elsevier, 2000 ; Chavigny C., *Parfums Cosmétiques Actualités*, 2001, 159, p. 48 ; Hefford R.J.W., History of hair colouring reviewed, *Personal Care*, mars 2009, p. 13.
- [5] Rieger Martin M., *Harry's Cosmetology*, 8th ed, 2000, p. 670.
- [6] Swift J.A., Holmes A.W., *Text. Res. J.*, 1965, 35, p. 1014 ; Wolfram L.J., Albrecht J., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1987, 38, p. 179.
- [7] Morel O.J.X., Christie R.M., Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing, *Chem. Rev.*, 2011, 111(4), p. 2487.
- [8] Auzou M.C., Melchior-Bonnet S., *Les Vies du Cheveu*, Gallimard, 2001, p. 82.
- [9] www.hair-science.fr
- [10] Zviak C., Milléquant J., *Science des Traitements Capillaires* (2^e ed.), C. Bouillon, J. Wilkinson (eds), 2005, p. 251.
- [11] Brown K., Pohl S., *Permanent Hair Dyes*, Society of Cosmetic Chemists Monograph SCC, New York, 1996.
- [12] Zviak C., *Science des Traitements Capillaires*, Masson, 1988, p. 214.
- [13] Mishra S.N., Swan G.A., *J. Chem. Soc. C*, 1967, p. 1424.
- [14] Hoeffkes H., Schumann K., Neuhaus W., US Patent 6 537 330, 2003 ; Hoeffkes H., Schumann K., Neuhaus W., US Patent 6 818 023, 2004.
- [15] Brown K.C., Marlowe E., Prota G., Wenke G., A novel-natural-based hair coloring process, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1997, 48, p. 133.
- [16] Bhagyalakshmi K. et al., US Patent 0124859, Unilever, 2002 ; Kneubel G., Konard G., Michel R., US Patent 005399713A, Henkel, 1995 ; Sünger G., Kolonko C., DE 102007056934A1, Henkel, 2007 ; Bartels H., Luchwig A., EP 1731196A1, Henkel, 2006.
- [17] Plant-based, Permanent Hair Dye Launched, *Cosmetics and Toiletries*, mai 2009.
- [18] www.actnaturals.com
- [19] Schaefer K., Dyeing to be natural, *Cosmetics & Toiletries*, juillet 2009.
- [20] Wood J.M., Decker H., Hartmann H., Chavan B., Rokos H., Spencer J.D., Hasse S., Thornton M.J., Shaibaf M., Paus R., Schallreuter K.U., *Faseb J.*, 2009, 23(7), p. 2065.



A.-S. Pelletier



C. Vivet



J.-M. Aubry



V. Nardello-Rataj

Anne-Sophie Pelletier

est ingénieur chimiste en formulation (Unilever Port Sunlight, G.-B.)¹.

Cindy Vivet

est consultante en financement de l'innovation².

Jean-Marie Aubry

est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille³.

Véronique Nardello-Rataj

est professeur à l'Université Lille 1 (EA Chimie moléculaire et Formulation)⁴.

Véronique Nardello-Rataj et Jean-Marie Aubry sont co-responsables du Master Chimie et Ingénierie de la Formulation à l'Université Lille 1 qu'Anne-Sophie Pelletier et Cindy Vivet ont suivi en 2009-2010.

¹ Courriel : pelletier_as@yahoo.fr

² Courriel : cindy.vivet@free.fr

³ École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Cité Scientifique, bât. C7, avenue Dimitri Mendeleïev, BP 90108, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.

⁴ Université Lille 1, EA Chimie moléculaire et Formulation, Équipe « Oxydation et physico-chimie de la formulation », bât. C6, F-59655 Villeneuve d'Ascq. Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr