

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

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

3 044 879

②① N° d'enregistrement national : **15 62279**

⑤① Int Cl⁸ : **A 45 D 19/00** (2017.01), A 45 D 40/26, A 61 K 8/89, 8/42, 8/46, 8/49, 8/34, 8/40, 8/84, 8/22, 8/92, A 61 Q 5/10

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ DISPOSITIF DE DISTRIBUTION D'UN PRODUIT DE COLORATION ET/OU D'ECLAIRCISSEMENT DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYMERE ASSOCIATIF.

②② Date de dépôt : 14.12.15.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.06.17 Bulletin 17/24.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 19.01.18 Bulletin 18/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MIALLET GREGORY, CHARRIER DELPHINE et MILIC MLADEN.

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

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

FR 3 044 879 - B1



**Dispositif de distribution d'un produit de coloration et/ou
d'éclaircissement des fibres kératiniques comprenant un polymère
associatif**

5

La présente invention a pour objet un dispositif de distribution d'un produit de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques comprenant des compositions A et B, ainsi qu'un procédé de coloration mettant en œuvre ledit dispositif. Elle concerne également un kit comprenant ledit dispositif et une composition comprenant un agent conditionneur.

10

Parmi les méthodes de coloration des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, on peut citer la coloration d'oxydation ou permanente. Plus particulièrement, ce mode de coloration met en œuvre un ou plusieurs colorants d'oxydation, habituellement une ou plusieurs bases d'oxydation éventuellement associées à un ou plusieurs coupleurs.

15

En général, les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para-phénylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols ainsi que des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, permettent d'accéder à des espèces colorées.

20

Bien souvent, on fait varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à un ou plusieurs coupleurs, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques, tels que des composés indoliques.

25

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.

Les procédés de coloration permanente consistent donc à employer avec la composition tinctoriale contenant les colorants d'oxydation, une composition aqueuse comprenant au moins un agent oxydant comme le peroxyde d'hydrogène, en condition de pH alcalin dans la grande majorité des cas. L'agent alcalin classiquement utilisé est l'ammoniaque ou peut être choisi parmi d'autres agents alcalins, tels que les alcanolamines.

30

Ces compositions, en particulier les compositions comprenant des colorants d'oxydation, sont évidemment sensibles à l'oxydation et contiennent de ce fait des

agents réducteurs ou antioxydants. Cette action de protection contre l'oxydation est en outre renforcée grâce à l'atmosphère inerte qui est parfois employée lors du conditionnement de ces compositions.

5 La difficulté rencontrée avec ce type de compositions résulte justement de leur sensibilité à l'oxydation. En effet, lors de leur utilisation, elles sont mises en contact avec l'oxygène de l'air et cela nécessite alors qu'elles soient utilisées rapidement. Dans le cas contraire, les compositions deviennent après stockage inutilisables et sont perdues.

10 Il existe dans le domaine de la coloration capillaire, des compositions alcalines, en particulier colorantes, et oxydantes qui sont conditionnées séparément dans un même récipient pressurisé et qui permettent d'éviter la mise en contact de la composition avec l'air lors de leur utilisation. Ces compositions peuvent se présenter sous forme de mousse ou de crème.

15 Cependant, la puissance de la coloration ainsi que la couverture des cheveux, en particulier des cheveux blancs, restent encore à améliorer ainsi que les propriétés rhéologiques du ou des produit(s) issu(s) du récipient pressurisé, notamment au niveau de la facilité de mélange des compositions colorantes ou éclaircissantes et oxydantes, de l'homogénéité du mélange et de la qualité d'application sur les fibres kératiniques (en particulier au niveau du caractère mouillant, de l'adhérence aux
20 racines et de la facilité d'allongement du mélange le long des mèches de cheveux).

Il existe un besoin constant de développer des dispositifs permettant de délivrer des compositions de coloration et/ou d'éclaircissement présentant de bonnes qualités d'usage telles que la facilité d'application et la rinçabilité, qui restent suffisamment
25 stables dans le temps, tout en conservant des propriétés tinctoriales performantes, notamment en terme de couverture des cheveux, plus particulièrement blancs, mais également d'intensité, d'homogénéité, de chromaticité et de sélectivité de la coloration obtenue, avec par ailleurs de bonnes propriétés cosmétiques.

L'objectif de la présente invention est donc de proposer des compositions colorantes se trouvant notamment sous forme de crème ou de gel, présentant de
30 bonnes qualité d'usage, notamment de mélange et d'application, tout en ayant des performances tinctoriales et/ou éclaircissantes élevées.

Ce but et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet un dispositif de distribution d'un produit de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres
35 kératiniques constitué d'un récipient comprenant :

- i) au moins deux compartiments a et b séparés l'un de l'autre,
le compartiment a comprenant une composition A comprenant au moins un agent alcalin et éventuellement au moins un agent colorant,
le compartiment b comprenant une composition oxydante B comprenant au moins un agent oxydant chimique;
5 l'une et/ou l'autre des compositions des deux compartiments comprenant au moins un polymère épaississant associatif,
ii) un moyen de distribution muni d'au moins un orifice de distribution, en communication avec les compartiments a et b, permettant de délivrer de manière
10 simultanée les compositions A et B, à l'état mélangé ou séparé.

Elle concerne également un procédé d'éclaircissement et/ou de coloration des fibres kératiniques humaines mettant en œuvre ce dispositif.

- 15 Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé d'éclaircissement et/ou de coloration des fibres kératiniques humaines dans lequel on applique sur lesdites fibres :

- une composition A comprenant au moins un agent alcalin et éventuellement au moins un agent colorant et
- 20 - une composition B comprenant au moins un agent oxydant chimique ;
- l'une et/ou l'autre des deux compositions comprenant au moins un polymère épaississant associatif,

- les compositions A et B étant conditionnées dans un dispositif constitué d'un récipient, de préférence pressurisé, comprenant au moins deux compartiments a et b
25 séparés l'un de l'autre, le compartiment a comprenant la composition A et le compartiment b comprenant la composition B, le dispositif comprenant un moyen de distribution muni d'au moins un orifice de distribution, en communication avec les compartiments a et b, permettant de délivrer les compositions A et B de manière simultanée.

- 30 Le dispositif et le procédé de l'invention permettent d'obtenir de bonnes propriétés éclaircissantes et/ou tinctoriales sur les fibres kératiniques, et dans le cas de la coloration notamment une coloration puissante, intense et/ou chromatique, résistante aux agents extérieurs (shampoings, transpiration, lumière), homogène, et peu sélective.

Le dispositif comprenant les compositions conduit également à de bonnes qualités d'usage, en particulier l'application des compositions A et B est facile et la répartition est homogène le long des fibres kératiniques.

5 Le dispositif et le procédé de l'invention conduisent également à de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en terme de démêlage, souplesse et de douceur des cheveux [

Le mélange des compositions A et B se rince facilement après le temps de pause.

10 En outre les compositions A et B mises en oeuvre dans le procédé de coloration et/ou d'éclaircissement selon l'invention se mélangent facilement, préalablement à l'application sur les fibres kératiniques ou directement sur les fibres kératiniques lors d'une application simultanée des compositions A et B sur les cheveux.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

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

Le terme « au moins un » associé à un ingrédient de la composition signifie « un ou plusieurs ».

20 Les fibres kératiniques humaines traitées par le procédé selon l'invention sont de préférence les cheveux.

Agent alcalin

La composition A du dispositif selon l'invention comprend au moins un agent alcalin.

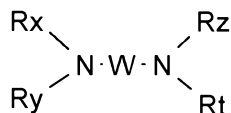
25 Cet agent peut être choisi parmi les agents alcalins minéraux ou organiques ou hybrides ou leurs mélanges.

30 Le ou les agents alcalins minéraux sont de préférence choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins comme les carbonates de sodium ou de potassium et les bicarbonates de sodium ou de potassium, les hydroxydes de sodium ou de potassium ou leurs 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.

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

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



dans laquelle W est un reste alkylène en C₁-C₆ éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; Rx, Ry, Rz et Rt, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆, aminoalkyle en C₁-C₆.

On peut citer à titre d'exemple de telles amines, 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 ramifiés, en C₁-C₈ porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxyle.

Conviennent en particulier à la réalisation de l'invention les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri- alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C₁-C₄.

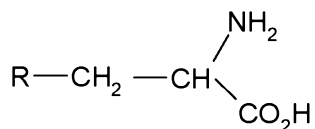
Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N-diméthylaminoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, 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 sous forme neutre ou ionique.

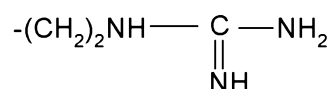
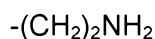
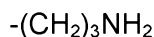
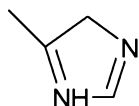
A titre d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline, la serine, la taurine 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
5 répondant à la formule suivante :



où R désigne un groupe choisi parmi :



10

Les composés correspondants à la formule ci-dessus sont l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les amines organiques de type hétérocycliques. On peut en particulier citer, outre l'histidine déjà mentionnée dans les
15 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 titre de dipeptides d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer la carnosine, l'anserine et la balénine

20 L'amine organique peut également être choisie parmi les composés comportant une fonction guanidine. A titre d'amines 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 créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycocytamine, la metformin, l'agmatine,
25 la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidinopropionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)ethane-1-sulfonique.

A titre de composés hybrides on peut mentionner en particulier le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.

30 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition selon l'invention contient à titre d'agent alcalin, de l'ammoniaque et/ou au moins une alcanolamine

et/ou au moins un acide aminé basique, plus avantageusement, de l'ammoniaque et/ou au moins une alcanolamine.

De préférence, l'agent alcalin est choisi parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, de préférence la monoéthanolamine, et leurs mélanges.

- 5 De manière avantageuse, la composition A présente une teneur en agent(s) alcalin(s), allant de 0,01 à 30 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % en poids, mieux de 1 à 10% en poids par rapport au poids de ladite composition. A noter que cette teneur est exprimée en NH_3 dans le cas où l'agent alcalin est l'ammoniaque.

10

Agents Colorants

Comme indiqué précédemment, la composition A selon l'invention peut comprendre au moins un agent colorant.

- 15 Les agents colorants peuvent être choisis parmi les précurseurs de colorants d'oxydation, les colorants directs, et leurs mélanges.

- 20 Selon un mode de réalisation avantageux, la composition A comprend au moins agent colorant choisi parmi les précurseurs de colorants d'oxydation, les colorants directs, et leurs mélanges, de préférence elle comprend au moins un précurseur de colorant d'oxydation.

A titre de précurseurs de colorant d'oxydation, on peut utiliser des bases d'oxydation et des coupleurs.

- 25 A titre d'exemple, 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.

- 30 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- γ -hydroxypropyl paraphénylène diamine la
 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la
 N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl
 paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la
 5 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 2- β -
 acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylène-
 diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- β -
 10 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 paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl
 paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylène-diamine, la 2,6-
 15 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,
 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'-
 20 bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -
 hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)
 tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl)
 tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la
 N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-
 25 diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-
 aminophénol, 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
 30 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino
 2-fluoro phénol, le 4-méthylamino 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.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol ainsi que leurs sels d'addition.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

30

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le

35

4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino 1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

De préférence, on utilisera un 4,5-diaminopyrazole et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-pyrazole et/ou l'un de ses sels ou solvates.

A titre de dérivés pyrazoliques, on peut également citer les diamino N,N-dihydropyrazolopyrazolones et notamment celles décrites dans la demande FR-A-2 886 136 telles que les composés suivants et leurs sels d'addition : 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4-amino-5-(3-diméthylamino-pyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

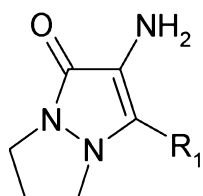
On préférera utiliser la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un de ses sels ou solvates.

A titre de bases hétérocycliques, on utilisera préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-

a]pyrazol-1-one et/ou le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol et/ou un de leurs sels ou solvates.

Selon un mode de réalisation, la composition A comprend au moins une base d'oxydation hétérocyclique choisie parmi :

- 5 i) les bases d'oxydation hétérocycliques de formule (I), leurs sels d'addition et leurs solvates :

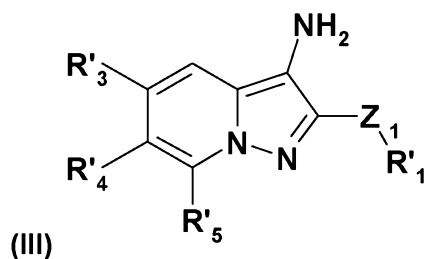
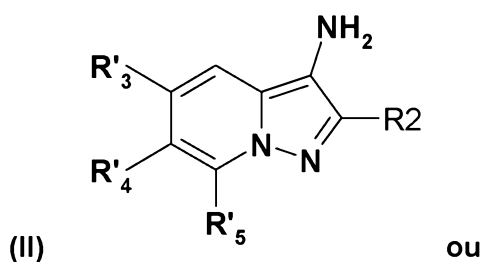


(I)

- 10 dans laquelle, R_1 représente un groupement amino, un groupement alkyle en C_1 à C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, un groupement alcoxy en C_1 à C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino.

- ii) les composés de formule (II) ou (III), leurs sels d'addition et leurs solvates :

15



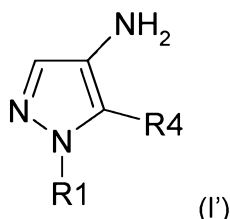
- 20 dans lesquelles, R_2 représente un groupement amino, un groupement alkyle en C_1 à C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, un groupement alcoxy en C_1 à C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino ; et Z_1 représente une liaison covalente, un radical $-NR'_6(CH_2)_q-$ ou un radical $-O(CH_2)_p-$ avec R'_6 représente un atome

d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, p désignant un nombre entier allant de 0 à 6, q désignant un nombre entier allant de 0 à 6 et R'₁ est un radical cationique ; et

les radicaux R'₃, R'₄ et R'₅ indépendamment peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué. A titre d'exemple, on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, hydroxy éthyle, amino éthyle, propyle, butyle. Selon un mode de réalisation particulier, R'₃, R'₄ et R'₅ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄.

R'₄ et R'₅ peuvent former ensemble un cycle partiellement saturé ou insaturé à 5 ou 8 chaînons, notamment un cyclopentène ou cyclohexène, éventuellement substitué,

iii) les dérivés de diaminopyrazoles de formule (I'), leurs sels d'addition et leurs solvates:



15

R₁ représentant un groupement alkyle en C₁-C₄ substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,

R₄ 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,

20

De préférence dans les composés de formule (I'), R₁ représente un groupement alkyle en C₁-C₄ substitué par au moins un groupement hydroxy, en particulier un groupement hydroxyéthyle, et R₄ représente un groupement amino.

25

Parmi les composés de formule (I') préférés, on peut citer le 2-(4,5-diamino-1H-pyrazol-1-yl)éthanol ou l'un de ses sels d'addition.

De préférence, dans les composés de formule (I), R₁ représente un groupement amino.

30

De préférence, dans les composés de formule (II), R_2 représente un groupement alcoxy en C_1 à C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement hydroxy, et représente préférentiellement un groupement hydroxyéthoxy.

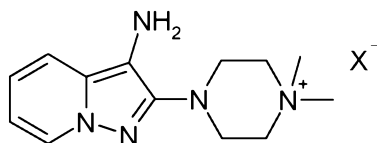
Parmi les composés de formule (I), on préférera utiliser la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, l'un de ses sels d'addition ou l'un de ses solvates.

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

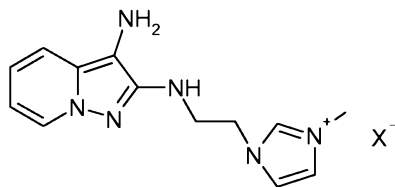
Pour leur grande majorité, les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (II) et (III) sont des composés connus et sont décrites notamment dans le brevet US 5,457,200. Ces composés peuvent être préparés selon des méthodes de synthèse bien connues dans la littérature et telles que décrites par exemple dans le brevet US 5,457,200.

A titre de groupement cationique pour la formule (III), on peut citer pour R'_1 un hétérocycle cationique ou un hétérocycle substitué par un radical cationique. A titre d'exemple, on peut citer les imidazoles substitués par un radical ammonium quaternaire ou les imidazoliums, les pipérazines substitués par un radical ammonium quaternaire ou les pipéraziniums, les pyrrolidines substitués par un radical ammonium quaternaire ou les pyrrolidiniums, les diazépanes substitués par un radical ammonium quaternaire ou les diazépaniums. R'_1 peut aussi être choisi parmi les radicaux cationiques trialkylammonium, tri(hydroxyalkyl)ammonium, hydroxyalkyl-dialkyl-ammonium ou di(hydroxyalkyl)alkylammonium.

A titre de bases d'oxydation cationiques de formule (III), on préfère tout particulièrement les bases suivantes



Sel de 4-(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-1,1-diméthyl-pipérazin-1-ium



Sel de 3-[2-(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-ylamino)-ethyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

A titre de bases hétérocycliques utiles pour l'invention, on utilisera préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol et/ou un de leurs sels ou solvates,

Parmi les coupleurs pouvant être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques tels que, par exemple, les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

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

Les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs 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.

La ou les bases d'oxydation sont en général présentes chacune en quantité comprise entre 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition de l'invention, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition A.

Le ou les coupleur(s) représentent chacun en général de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition A de l'invention.

10

Selon un mode de réalisation particulier, la composition A comprend au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi les composés de formule (I'), précédemment décrits, de préférence le 2-(4,5-diamino-1H-pyrazol-1-yl)éthanol ou l'un de ses sels d'addition et au moins un coupleur aminophénol halogéné, de préférence le 5-amino 6-chloro 2-méthyl phénol

15

L'agent colorant peut être choisi parmi les colorants directs qui peuvent être synthétiques ou naturels. Les colorants directs peuvent être en particulier cationiques ou non ioniques. A titre d'exemple de colorants directs particulièrement convenables, on peut citer les colorants nitrés de la série benzénique ; les colorants directs azoïques ; azométhiniques ; méthiniques ; les azacarbocyanines comme les tétraazacarbocyanines (tétraazapentaméthines) ; les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, naphtoquinoniques ou benzoquinoniques ; les colorants directs aziniques ; xanthéniques ; triarylméthaniques ; indoaminiques ; indigoïdes ; phtalocyanines, porphyrines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges. En particulier, on peut citer les colorants directs azoïques ; méthiniques ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

20

25

30

Selon un mode de réalisation, la composition A comprend au moins un agent colorant choisi parmi les colorants directs, de préférence parmi les colorants directs cationiques.

Des exemples de colorants cationiques directs appropriés qui peuvent être mentionnés comprennent les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ; les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants porphyrine ; les colorants phtalocyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.

Parmi les colorants directs cationiques, on peut en particulier mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (IIIa) et (III'a), les colorants cationiques azo (IVa) et (IV'a) et les colorants cationiques diazo (Va) ci-dessous :

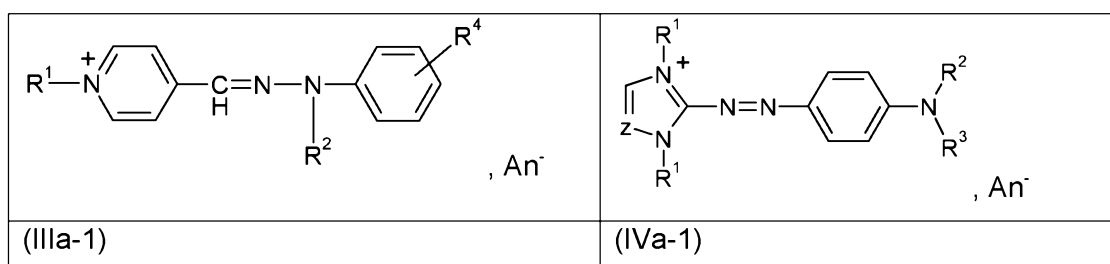
Het ⁺ -C(R ^a)=N-N(R ^b)-Ar, An ⁻ (IIIa)	Het ⁺ -N(R ^a)-N=C(R ^b)-Ar, An ⁻ (III'a)	Het ⁺ -N=N-Ar, An ⁻ (IVa)
Ar ⁺ -N=N-Ar'', An ⁻ (IV'a)	et	Het ⁺ -N=N-Ar'-N=N-Ar, An ⁻ (Va)

dans lesquelles formules (IIIa), (III'a), (IVa), (IV'a) et (Va) :

- Het⁺ représente un radical cationique hétéroaryle, portant de préférence une charge cationique endocyclique, tel qu'imidazolium, indolium ou pyridinium, éventuellement substitué, de préférence, par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)-alkyle, tels que méthyle ;
- Ar⁺ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, portant une charge cationique exocyclique, de préférence ammonium, en particulier tri(C₁-C₈)alkylammonium tel que triméthylammonium ;
- Ar représente un groupe aryle, en particulier phényle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un ou plusieurs groupes donneurs d'électrons, tels que i) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s) alkyle par un groupe hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou, en variante, Ar représente un groupe julolidine ;
- Ar' représente un groupe (hétéro)arylène divalent éventuellement substitué, tel que phénylène, en particulier para-phénylène, ou naphthalène, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle ou (C₁-C₈)alcoxy ;

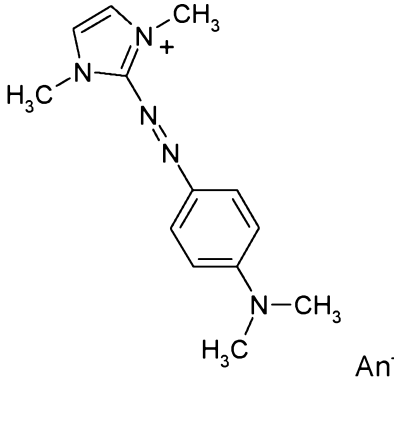
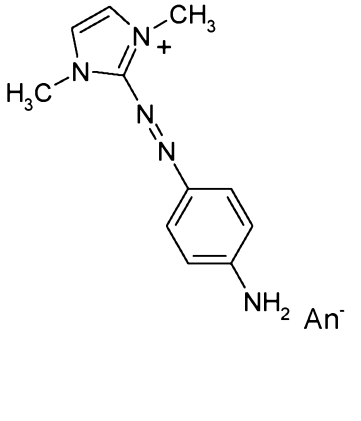
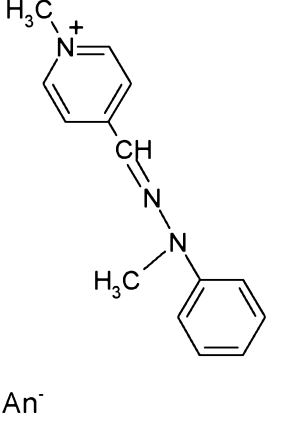
- Ar'' représente un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué, tel que phényle ou pyrazolyle, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- 5 • R^a et R^b, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₈)alkyle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un groupe hydroxyle ;
- ou, en variante, le substituant R^a avec un substituant de Het⁺ et/ou R^b avec un substituant de Ar et/ou R^a avec R^b forment, ensemble avec les atomes qui les
- 10 portent, un (hétéro)cycloalkyle ;
- en particulier, R^a et R^b représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, qui est éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;
- An⁻ représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.
- On peut en particulier mentionner les colorants cationiques azo et hydrazono
- 15 portant une charge cationique endocyclique des formules (IIIa), (III'a) et (IVa) telles que définies précédemment. Plus particulièrement, ceux des formules (IIIa), (III'a) et (IVa) dérivés des colorants décrits dans les demandes de brevet WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

De préférence, les colorants directs répondent aux formules suivantes : :



- 20 formules (III-1) et (IV-1) avec :
- R¹ représentant un groupe (C₁-C₄)-alkyle tel que méthyle ;
 - R² et R³, qui sont identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)-alkyle, tel que méthyle ; et
 - R⁴ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe donneur d'électrons, tel qu'un
- 25 groupe (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué ou (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s) alkyle par un groupe hydroxyle ; en particulier R⁴ représente un atome d'hydrogène,
- Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, de préférence CH ;
 - An⁻ représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.

En particulier, le colorant des formules (IIIa-1) et (IVa-1) est choisi parmi le Basic Red 51, le Basic Yellow 87 et le Basic Orange 31 ou des dérivés correspondants :

		
Basic Red 51	Basic Orange 31	Basic Yellow 87

- 5 Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs représentent plus particulièrement de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition A et de préférence de 0,005 à 5 % en poids.

Agent oxydant

- 10 La composition B selon l'invention comprend au moins un agent oxydant chimique.

Par agent oxydant chimique, on entend un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

- 15 En particulier, le ou les agents oxydants convenables à la présente invention, sont par exemple choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Avantageusement, l'agent oxydant chimique est le peroxyde d'hydrogène.

- 20 Le ou les agents oxydants chimiques représentent généralement de 0,1 à 50 %, de préférence de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition B.

De préférence la composition A du dispositif selon l'invention est dépourvue d'oxydant chimique tel que décrit ci-dessus.

Polymère épaississant associatif

Comme indiqué précédemment, au moins une des compositions A et B du dispositif de l'invention comprend au moins un polymère épaississant associatif, bien connu de l'homme de l'art et notamment de nature non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

Par polymère épaississant, on entend au sens de la présente invention un polymère présentant en solution ou en dispersion à 1% en poids de matière active dans l'eau ou dans l'éthanol à 25°C, une viscosité supérieure à 0,2 Poise à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} . La viscosité est mesurée avec un viscosimètre HAAKE RS600 de THERMO ELECTRON. Ce viscosimètre est un viscosimètre à contrainte imposée en géométrie cône plan (par exemple de diamètre 60 mm)

Il est rappelé que les polymères associatifs sont des polymères hydrophiles capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules. Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe. Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 6 atomes de carbone, de préférence 8 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 14 à 30 atomes de carbone]. Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool cétylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylque. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Ces polymères associatifs mettent en œuvre dans leur structure au moins une autre unité répétitive qu'une unité oxyde d'alkylène ou de glycidol et en ce sens, sont différents des tensioactifs.

De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère épaississant associatif choisi parmi les polyuréthanes associatifs, plus particulièrement cationiques ou non ioniques, les dérivés de cellulose associatifs, plus particulièrement cationiques ou non ioniques, les vinyl lactames associatifs, les polyacides insaturés associatifs, les aminoplaste-éthers associatifs, les polymères ou

copolymères associatifs comprenant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, seuls ou en mélanges.

Parmi les polymères épaississants associatifs, on peut citer les dérivés de polyuréthanes associatifs, comme ceux obtenus par polymérisation :

- 5 - environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique,
- environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β -monoéthylénique non-tensioactif différent du précédent,
- environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit
- 10 de réaction d'un tensioactif monohydroxylé avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique.

De tels sont notamment décrits dans EP173109 et plus particulièrement dans l'exemple 3. Plus précisément, ce polymère est un terpolymère acide méthacrylique / acrylate de méthyle / diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle

15 éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%. Ce produit est proposé sous la référence VISCOPHOBE DB1000 par la Société AMERCHOL.

Convienient aussi les polyuréthanes associatifs cationiques dont la famille a été décrite dans la demande FR 0009609. Elle peut être représentée plus particulièrement par la formule générale (A) suivante :

$$20 \quad R-X-(P)_n-[L-(Y)_m]_r-L'-(P')_p-X'-R' \quad (A)$$

dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

25 X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L'' ;

L, L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

30 P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25 ;

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

Dans un mode de réalisation très avantageux, les seuls groupements hydrophobes de ces polyuréthanes sont les groupes R et R' situés aux extrémités de chaîne.

Selon un premier mode de réalisation préféré, le polyuréthane associatif correspond à la formule (A) dans laquelle R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe ; X, X' représentent chacun un groupe L'' ; n et p valent entre 1 et 1000 et L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée que dans la formule (A).

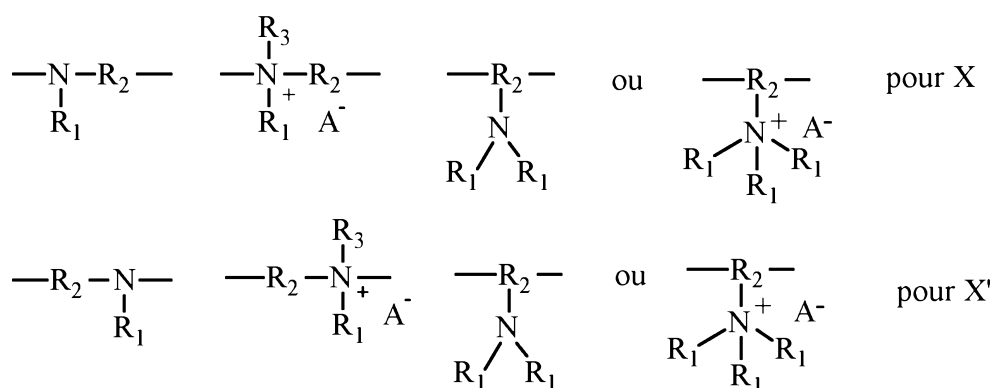
Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le polyuréthane associatif correspond à la formule (A) dans laquelle R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L'', n et p valent 0, et L, L', L'', Y et m ont la signification que dans la formule (A) indiquée auparavant.

Le fait que n et p valent 0 signifie que ces polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation. Les fonctions amine protonées de ces polyuréthanes résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Conformément à un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le polyuréthane associatif correspond à la formule (A) dans laquelle R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe ; X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire ; n et p valent zéro, et L, L', Y et m ont la signification indiquée dans la formule (A).

La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthanes associatifs cationiques est habituellement comprise entre 400 et 500000, en particulier entre 1000 et 400000 et idéalement entre 1000 et 300000 g/mol.

Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :



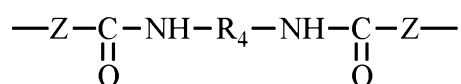
dans lesquelles :

- 5 R_2 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C_1 - C_{30} , linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

- 10 A- est un contre-ion physiologiquement acceptable.

Les groupements L, L' et L'' représentent un groupe de formule :

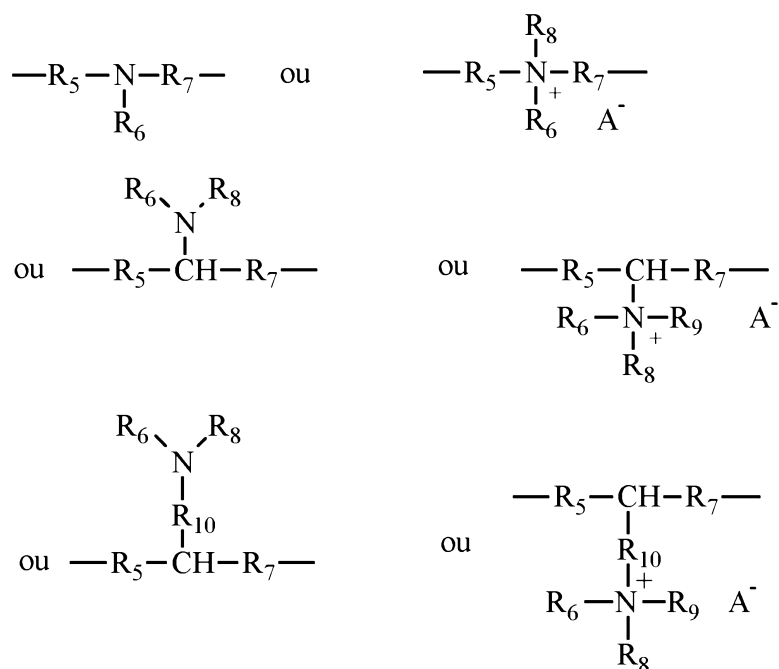


dans laquelle :

Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

- 15 R_4 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

- 20 Les groupements P et P', comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

R₅ et R₇ ont les mêmes significations que R₂ défini précédemment ;

R₆, R₈ et R₉ ont les mêmes significations que R₁ et R₃ définis précédemment ;

- 5 R₁₀ représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P ;

A⁻ est un contre-ion cosmétiquement acceptable.

- En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non. A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol. Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).
- 10
- 15

- Les polyuréthanes associatifs de formule (A) sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthanes" de la présente invention englobe ces trois types de polymères à
- 20

savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.

Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (A) est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est faible.

Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.

Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :

15 $\text{HZ}-(\text{P})_n\text{-ZH}$, ou $\text{HZ}-(\text{P}')_p\text{-ZH}$

dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.

A titre d'exemples de composé à fonction amine, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine, la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.

Le deuxième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (A) est un diisocyanate correspondant à la formule $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, dans laquelle R_4 est défini plus haut.

On peut citer notamment le méthylène-diphényl-diisocyanate, le méthylène cyclohexane diisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluène-diisocyanate, le naphthalène diisocyanate, le butane-diisocyanate, l'hexane-diisocyanate.

25 Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (A) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (A).

Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que notamment l'alcool stéarique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné α -hydroxyle.

Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (A) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type RQ ou R'Q, dans lequel
5 R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce composé peut être multifonctionnel. Il est de
10 préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

15 A titre d'exemples, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères.

20 A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (A) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une
25 solution aqueuse.

Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.

Les dérivés de polyuréthanes associatifs de l'invention peuvent être aussi des
30 polyuréthanes polyéthers non ioniques. Plus particulièrement, lesdits polymères comportent dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

De préférence, ces polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles (hydrophobes) hydrocarbonées, ayant plus particulièrement de 8 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

Les polyéthers polyuréthanes non ioniques à chaîne hydrophobe peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés.

Les polyéthers polyuréthanes non ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non ioniques à chaîne hydrophobe, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences hydrophobes par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non ioniques à chaîne hydrophobe utilisables dans l'invention, on peut utiliser aussi le Rhéolate 205® à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates® 208, 204 ou 212, le Rheolate FX1100 ainsi que l'Acrysol RM 184®.

On peut également citer le produit ELFACOS T210® à chaîne alkyle en C12-C14 et le produit ELFACOS T212® à chaîne alkyle en C18 de chez AKZO.

Le produit DW 1206B® de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C20 et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemples, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate® 255, le Rhéolate® 278 et le Rhéolate® 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables décrits auparavant peuvent aussi être choisis parmi ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

5 Plus particulièrement encore, selon l'invention, on préfère utiliser un polyéther polyuréthane susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins trois composés comprenant (i) au moins un polyéthylèneglycol comprenant de 150 à 180 moles d'oxyde d'éthylène, (ii) de l'alcool stéarylique ou de l'alcool décylique et (iii) au moins un diisocyanate.

10 De tels polyéther polyuréthanes sont vendus notamment par la société ROHM & HAAS sous les appellations Aculyn 46® et Aculyn 44®, l'ACULYN 46® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool
15 décylique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%).

La composition peut de même comprendre des polymères dérivés de celluloses associatifs tels que :

- 20 - les celluloses cationiques quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,
- les hydroxyéthylcelluloses cationiques quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe, tels que les groupes
25 alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

Les radicaux alkyles portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle
30 ou anthryle.

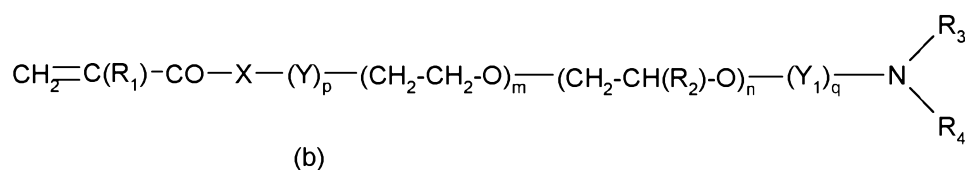
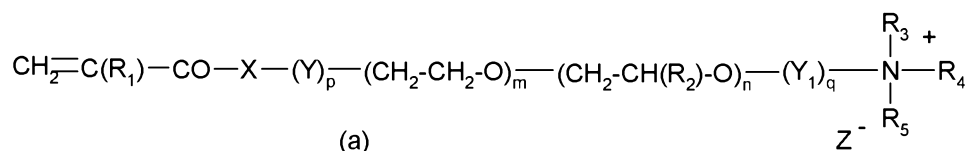
On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées à chaîne hydrophobe en C₈-C₃₀, les produits QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18B® (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8® (alkyle en C₁₈), le SOFTCAT SL100 commercialisés par la société

AMERCHOL et les produits CRODACEL QM®, CRODACEL QL® (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS® (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société CRODA.

- 5 - les dérivés de cellulose non ioniques tels que les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS® (alkyles en C₁₆) vendu par la société ASHLAND, le produit POLYSURF 67 CS® commercialisé par la société ASHLAND ou le produit BERMOCOLL EHM 100® vendu par la société BEROL NOBEL,
- 10 - les dérivés de cellulose modifiée par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500® vendu par la société AMERCHOL.

15 En ce qui concerne les polyvinylactames associatifs, on peut citer par exemple les polymères notamment décrits dans FR 0101106. Lesdits polymères sont plus particulièrement des polymères cationiques et comprennent :

- a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinylactame;
- b) au moins un monomère de structures (a) ou (b) suivantes :



20

dans lesquelles :

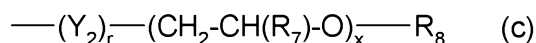
X désigne un atome d'oxygène ou un radical NR₆,

R₁ et R₆ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en C₁-C₅,

25

R₂ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

R₃, R₄ et R₅ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ou un radical de formule (IV) :



Y, Y₁ et Y₂ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₂-C₁₆,

R₇ désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

5 R₈ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀,

p, q et r désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1,

10 m et n désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 0 à 100,

x désigne un nombre entier allant de 1 à 100,

Z désigne un anion d'acide organique ou minéral,

sous réserve que :

15 - l'un au moins des substituants R₃, R₄, R₅ ou R₈ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₉-C₃₀,

- si m ou n est différent de zéro, alors q est égal à 1,

- si m ou n sont égaux à zéro, alors p ou q est égal à 0.

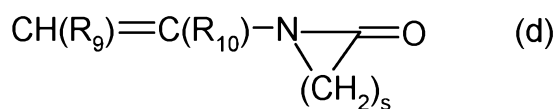
Les polymères poly(vinylactame) peuvent être réticulés ou non réticulés et peuvent aussi être des polymères blocs.

20 De préférence le contre ion Z⁻ des monomères de formule (b) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

De préférence R₃, R₄ et R₅ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀.

25 Plus préférentiellement, le monomère b) est un monomère de formule (b) pour laquelle, encore plus préférentiellement, m et n sont égaux à zéro.

Le monomère vinylactame ou alkylvinylactame est de préférence un composé de structure (d) :



dans laquelle :

30 s désigne un nombre entier allant de 3 à 6,

R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅,

R₁₀ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅,

sous réserve que l'un au moins des radicaux R_9 et R_{10} désigne un atome d'hydrogène.

Encore plus préférentiellement, le monomère (d) est la vinylpyrrolidone.

Les polymères poly(vinylactame) peuvent également contenir un ou plusieurs monomères supplémentaires, de préférence cationiques ou non ioniques.

A titre de composés plus particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer les terpolymères suivants comprenant au moins :

a)-un monomère de formule (d),
 b)-un monomère de formule (a) dans laquelle $p=1$, $q=0$, R_3 et R_4 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 et R_5 désigne un radical alkyle en C_9-C_{24} et

c)-un monomère de formule (b) dans laquelle R_3 et R_4 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 .

Encore plus préférentiellement, on met en œuvre des terpolymères comprenant, en poids, 40 à 95% de monomère (d), 0,1 à 55% de monomère (b) et 0,25 à 50% de monomère (c).

De tels polymères sont notamment décrits dans la demande de brevet WO 00/68282 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

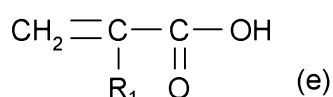
Comme polymères poly(vinylactame), on utilise notamment les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyl diméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthyl aminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropyl ammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropyl méthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium. Le terpolymère vinylpyrrolidone / diméthylaminopropyl méthacrylamide / chlorure de lauryl diméthylméthacrylamidopropylammonium est proposé dans l'eau à 20% par la Société ISP sous la dénomination STYLEZE W20.

Les dérivés de polyvinylactames associatifs de l'invention peuvent être aussi des copolymères non ioniques de vinylpyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne hydrophobe dont on peut citer à titre d'exemple :

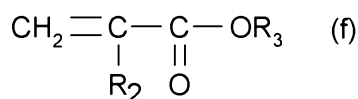
- les produits ANTARON V216® ou GANEX V216® (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.
- les produits ANTARON V220® ou GANEX V220® (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

Parmi les dérivés de polyacides insaturés associatifs on peut citer ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) non éthoxylé d'acide carboxylique insaturé.

Ces polymères sont notamment choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (e) suivante :



dans laquelle, R₁ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (f) suivante:



dans laquelle, R₂ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅ (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH₃ (motifs méthacrylates), R₃ désignant un radical alkyle en C₁₀-C₃₀, et de préférence en C₁₂-C₂₂.

Des esters d'alkyle (C₁₀-C₃₀) d'acides carboxyliques insaturés comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Dans ce type de polymères associatifs anioniques, on utilise plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

essentiellement de l'acide acrylique,

un ester de formule (f) décrite ci-dessus et dans laquelle R₂ désigne H ou CH₃, R₃ désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,

et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

- 5 Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on préfère ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), de 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et de 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), de 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-
10 C₃₀ (motif hydrophobe), et de 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

- Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le
15 PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

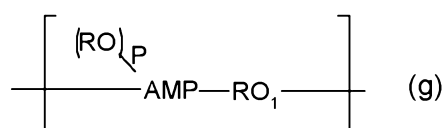
- Les polymères associatifs anioniques peuvent également être des copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique
20 et d'un alcool gras oxyalkyléné.

- Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'alcool en C₁-C₄.

- 25 A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22® vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné.

- En ce qui concerne les polymères épaississants du type des aminoplaste-éther,
30 on désigne tout produit issu de la condensation d'un aldéhyde avec une amine ou un amide, ainsi que toute unité structurale formée d'un résidu aminoplaste et d'un résidu hydrocarboné divalent lié au résidu aminoplaste par une liaison éther.

 Les polymères à squelette aminoplaste-éther sont choisis de préférence parmi ceux contenant au moins un motif de structure (g) suivante :



dans laquelle :

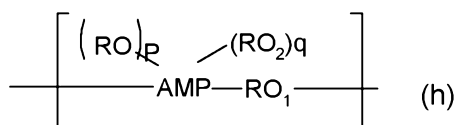
- AMP est un résidu aminoplaste avec des unités alkylènes (ou alkyle divalent),
- R désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle C₁-C₄ ou un radical acyle

5 C₁-C₄,

- RO₁ est un résidu alkylène-oxy divalent,
- p désigne un nombre entier positif,
- le ou les groupements OR étant liés aux unités alkylènes du résidu AMP.

De préférence, les polymères à squelette aminoplaste-éther sont choisis parmi

10 ceux contenant au moins un motif de structure (h) suivante :



dans laquelle :

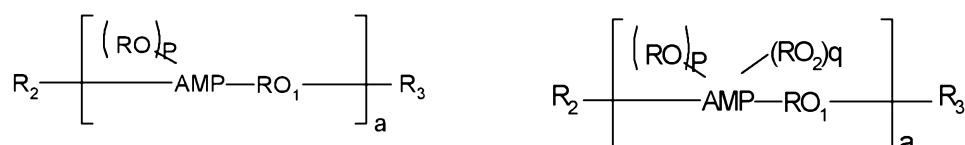
- AMP, R, RO₁ et p ont la même signification que précédemment,
- RO₂ est un groupe différent de RO lié à AMP au moyen d'un hétéroatome et

15 comprenant au moins deux atomes de carbone, et,

- q est un nombre entier positif.

Plus préférentiellement encore, les polymères correspondent aux formules (III)

et (III)bis suivantes :



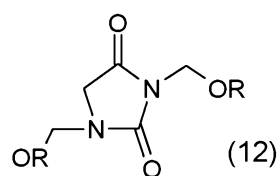
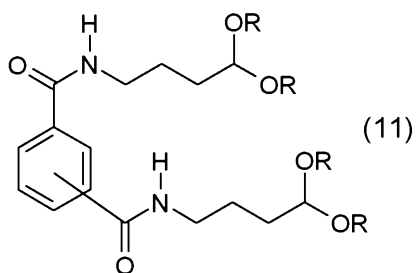
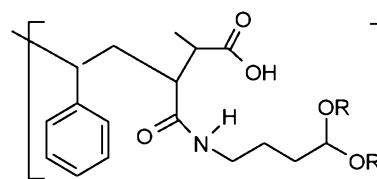
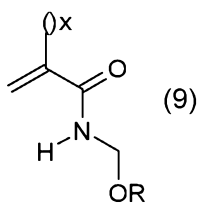
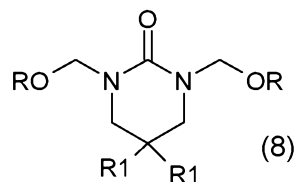
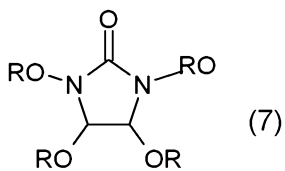
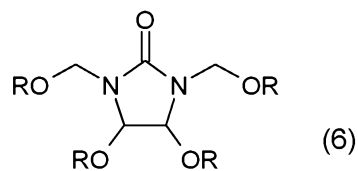
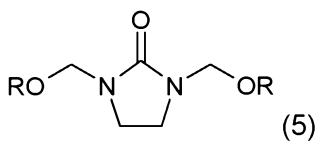
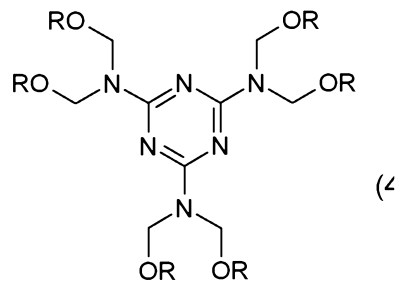
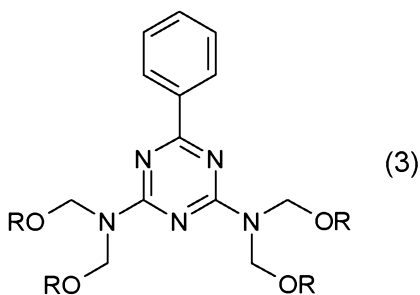
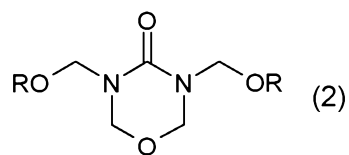
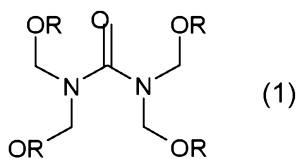
dans lesquelles :

20 -AMP, R, RO₁, RO₂, p et q ont la même signification que précédemment,

-R₂ ou R₃, identiques ou différents représentent un groupe terminal pouvant désigner un atome d'hydrogène, un groupement RO₁H, un groupement RO₂H, un groupement AMP(OR)_p ou tout groupement monofonctionnel tel que alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, alkyloxyalkyle, aryloxyalkyle, cycloalkoxyalkyle,

25 -a étant un nombre supérieur à 1 et de préférence supérieur à 2.

Les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements OR intégrés dans les polymères peuvent être choisis de manière non limitative parmi les structures (1) à (12) suivantes :



dans lesquelles :

5

-R a la même signification que précédemment,

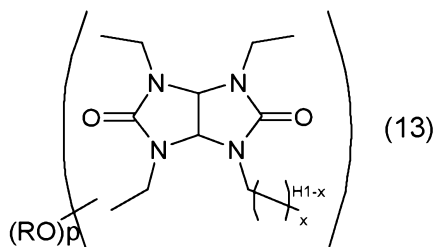
-R1 désigne alkyle C1-C4,

-y est un nombre au moins égal à 2,

-x désigne 0 ou 1.

De préférence, le ou les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements

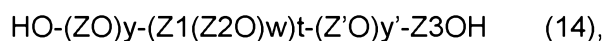
5 OR sont choisis parmi ceux de structure (13) suivante :



dans laquelle R, p, et x ont les mêmes significations que précédemment.

Les résidus alkylène-oxy divalents sont de préférence ceux correspondants aux

10 diols de formule générale (14) suivante :



-y et y' étant des nombres allant de 0 à 1000,

-t et w étant des nombres allant de 0 à 10,

-Z, Z', Z2 et Z3 sont des radicaux alkylène en C2-C4 et de préférence des

15 radicaux -CH₂-CH(Z4)- et -CH₂-CH(Z4)-CH₂-,

-Z1 étant un radical linéaire ou cyclique, ramifié ou non, aromatique ou non, comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes et possédant de 1 à 40 atomes de carbone,

-Z4 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C1-C4 ou un

20 radical acyle en C1-C3 étant entendu qu'au moins un des radicaux Z4 des radicaux Z, Z', Z2 et Z3 est différent d'un radical acyle.

De préférence Z4 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Encore plus préférentiellement t=0 et Z, Z' et Z3 désignent -CH₂CH₂-, et l'un au moins de y ou y' est différent de 0. Les composés de formule (14) sont alors des

25 polyéthylèneglycols.

Les polymères aminoplaste éther de formule (g) contiennent au moins une chaîne linéaire ou cyclique comportant au moins 8 atomes de carbone, saturée ou insaturée, et sont en particulier décrits dans le brevet US 5 914 373 auquel on pourra se référer pour plus de détails.

Comme polymères à squelette aminoplaste-éther de formule (g), on peut en particulier citer les produits Pure-Thix® L [PEG-180/Octoxynol-40/TMMG Copolymer (Nom INCI)], Pure-Thix M® [PEG-180/Laureth-50/TMMG Copolymer (Nom INCI)], Pure-Thix® HH [Polyether-1 (Nom INCI)] ; Pure Thix TX-1442® [copolymère PEG-18 / dodoxynol-5 / PEG-25 tristyrylphénol / tétraméthoxy méthyl glycolurile] proposés par la société Süd-Chemie.

Les polymères épaississants associatifs entrant comme ingrédients dans la composition selon l'invention peuvent aussi être choisis parmi les polymères associatifs comportant au moins un monomère à insaturations éthyléniques à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe.

De façon préférentielle, lesdits polymères sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniacale) ou une base organique telle que la mono-, di- ou tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés.

Ces polymères associatifs peuvent être ou non réticulés, et de préférence sont des polymères réticulés. Dans ce cas, les agents réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux insaturations éthyléniques (double liaison carbone-carbone).

Les monomères de réticulation ayant au moins deux insaturations éthyléniques sont choisis par exemple parmi l'éther diallylique, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, le (méth)acrylate d'allyle, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le tétrallyl-oxéthanoyl, le di(méth)acrylate de tétra- ou di-éthylèneglycol, la triallylamine, la tétraallyléthylènediamine le triméthylolpropane-diallyléther, le triméthylolpropane triacrylate, le méthylène-bis(méth)acrylamide ou le divinylbenzène, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

On utilise plus particulièrement le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate. Le taux de réticulation varie en général de 0,01 à 10% en mole, par rapport au polymère.

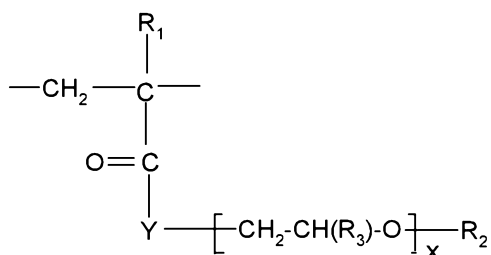
Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C1-C22)alkyl sulfoniques, les acides N-(C1-C22)alkyl-(méth)acrylamido(C1-C22) alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus particulièrement, on peut utiliser les acides (méth)acrylamido(C1-C22) alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

On utilise de préférence l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

Les polymères amphiphiles présents dans la composition selon l'invention peuvent aussi être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C6-C22, et tels que ceux décrits dans la demande WO00/31154.

Les monomères hydrophobes qui constituent la partie hydrophobe du polymère sont choisis de préférence parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (k) suivante :



dans laquelle R1 et R3, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C6 (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ; R2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe tel que défini auparavant ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

Le radical R2 est choisi avantageusement parmi les radicaux alkyles en C6-C18, linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle),

ramifiés ou cycliques (par exemple cyclododécane (C12) ou adamantane (C10)) ; les radicaux alkylperfluorés en C6-C18 (par exemple le groupement de formule $-(CH_2)_2-(CF_2)_9-CF_3$) ; le radical cholestéryle (C27) ou un reste d'ester de cholestérol comme le groupe oxyhexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène. Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et plus particulièrement le radical n-dodécyle.

Selon une forme particulière de l'invention, le monomère de formule (k) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène ($x \geq 1$) et de préférence une chaîne polyoxyalkylénée. La chaîne polyoxyalkylénée, de façon préférentielle, est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée de motifs oxyde d'éthylène. Le nombre de motifs oxyalkylénés varie en général de 3 à 100 et plus préférentiellement de 3 à 50 et encore plus préférentiellement de 7 à 25.

Les copolymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

Ces copolymères sont décrits notamment dans les documents EP750899, US 5089578, les publications de Yotaro Morishima suivantes : «Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336.» ; «Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33, N° 10 - 3694-3704» ; «Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte: salt effects on rheological behaviour- Langmuir, 2000, Vol.16, N°12, 5324-5332» ; «Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221».

La répartition des monomères dans le copolymère peut être statistique ou bloc.

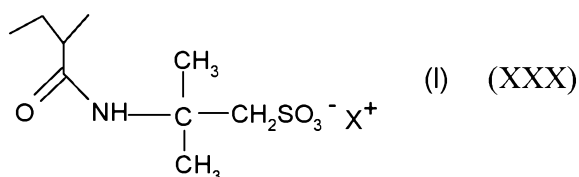
Parmi ces polymères de ce type, on peut citer plus spécialement :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C8-C16)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C8-C16)alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;

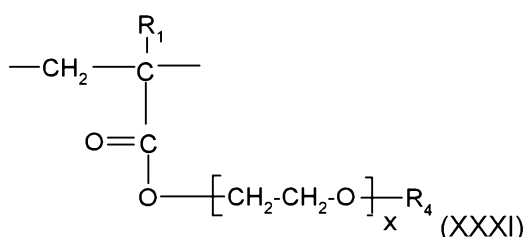
- 5 - les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C6-C18)alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

- 10 - les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

On citera plus particulièrement les copolymères constitués de motifs AMPS de formule (XXX) suivante :



- 15 dans laquelle X^+ a la même définition que précédemment, et de motifs de formule (XXXI) suivante :



- 20 dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ; R_1 a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (j) et R_4 désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C6-C22, notamment C8-C22, et plus préférentiellement en C10-C22.

Les polymères particulièrement préférés sont ceux pour lesquels $x = 25$, R_1 désigne méthyle et R_4 représente n-dodécyle ; ils sont décrits dans les articles de Morishima mentionnés ci-dessus.

- 25 Les polymères pour lesquels X^+ désigne sodium ou ammonium sont plus particulièrement préférés.

A titre de tels polymères associatifs à groupement sulfonique on peut ainsi citer le produit proposé sous la dénomination ARISTOFLEX HMS par la société CLARIANT.

5 Les polymères épaississants associatifs de l'invention sont de préférence non ioniques ou cationiques.

Dans une variante préférée, ces polymères épaississants associatifs sont des celluloses ou dérivés de celluloses, de préférence choisis parmi les celluloses ou dérivés de celluloses non ioniques ou cationiques.

10 De manière encore plus préférée, les polymères épaississants associatifs sont choisis parmi les dérivés de cellulose, de préférence non ioniques, en particulier les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂.

15 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en polymère(s) épaississant(s) associatif(s) représente de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,05 à 5 % en poids, mieux de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids de la composition le comprenant.

20 Tensioactifs

La composition A et/ou la composition B peu(ven)t en outre comprendre un ou plusieurs tensioactifs.

Particulièrement, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs anioniques, amphotères, zwitterioniques, cationiques ou non ioniques, et
25 préférentiellement non ioniques.

On entend par «agent tensioactif anionique», un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements
30 -C(O)OH, -C(O)O⁻, -SO₃H, -S(O)₂O⁻, -OS(O)₂OH, -OS(O)₂O⁻, -P(O)OH₂, -P(O)₂O⁻, -P(O)O₂⁻, -P(OH)₂, =P(O)OH, -P(OH)O⁻, =P(O)O⁻, =POH, =PO⁻, les parties anioniques comprenant un contre ion cationique tel que un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou un ammonium.

A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques utilisables dans la composition colorante selon l'invention, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther
35 sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les

monoglycérider-sulfates, les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les α -oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfo-succinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-acyltaurates, les sels de monoesters d'alkyle et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques, les acyllactylates, les sels d'acides D-galactoside-uroniques, les sels d'acides alkyl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl aryl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques, et les formes non salifiées correspondantes de tous ces composés, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 40 atomes de carbone et le groupe aryle désignant un groupe phényle.

Ces composés peuvent être oxyéthylénés et comportent alors de préférence de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène.

Les sels de monoesters d'alkyle en C_6 - C_{24} et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques peuvent être choisis parmi les polyglycoside-citrates d'alkyle en C_6 - C_{24} , les polyglycosides-tartrates d'alkyle en C_6 - C_{24} et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle en C_6 - C_{24} .

Lorsque l'agent ou les agents tensioactifs anioniques sont sous forme de sel, il(s) peu(ven)t être choisi(s) parmi les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium ou de potassium et de préférence de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines et en particulier d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux tel que les sels de magnésium.

A titre d'exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer notamment les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-, di- ou triisopropanolamine, les sels de 2-amino-2-méthyl-1-propanol, 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol et tris(hydroxyméthyl)amino méthane.

On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

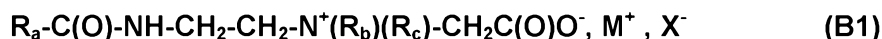
Parmi les agents tensioactifs anioniques cités, on préfère utiliser les alkyl(C_6 - C_{24})sulfates, les alkyl(C_6 - C_{24})éthersulfates comprenant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

En particulier, on préfère utiliser les alkyl(C_{12} - C_{20})sulfates, les alkyl(C_{12} - C_{20})éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous

forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

Le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, de préférence non
 5 siliconés, utilisables dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés
 d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans
 lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à
 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe
 anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate
 10 ou phosphonate. On peut citer en particulier les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes, les
 sulfobétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaïnes et les alkyl(C₈-C₂₀)-
 amidalkyl(C₆-C₈)sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires,
 éventuellement quaternisées utilisables, tels que définis ci-dessus, on peut
 15 également citer les composés de structures respectives (B1) et (B2) suivantes :



Formule dans laquelle :

- R_a représente un groupe alkyle ou alcényle en C₁₀-C₃₀ dérivé d'un acide
 R_aCOOH, de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un
 20 groupe heptyle, nonyle ou undécyle ;
- R_b représente un groupe bêta-hydroxyéthyle ; et
- R_c représente un groupe carboxyméthyle ;
- M⁺ représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin,
 alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une
 25 amine organique, et
- X⁻ représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que
 celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C₁-
 C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier
 méthylsulfate et éthylsulfate ; ou alors M⁺ et X⁻ sont absents ;



Formule dans laquelle :

- B représente le groupe -CH₂-CH₂-O-X' ;
- B' représente le groupe -(CH₂)_zY', avec z = 1 ou 2 ;
- X' représente le groupe -CH₂-C(O)OH, -CH₂-C(O)OZ', -CH₂-CH₂-C(O)OH,
 35 -CH₂-CH₂-C(O)OZ', ou un atome d'hydrogène ;

- Y' représente le groupe $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OZ}'$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3\text{H}$ ou le groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3-\text{Z}'$;
- Z' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
- $\text{R}_{\text{a}'}$ représente un groupe alkyle ou alcényle en $\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$ d'un acide $\text{R}_{\text{a}}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C_{17} et sa forme iso, un groupe en C_{17} insaturé.

10 Ces composés de formule (B1) ou (B2) sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

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

On peut aussi utiliser des composés de formule (B'2) ;



Formule dans laquelle :

- Y'' représente le groupe $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OZ}''$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3\text{H}$ ou le groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3-\text{Z}''$;
- Rd et Re , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4
- Z'' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
- $\text{R}_{\text{a}''}$ représente un groupe alkyle ou alcényle en $\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$ d'un acide $\text{R}_{\text{a}}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée.
- n et n', indépendamment l'un de l'autre, désignent un nombre entier allant de 1 à 3 .

Parmi les composés de formule (B'2) on peut citer le composé classé dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination sodium diéthylaminopropyl cocoaspartamide et commercialisé par la société CHIMEX sous l'appellation CHIMEXANE HB.

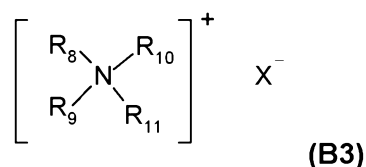
- 5 Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines telles que la cocobétaïne, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines telles que la cocamidopropylbétaïne, les composés de formule (B'2) tels que le sel de sodium du lauryl amino succinamate de diéthylaminopropyle (nom INCI : sodium diéthylaminopropyl cocoaspartamide) et
10 leurs mélanges.

Plus préférentiellement, le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi la cocamidopropylbétaïne la cocobétaïne et le sel de sodium du lauryl amino succinamate de diéthylaminopropyle, et leurs mélanges.

- 15 Le ou les agents tensioactifs cationiques utilisables dans la composition colorante selon l'invention comprennent par exemple les sels d'amines grasses primaire, secondaire ou tertiaire, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

A titre de sels d'ammonium quaternaire, on peut notamment citer, par exemple:

- 20 - ceux répondant à la formule générale (B3) suivante :



Formule dans laquelle :

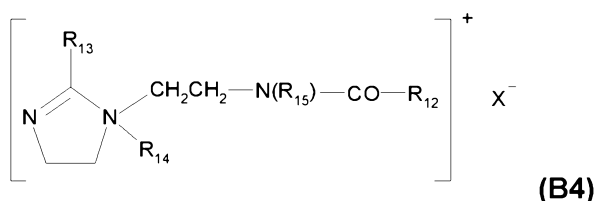
- R₈ à R₁₁, identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe
25 aromatique tel que aryle ou alkylaryle, étant entendu qu'au moins un des groupes R₈ à R₁₁ comportent de 8 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 24 atomes de carbone ; et
- X⁻, représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier
30 méthylsulfate et éthylsulfate.

Les groupes aliphatiques de R₈ à R₁₁ peuvent en outre comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes.

Les groupes aliphatiques de R₈ à R₁₁ sont par exemple choisis parmi les groupes alkyle en C₁-C₃₀, alcoxy en C₁-C₃₀, polyoxyalkylène (C₂-C₆), alkylamide en C₁-C₃₀, alkyl(C₁₂-C₂₂)amidoalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁₂-C₂₂)acétate, et hydroxyalkyle en C₁-C₃₀, X⁻ est un contre ion anionique choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (B3), on préfère d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de bényl triméthylammonium, de distéaryldiméthyl-ammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxy éthylammonium ou le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylammonium, ou encore, enfin, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyltriméthyl-(myristyl acétate)-ammonium commercialisé sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK ;

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, comme par exemple ceux de formule (B4) suivante :



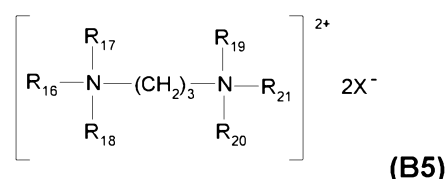
Formule dans laquelle :

- R₁₂ représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif ;
- R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone ;
- R₁₄ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ;
- R₁₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

▪ X⁻ représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates.

De préférence, R₁₂ et R₁₃ désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R₁₄ désigne un groupe méthyle, R₁₅ désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W 75 par la société REWO ;

- les sels de di- ou de triammonium quaternaire en particulier de formule (B5) suivante :

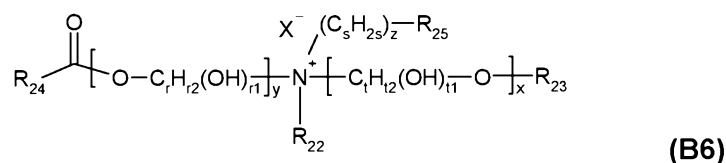


Formule dans laquelle :

- R₁₆ désigne un groupe alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, éventuellement hydroxylé et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ;
- R₁₇ est choisi parmi l'hydrogène, un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe -(CH₂)₃-N⁺(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a}), X⁻ ;
- R_{16a}, R_{17a}, R_{18a}, R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et
- X⁻, identiques ou différents, représentent un contre ion anionique organique ou inorganique, tels que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

De tels composés sont par exemple le Finquat CT-P proposé par la société FINETEX (Quaternium 89), le Finquat CT proposé par la société FINETEX (Quaternium 75) ;

-les sels d'ammonium quaternaire contenant une ou plusieurs fonctions esters, tels que ceux de formule (B6) suivante :



Formule dans laquelle :

- R_{22} est choisi parmi les groupes alkyles en C_1 - C_6 et les groupes hydroxyalkyle ou dihydroxyalkyle en C_1 - C_6 ,
- R_{23} est choisi parmi :

- 5
- le groupe $R_{26}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$,
 - les groupes R_{27} hydrocarbonés en C_1 - C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
 - l'atome d'hydrogène,

- R_{25} est choisi parmi :

- 10
- le groupe $R_{28}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$,
 - les groupes R_{29} hydrocarbonés en C_1 - C_6 , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
 - l'atome d'hydrogène,

- 15
- R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_7 - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
 - r , s et t , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6,
 - r_1 et t_1 identiques ou différents, valant 0 ou 1 avec $r_2+r_1=2r$ et $t_1+t_2=2t$
 - y est un entier valant de 1 à 10,
 - x et z , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10,

- 20
- X^- représente un contre ion anionique, organique ou inorganique,
- sous réserve que la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R_{23} désigne R_{27} et que lorsque z vaut 0 alors R_{25} désigne R_{29} .

Les groupes alkyles R_{22} peuvent être linéaires ou ramifiés, et plus particulièrement linéaires.

- 25
- De préférence, R_{22} désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 10.

Lorsque R_{23} est un groupe R_{27} hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

- 30
- Lorsque R_{25} est un groupe R_{29} hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

5 De préférence, x et z , identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, r , s et t , identiques ou différents, valent 2 ou 3, et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

10 Le contre ion anionique X^- est de préférence un halogénure, tel que chlorure, bromure ou iodure ; un alkyl(C_1 - C_4)sulfate ; alkyl(C_1 - C_4)- ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

15 Le contre ion anionique X^- est encore plus particulièrement le chlorure, le méthylsulfate ou l'éthylsulfate.

On utilise plus particulièrement dans la composition colorante selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (B6) dans laquelle :

- R_{22} désigne un groupe méthyle ou éthyle,
- x et y sont égaux à 1,
- 20 - z est égal à 0 ou 1,
- r , s et t sont égaux à 2,
- R_{23} est choisi parmi :

- le groupe $R_{26}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-$
- les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C_{14} - C_{22} ,
- 25 • l'atome d'hydrogène,

- R_{25} est choisi parmi :

- le groupe $R_{28}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-$
- l'atome d'hydrogène,
- R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes
- 30 hydrocarbonés en C_{13} - C_{17} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyle et alcényle en C_{13} - C_{17} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple parmi les composés de formule (B6) les sels, notamment le chlorure ou le méthylsulfate, de diacyloxyéthyltriméthylammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthyltriméthylammonium, de monoacyloxyéthylhydroxyéthyltriméthylammonium, de triacyloxyéthyltriméthylammonium, de monoacyloxy éthylhydroxyéthyltriméthylammonium, et leurs mélanges. Les groupes acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, un sulfate de dialkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, le méthanesulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART® par la société HENKEL, STEPANQUAT® par la société STEPAN, NOXAMIUM® par la société CECA, REWOQUAT® WE 18 par la société REWO-WITCO.

La composition selon l'invention peut contenir, par exemple, un mélange de sels de mono-, di- et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

On peut utiliser le chlorure de behenoylhydroxypropyltriméthylammonium proposé par KAO sous la dénomination Quatarmin BTC 131.

De préférence les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester contiennent deux fonctions esters.

Parmi les agents tensioactifs cationiques pouvant être présents dans la composition colorante selon l'invention, on préfère plus particulièrement choisir les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthyltriméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure

de b  h  nyltrim  thylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyl  thylhydroxy  thylammonium, et leurs mélanges.

Des exemples d'agents tensioactifs non ioniques utilisables dans la composition colorante utilisée selon l'invention sont décrits par exemple dans "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER,   ditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178. Ils sont choisis notamment parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C₁-C₂₀)phénols, ces composés étant   th  rifi  s par des groupes éthoxylés et/ou propoxylés, gly  rol  s, et ayant au moins une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8    18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 1    100, plus particulièrement de 2    50, encore plus particulièrement de 2    30, et le nombre de groupements gly  rol pouvant aller notamment de 1    30.

On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les esters d'acides gras et de sorbitan éventuellement oxyéthylénés, les esters d'acides gras et de saccharose, les esters d'acides gras oxyalkylénés, les alkylpolyglycosides éventuellement oxyalkylénés, les esters d'alkylglucosides, les dérivés de N-alkylglucamine et de N-acyl-m  thylglucamine, les aldobionamides et les oxydes d'amine.

Les tensioactifs non ioniques sont plus particulièrement choisis parmi les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, gly  rol  s. Les motifs oxyalkylénés sont plus particulièrement des motifs oxyéthylénés, oxypropylénés, ou leur combinaison, de préférence oxyéthylénés.

A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, ou gly  rol  s, on peut citer :

- les alkyl(C₈-C₂₄)phénols oxyalkylénés ;
- les alcools en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés, ou gly  rol  s,;
- les amides, en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols ;
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol oxyéthylénés ;
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non ;

- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres, seuls ou en mélanges.
- Les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées.

Les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés présentent de préférence un nombre
 5 de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène allant de 1 à 100, de préférence de 2 à 50, de préférence entre 2 et 30. De manière avantageuse, les tensioactifs non ioniques ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés sont choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀, oxyéthylénés
 10 comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 35 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène.

A titre d'exemple de tensioactifs non ioniques glycérolés, on utilise de
 15 préférence les alcools en C₈-C₄₀, glycérolés.

A titre d'exemple de composés de ce type, on peut citer, l'alcool laurique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool laurique à 1,5 moles de glycérol, l'alcool oléique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2 moles de glycérol (Nom
 20 INCI : POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de glycérol.

Parmi les alcools glycérolés, on préfère plus particulièrement utiliser l'alcool en C₈/C₁₀ à une mole de glycérol, l'alcool en C₁₀/C₁₂ à 1 mole de glycérol et l'alcool en
 25 C₁₂ à 1,5 mole de glycérol.

De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques, anioniques ou amphotères. Plus particulièrement, le ou les tensioactifs pouvant être présents dans la ou les compositions du dispositif sont choisis parmi les
 30 tensioactifs non ioniques, anioniques et leurs mélanges.

La quantité du ou des agents tensioactifs, lorsqu'il(s) est(sont) présents, varie de préférence de 0,1 à 35 % en poids, mieux encore de 0,5 à 30 % en poids, mieux de 1 à 25% par rapport au poids de la composition A et/ou B .

35

Selon un mode de réalisation, la composition A et/ou la composition B, comprend au moins un tensioactif, de préférence choisi parmi les tensioactifs non ioniques, de préférence les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, de préférence encore choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀ oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 35 moles d'oxyde d'éthylène.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition A et/ou la composition B comprend au moins un tensioactif non ionique oxyalkyléné, de préférence choisi parmi les alcools en C₈-C₃₀ oxyéthylénés, comprenant de 1 à 10 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 5 moles d'oxyde d'éthylène et au moins un tensioactif non ionique oxyalkyléné, de préférence choisi parmi les alcools en C₈-C₃₀ oxyéthylénés, comprenant de 11 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 15 à 35 moles d'oxyde d'éthylène.

De préférence, la teneur totale en tensioactifs dans le mélange des compositions A et B est d'au moins 7% en poids, de préférence d'au moins 10% en poids par rapport au poids total du mélange des compositions A et B.

Selon un mode de réalisation, la composition A comprend au moins un tensioactif anionique, de préférence choisi parmi ceux cités plus haut, en particulier les alkyl(C₆-C₂₄)sulfates et au moins un tensioactif non ionique choisi parmi ceux cités ci-dessus.

De préférence la composition A comprend au moins un tensioactif, la teneur totale en tensioactifs dans la composition A étant d'au moins 10%, de préférence d'au moins 15%, mieux d'au moins 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

25

Corps gras :

La composition A et/ ou la composition B peut comprendre un ou plusieurs corps gras.

Par « *corps gras* », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25 °C) et à 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 des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par

35

exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

5 Les corps gras de l'invention ne contiennent pas de groupements acide carboxylique salifiés.

En outre les corps gras de l'invention ne sont pas des éthers (poly)oxyalkylénés ni (poly)glycérolés.

Par « *huile* » on entend un « *corps gras* » qui est liquide à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg).

10 On entend par « *huile non siliconée* » une huile ne contenant pas d'atome de silicium (Si) et une « *huile siliconée* » une huile contenant au moins un atome de silicium.

15 Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆, les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les huiles végétales de type triglycérides, les triglycérides synthétiques, les huiles fluorées, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides et des cires végétales, les cires non siliconées, les silicones, et leurs mélanges.

20 Il est rappelé que les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 à 30, mieux de 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, 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-

25 En ce qui concerne, les hydrocarbures en C₆-C₁₆, ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques et de préférence les alcanes. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le dodécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane.

30 A titre d'huiles hydrocarbonées d'origine animale, on peut citer le perhydrosqualène.

35 Les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique, sont choisies de préférence parmi 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, 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, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ;

- 5 Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, de plus de 16 atomes de carbone, sont choisis de préférence parmi les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®.

- 10 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, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane.

Comme huiles d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- 15 les huiles fluorées peuvent être choisies parmi 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®"
- 20 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.

- 25 Les alcools gras convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence 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.
- 30

En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, avantageusement différents des triglycérides mentionnés auparavant ; 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 supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10.

Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabi  tyle ; le béhénate d'octyldod  cyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C_{12} - C_{15} ; le lactate d'isost  aryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linol  yle ; le lactate d'ol  yle ; 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'isost  aryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le p  largonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'  rucate d'octyldod  cyle ; l'  rucate d'ol  yle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-h  xyle, le palmitate de 2-octyld  cyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldod  cyle, 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-hexyld  cyle.

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 diisost  aryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecyl  nate de gly  ryle ; le stéarate d'octyldod  cyl stéaroyl ; le monoricinol  ate de penta  rythrityle ; le t  traisononanoate de penta  rythrityle ; le t  trap  largonate de penta  rythrityle ; le t  traisost  arate de penta  rythrityle ; le t  traoctanoate de penta  rythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicapr  ate de propylène glycol, l'  rucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisost  aryle ; trilactate de gly  ryle ; trioctanoate de gly  ryle ; le citrate de trioctyldod  cyle ; le citrate de triol  yle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de n  opentyl glycol ; le diisanonate de diéthylène glycol ; et les dist  arates 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-h  xyle, le palmitate de 2-octyld  cyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldod  cyle, 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 di-esters de sucres d'acides gras en C_6 - C_{30} , de préférence en C_{12} - C_{22} . Il est rappelé
5 que l'on entend par « *sucres* », 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
10 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
15 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.

20 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-stéarate.

Plus particulièrement, on utilise les mono- et di- esters et notamment les mono-
25 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 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
30 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 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;

5 - les produits vendus sous la dénomination Ryoto Sugar Esters par exemple 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.

Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les composés liquides ou pâteux à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique.

10 Dans une variante de l'invention, le corps gras est un composé liquide à la température de 25°C et à la pression atmosphérique.

Dans une autre variante de l'invention, le corps gras est un composé non liquide à la température de 25°C et à la pression atmosphérique, et est de préférence solide.

15 Les corps gras sont avantageusement choisis parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les huiles non siliconées d'origine végétale, minérale ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les cires non siliconées et les silicones, ou leurs mélanges.

De préférence, le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C₆-C₁₆, et les alcools gras ou leurs mélanges.

20

La composition A ou B selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 40% en poids de corps gras par rapport à son poids total, de préférence de 0,5 à 30%, mieux de 1 à 20%, encore mieux de 1 à 10%.

25 Selon un mode de réalisation, la composition A comprend moins de 10% en poids, de préférence moins de 7%, avantageusement moins de 5% en poids de corps gras %, mieux moins de 1% en poids par rapport à son poids total.

Selon un mode de réalisation, la composition B comprend au moins un corps gras choisi de préférence parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les huiles non siliconées d'origine végétale, minérale ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras ou leurs mélanges, de préférence choisi parmi les huiles non siliconées d'origine minérale ou synthétique et les alcools gras et leurs mélanges.

30

Selon un mode de réalisation la composition B comprend au moins une huile minérale et au moins un alcool gras.

35

Polymère cationique

Selon un mode de réalisation, la composition A et/ou la composition B comprend au moins un polymère cationique distinct du polymère épaississant associatif.

5 Il est rappelé qu'au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

De préférence, le polymère cationique présent dans la composition selon l'invention est un homopolymère ou copolymère, linéaire, statistique, greffé ou à blocs, et comprend au moins un groupement cationique et/ou ionisable en groupement
10 cationique choisi parmi les groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires faisant partie de la chaîne principale du polymère ou être porté par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

De préférence, la densité de charge cationique des polymères cationique selon l'invention est supérieure à 1 meq/g, encore plus particulièrement supérieure ou égale
15 à 4 meq/g..

Cette densité de charge est déterminée par la méthode de Kjeldahl. Elle peut aussi se calculer à partir de la nature chimique du polymère.

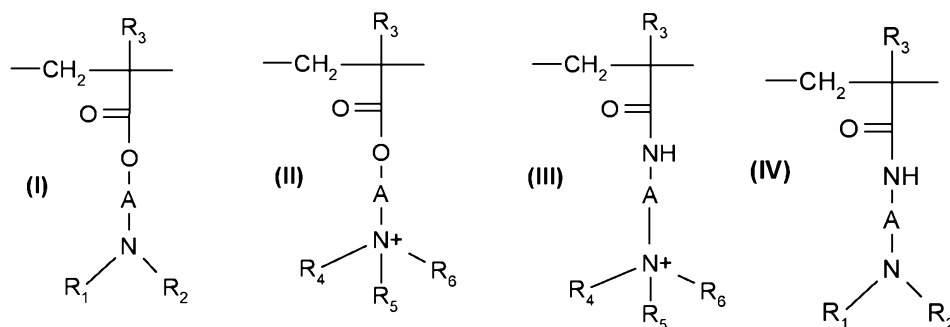
Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise
20 entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus et sont notamment décrits dans les brevets FR 2505348 ou FR 2542997.

25 Parmi les polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention, on peut citer les polymères suivants, seuls ou en mélange :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

R₃, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH₃ ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-

5 C₆, de préférence en C₂-C₃ ou un groupe hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou un radical benzyle, et de préférence un groupe alkyle en C₁-C₆ ;

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₆, et de préférence méthyle ou éthyle;

10 X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C₁-C₄), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthyl-amino-éthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un holo-génure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination Hercofloc par la société Hercules,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium décrits par exemple dans EP 80976 et vendus sous la dénomination Bina Quat P 100 par la société Ciba Geigy,

25 - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium vendu sous la dénomination Reten par la société Hercules,

- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "Gafquat" par la société ISP comme par exemple "Gafquat 734" ou "Gafquat 755" ou bien les

produits dénommés "Copolymer 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits dans FR 2077143 et FR 2393573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination Gaffix VC 713 par la société ISP,
- les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination Styleze CC 10 par ISP,
- les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthyl-amino-propyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "Gafquat HS 100" par la société ISP.
- les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄) ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « Salcare® SC 92 » par la Société Ciba. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de « Salcare® SC 95 » et « Salcare® SC 96 » par la Société Ciba.

- (2) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans US 4131576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthyl-ammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(3) Les gommes de guar cationiques décrits plus particulièrement dans US 3589578 et US 4031307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par exemple chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

5 De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de Jaguar C13S, Jaguar C15, Jaguar C17 ou Jaguar C162 par la société Meyhall.

10 (4) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2162025 et FR 2280361.

15 (5) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une
20 bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels
25 polymères sont notamment décrits dans FR 2252840 et FR 2368508 ;

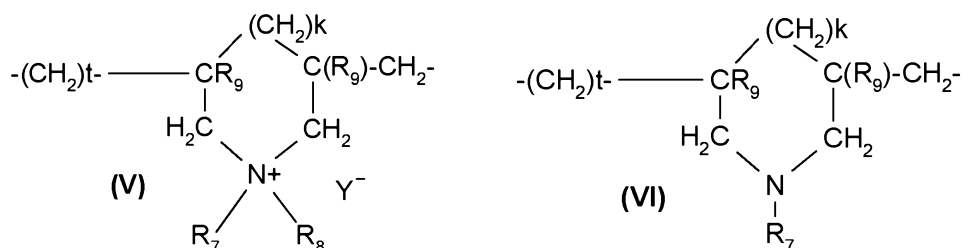
Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylamino-hydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le
30 radical alcoyle est en C₁-C₄ et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 1583363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(6) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés en C₃-C₈. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits US 3227615 et US 2961347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57", "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules.

(7) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



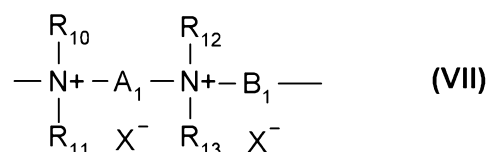
formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₇ et R₈, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C₁-C₈, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle est en C₁-C₅, un groupement amidoalkyle dont l'alkyle est en C₁-C₄ ; R₇ et R₈ peuvent encore désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement hétérocyclique, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R₇ et R₈ indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle en C₁-C₄ ; Y⁻ est un anion organique ou minéral tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans FR 2080759 et FR 2190406.

Les cyclopolymères comprennent de préférence au moins un motif de formule (V).

En ce qui concerne les copolymères, ils comprennent en outre un monomère acrylamide.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination « Merquat 100 » par la société Nalco (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination « Merquat 550 »'.

(8) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



10 formule dans laquelle :

R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques en C₁-C₂₀ ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques dont le radical alkyle est en C₁-C₄, ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R₁₄-D ou -CO-NH- R₁₄-D où R₁₄ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques en C₂-C₂₀, linéaires ou ramifiés, saturés ou non, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

25 A₁, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;

en outre si A₁ désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement -(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules

suivantes :

$-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$; $-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y-CH_2-CH(CH_3)-$ où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

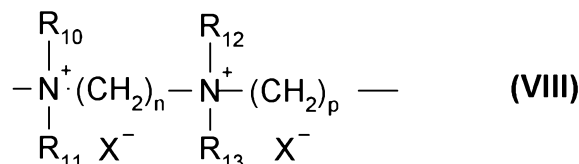
- 5 b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
 c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-NH-Y-NH-$, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$;
 d) un groupement uréylène de formule : $-NH-CO-NH-$.

De préférence, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

- 10 Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

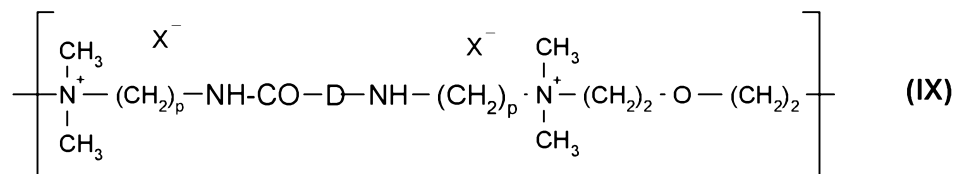
Des polymers de ce type sont notamment décrits dans FR 2320330, FR 2270846, FR 2316271, FR 2336434, FR 2413907, US 2273780, US 2375853, US 2388614, US 2454547, US 3206462, US 2261002, US 2271378, US 3874870, US 15 4001432, US 3929990, US 3966904, US 4005193, US 4025617, US 4025627, US 4025653, US 4026945 et US 4027020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante :



- 20 dans laquelle R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_{1-C4} , n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(9) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



- 25 dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(CH_2)_r-CO-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X^- est un anion.

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans US 4157388, US 4702906, US 4719282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP 122324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits « Mirapol A 15 », « Mirapol AD1 », « Mirapol AZ1 » et « Mirapol 175 » vendus par la société Miranol.

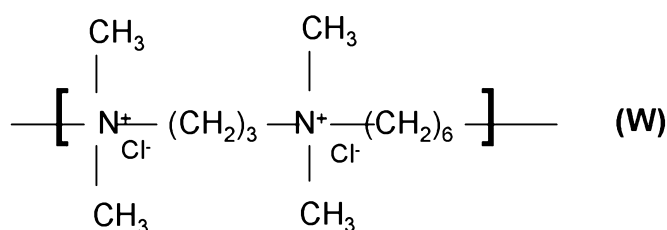
(10) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société BASF.

(11) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par Cognis, référencé sous le nom de « polyethyleneglycol (15) tallow polyamine » dans le dictionnaire CTFA.

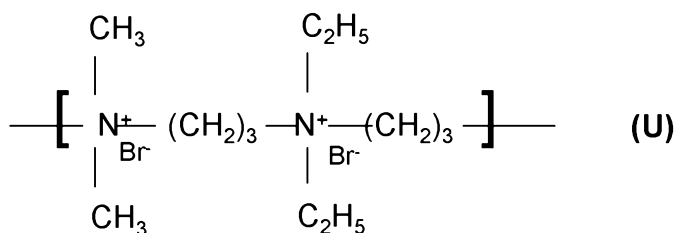
D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en œuvre, seuls ou en mélanges, les polymères des familles (1), (7), (8) (9). Conformément à un mode de réalisation plus particulier de l'invention, on préfère utiliser les polymères des familles (7),(8) (9).

Selon un mode encore plus avantageux de réalisation de l'invention, on utilise les polymères des familles (7) et (8) seuls ou en mélanges, et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 ;



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

Généralement la teneur en polymère(s) cationique(s), lorsqu'il(s) est (sont) présent(s), représente de 0,01 à 10 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à 6 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids de la composition le comprenant.

Selon un mode de réalisation, la composition A et/ou la composition B, de préférence la composition A comprend au moins un polymère cationique, de préférence choisi parmi les polymères des familles (7) et (8) tels que décrits ci-dessus, seuls ou en mélanges, et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (V) et (U) tels que décrits ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, la composition A comprend au moins un polymère cationique de la famille (7) et au moins un polymère cationique de la famille (8).

Additifs

La composition A et/ou la composition B peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration ou l'éclaircissement des cheveux, tels que des polymères anioniques, amphotères, non ioniques, distincts des polymères épaississants associatifs précédemment cités, ou leurs mélanges ; des agents antioxydants ; des agents de pénétration ; des agents séquestrants ; des parfums ; des agents dispersants ; des agents filmogènes ; des céramides ; des agents conservateurs ; des agents opacifiants.

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 chaque composition.

La composition A et/ou B selon l'invention peut comprendre de l'eau et /ou un ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl-2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol le butylèneglycol, le dipropylèneglycol et le propylèneglycol; les alcools aromatiques tels que l'alcool

benzylique, l'alcool phényléthylique ; les polyols à plus de deux fonctions hydroxyles tels que le glycérol ; les éthers de polyol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol,; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C₁-C₄,
5 comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

Les solvants organiques, quand ils sont présents, représentent généralement entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et de
10 préférence entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

De préférence la composition A et la composition B sont aqueuses.

Dans ce cas elles comprennent chacune de préférence de 30 à 95% d'eau en poids, mieux de 40 à 90% d'eau en poids, encore mieux de 50 à 85% d'eau en poids
15 par rapport au poids total de la composition.

Le pH de la composition A si elle est aqueuse est généralement compris entre 3 et 12, de préférence entre 5 et 11. Préférentiellement entre 7 et 11 bornes comprises.

Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou
20 alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et en particulier les agents alcalins de l'invention mentionnés ci-dessus.

La composition oxydante B comprend également de manière préférée, un ou plusieurs agents acidifiants. Parmi les agents acidifiants, on peut citer à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide
25 orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Habituellement, le pH de la composition oxydante, lorsqu'elle est aqueuse, est inférieur à 7.

30 Les compositions A et B peuvent présenter chacune une viscosité, mesurée à 25°C et pression atmosphérique, allant de 1000 à 60000 mPa.s, de préférence de 5000 à 40000 mPa.s.

Plus particulièrement la composition A peut présenter une viscosité allant 10000 à 40000 mPa.s.

Plus particulièrement la composition B peut présenter une viscosité allant 5000 à 15000 mPa.s.

La viscosité des compositions peut être mesurée à 25°C à l'aide un viscosimètre Brookfield LVT équipé d'un mobile M4 tournant à une vitesse de 12 rpm.

5 La mesure est prise après 1 minute

Les compositions A et B peuvent se présenter avantageusement sous forme de gel ou de crème.

10 Selon un mode de réalisation particulier, les compositions A et B du dispositif selon l'invention sont telles que :

- la composition A comprend :

au moins un agent alcalin de préférence choisi parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, de préférence la monoéthanolamine, et leurs mélanges,

15 au moins un agent colorant, de préférence choisi parmi les précurseurs de colorant d'oxydation

au moins un polymère épaississant associatif, tels que précédemment décrits, de préférence choisi parmi les dérivés de cellulose associatifs, de préférence non ioniques, en particulier les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂,

20 au moins un tensio-actif anionique, de préférence choisi parmi les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates tels que précédemment décrits,

25 au moins un polymère cationique tel que décrit plus haut, de préférence choisi parmi les polymères des familles (7) et (8) seuls ou en mélanges, et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) ,
et

- la composition B comprend :

30 au moins un agent oxydant, de préférence le peroxyde d'hydrogène,

au moins un corps gras tel que précédemment décrit, choisi de préférence parmi les huiles non siliconées d'origine minérale ou synthétique, les alcools gras et leurs mélanges,

la composition A et/ou la composition B comprend (comprennent) au moins un
35 tensioactif non ionique, tel que décrit plus haut, de préférence choisi parmi les alcools

en C₈-C₃₀ oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 35 moles d'oxyde d'éthylène.

- De préférence, la teneur totale en tensioactifs dans le mélange des compositions A et B est d'au moins 7% en poids, de préférence d'au moins 10% en poids par rapport au poids total du mélange des compositions A et B.

Dispositif

- 10 Le dispositif de distribution selon l'invention est constitué d'un récipient comprenant :
- i) au moins deux compartiments a et b séparés l'un de l'autre,
- le compartiment a comprenant une composition A comprenant au moins un agent alcalin et éventuellement au moins un agent colorant,
- le compartiment b comprenant une composition oxydante B comprenant au moins un agent oxydant chimique;
- 15 l'une et/ou l'autre des compositions A et B des deux compartiments comprenant au moins un polymère épaississant associatif,
- ii) un moyen de distribution muni d'au moins un orifice de distribution, en communication avec les compartiments a et b, permettant de délivrer de manière
- 20 simultanée les compositions A et B.

De préférence le récipient du dispositif est pressurisé (dispositif aérosol). En d'autres termes, il comprend un ou plusieurs gaz propulseurs.

- 25 A titre de gaz propulseur convenant à la mise en œuvre de l'invention, on peut citer les gaz habituellement employés dans le domaine de la cosmétique, en particulier les hydrocarbures volatiles, éventuellement halogénés, par exemples le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane et leurs dérivés halogénés ; le dioxyde de carbone, l'oxyde nitreux, le diméthyléther, l'azote, l'oxygène seuls ou en mélanges.

- 30 Les parois du récipient contenant les compartiments a et b sont de préférence rigides, le récipient pouvant être dans ce cas un bidon par exemple en matériau métallique ou plastique.

- Selon un mode de réalisation préféré, les compartiments a et b sont des poches flexibles. Elles peuvent être en matériau métallique, tel que l'aluminium, ou plastique.
- 35

Selon cette configuration, le gaz propulseur se trouve dans le volume défini entre les parois du récipient et les poches flexibles .

5 Le dispositif comprend un moyen de distribution muni d'au moins un orifice de distribution, en communication avec les compartiments a et b, permettant de délivrer de manière simultanée les compositions A et B, sous forme séparée (cote à cote par exemple) ou sous forme de mélange, par l'intermédiaire d'au moins un orifice de distribution.

10 De préférence, le moyen permettant de délivrer les compositions comprend au moins une valve de distribution. Selon un mode de réalisation, chaque compartiment est surmonté d'une valve.

Selon un mode de réalisation, les compartiments sont surmontés d'une valve unique les reliant.

15 La ou les valves sont en communication fluide sélective avec l'intérieur du ou des compartiments via un orifice d'entrée de la valve, la communication étant établie en réponse à l'actionnement d'un moyen d'actionnement, tel qu'un bouton-poussoir.

Le moyen de distribution du dispositif peut comprendre un diffuseur qui coiffe la ou les valves.

20 Selon une variante préférée, le dispositif comprend un diffuseur unique qui coiffe les deux valves. Le bouton-poussoir peut faire partie du diffuseur.

Le diffuseur peut être muni d'un ou plusieurs conduits de distribution prévu(s) pour acheminer la ou les compositions jusqu'à un ou plusieurs orifices de distribution.

25 Lorsque le dispositif comprend un unique diffuseur, il peut être muni de deux conduits d'acheminement des compositions, chaque conduit communiquant avec l'orifice de sortie d'une valve.

30 Selon un premier mode de réalisation, les deux conduits aboutissent chacun à un orifice de distribution (ne communiquant pas entre eux avant l'orifice de distribution). Selon cette configuration, le mélange des compositions n'est réalisé qu'après avoir été distribué (donc après les orifices de distribution).

Selon un deuxième mode de réalisation, les deux conduits aboutissent dans une chambre de mélange équipée d'un mélangeur statique, de laquelle un seul conduit est dirigé vers un unique orifice de distribution. Selon cette configuration, le mélange des compositions est réalisé juste avant son expulsion du dispositif.

35

Ainsi, les compositions A et B peuvent être délivrées sous forme de mélange préalablement à l'application sur les fibres kératiniques, ou être délivrées simultanément sous forme séparé, le mélange de faisant après application sur les fibres kératiniques (lorsque les compositions sortent simultanément cote à cote).

5 De préférence, selon ce mode de réalisation, les compartiments a et b sont des poches flexibles, une valve de distribution surmontant chacun des compartiments, un unique diffuseur coiffant les deux valves.

10 Il est à noter que la ou les valves de distribution, de même que la teneur en gaz propulseur(s), sont adaptées de manière à permettre la distribution des compositions dans des proportions respectives appropriées.

Dans la pratique le rapport pondéral composition A/composition B distribué
15 varie de 0.25 à 4 et de préférence de 0.5 à 2.

Encore plus préférentiellement ce rapport est de 1.

L'invention a également pour objet un kit comprenant :

- 20 - le dispositif de distribution d'un produit de coloration et/ou d'éclaircissement tel que décrit précédemment
- une composition C comprenant au moins un agent conditionneur choisi parmi les silicones, les polymères cationiques, les polymères amphotères et leurs mélanges.

25 Les polymères cationiques peuvent être choisis parmi les polymères cationiques décrits plus haut, en particulier les polymères des familles (7) et (8) tels que décrits ci-dessus, seuls ou en mélanges, et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) tels que décrits ci-dessus.

30 Les silicones utilisables dans les compositions de la présente invention, sont en particulier des polyorganosiloxanes qui peuvent être des huiles, des cires, des résines ou des gommes.

Les silicones utilisables dans les compositions de la présente invention, peuvent se présenter sous forme de solutions aqueuses, c'est-à-dire solubilisées, ou éventuellement sous forme de dispersions ou micro-dispersions, ou d'émulsions
35 aqueuses.

Les silicones sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academie Press.

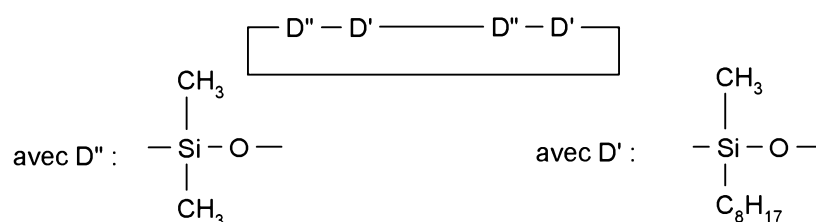
Les silicones peuvent être volatiles ou non volatiles.

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

(i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5.

Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé
10 notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par la société UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par la société RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par la société UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par la société RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

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



20

On peut également citer les mélanges de silicones 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'-
25 triméthylsilyloxy) bis-néopentane.

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant
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
30 entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans

Cosmetics and toilettries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

Lorsque les silicones sont non-volatiles, on utilise de préférence des polyalkylsiloxanes, des polyarylsiloxanes, des polyalkylarylsiloxanes, des gommes et des résines de silicones, des polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle (Diméthicone selon la dénomination CTFA) ayant par exemple 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 $1 \text{ m}^2/\text{s}$. La viscosité des silicones est par exemple mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.

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

- les huiles SILBIONE des séries 70 047 ou les huiles MIRASIL commercialisées par la société RHODIA telles que par exemple l'huile 70 047 V 500 000,

- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que plus particulièrement la DC200 de viscosité 60 000 Cst,

- les huiles VISCASIL de la société GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de la société GENERAL ELECTRIC.

On peut également citer les polydialkylsiloxanes et notamment les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol (Dimethiconol selon la dénomination CTFA) tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.

On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements aminoéthyl, aminopropyl et alpha-oméga silanols.

Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polyalkyl ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) siloxanes.

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité de $1 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C .

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 la société RHODIA,

- les huiles des séries RHODORSIL 70 633 et 763 de la société RHODIA,
- l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de la société DOW CORNING,
- les silicones de la série PK de la société BAYER comme le produit PK20,
- 5 - les silicones des séries PN, PH de la société BAYER comme les produits PN1000 et PH1000,
- certaines huiles des séries SF de la société GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

Les gommages de silicone pouvant être présentes dans la composition selon l'invention sont notamment des polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000, 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 tridécanes ou leurs mélanges.

On peut plus particulièrement citer les produits suivants :

- les gommages de polydiméthylsiloxane,
- les gommages polydiméthylsiloxanes/méthylvinylsiloxane,
- les gommages de polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
- 20 - les gommages de polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
- les gommages de polydiméthylsiloxane / diphénylsiloxane / méthylvinylsiloxane.

Des produits plus particulièrement utilisables sont les mélanges suivants:

- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (dénommé diméthiconol selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (dénommé cyclométhicone selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING,

- les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec 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,

- 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 5.10⁻⁶ m²/s. Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

- 5 Les résines d'organopolysiloxanes éventuellement présentes dans la composition selon l'invention sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les motifs : R₂SiO_{2/2}, R₃SiO_{1/2}, RSiO_{3/2} et SiO_{4/2} dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels
- 10 R désigne un groupe alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement méthyle, ou un groupe phényle.

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 éventuellement présentes dans la composition

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

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

- 25 - 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 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
- 30 DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200,
- des groupements thiols comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de la société GENESEE,
- des groupements alcoylés comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX
- 35 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT,

- des groupements hydroxylés comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR 2 589 476,

- des groupements acyloxyalkyle tels que, par exemple, les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732,

5 - des groupements anioniques du type carboxylique comme, par exemple, dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou de type alkylcarboxyliques comme ceux présents dans le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU, 2-hydroxyalkylsulfonate, 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société
10 GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL S201" et "ABIL S255",

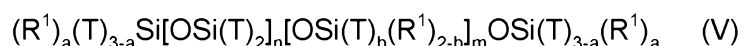
- des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer par exemple le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.

Parmi les silicones organomodifiées, on peut encore citer les silicones aminées.

15 Par « silicone aminée », on entend toute silicone comportant au moins une fonction amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

Les silicones aminées éventuellement utilisées dans la composition cosmétique selon la présente invention sont choisies parmi :

20 (a) les composés répondant à la formule (V) suivante :



dans laquelle :

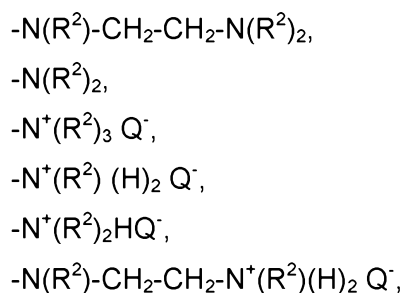
T est un atome d'hydrogène, ou un groupe phényle, hydroxyle (-OH), ou alkyle en C₁-C₈, et de préférence méthyle, ou alcoxy en
25 C₁-C₈, de préférence méthoxy,

a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, et de préférence 0,

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et
30 notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10,

R¹ est un groupe monovalent de formule -C_qH_{2q}L dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

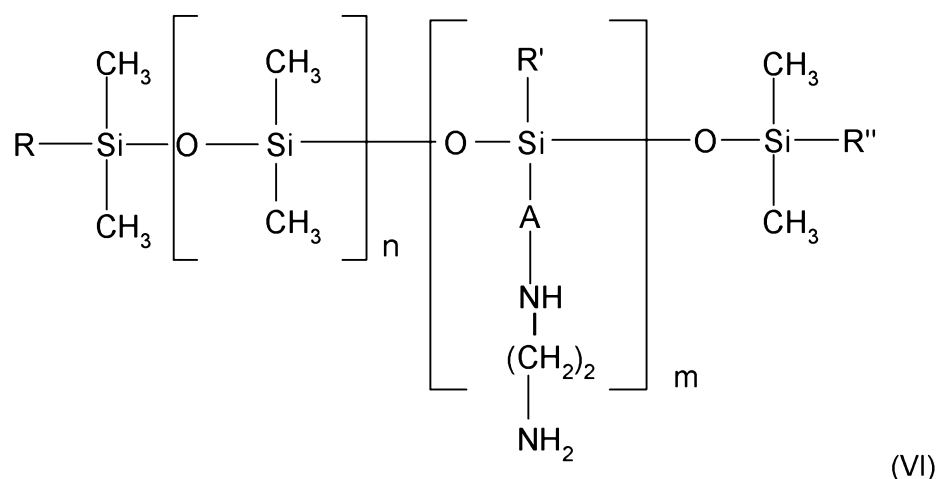


5

10

dans lesquels R^2 peut désigner un atome d'hydrogène, un groupe phényle, un groupe benzyle, ou un groupe hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un groupe alkyle en C_1 - C_{20} , et Q^- représente un ion halogénure tel que, par exemple, fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

En particulier, les silicones aminées correspondant à la définition de la formule (V) sont choisies parmi les composés correspondant à la formule (VI) suivante :



(VI)

15 dans laquelle R, R', R'', identiques ou différents, désignent un groupe alkyle en C_1 - C_4 , de préférence CH_3 , un groupe alcoxy en C_1 - C_4 , de préférence méthoxy, ou OH, A représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_8 , de préférence en C_3 - C_6 , m et n sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire et dont la somme est comprise entre 1 et 2000.

20 Selon une première possibilité, R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou hydroxyle, A représente un groupe alkylène en C_3 et m et n sont tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé est comprise entre 5 000 et 500 000 environ. Les composés de ce type sont dénommés dans le dictionnaire CTFA, "amodiméthicone".

25 Selon une deuxième possibilité, R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcoxy en C_1 - C_4 ou hydroxyle, l'un au moins des groupes R ou R'' est un groupe alcoxy et A représente un groupe alkylène en C_3 . Le

rapport molaire hydroxy / alcoxy est de préférence compris entre 0,2/1 et 0,4/1 et avantageusement égal à 0,3/1. Par ailleurs, m et n sont tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé est comprise entre 2000 et 10^6 . Plus particulièrement, n est compris entre 0 et 999 et m est compris entre 1 et 1000, la somme de n et m étant comprise entre 1 et 1000.

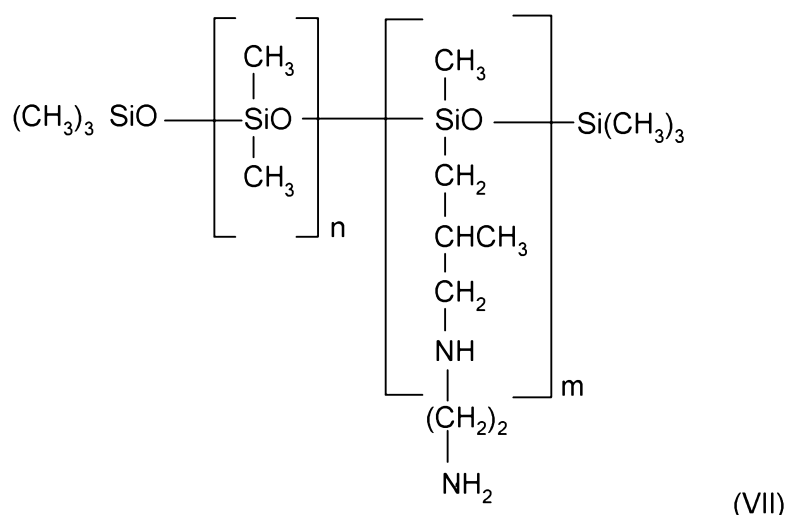
Dans cette catégorie de composés, on peut citer entre autres, le produit Belsil®ADM 652 commercialisé par la société WACKER.

Selon une troisième possibilité, R et R'', différents, représentent chacun un groupe alcoxy en C₁-C₄ ou hydroxyle, l'un au moins des groupes R et R'' étant un groupe alcoxy, R' représentant un groupe méthyle et A représentant un groupe alkylène en C₃. Le rapport molaire hydroxy / alcoxy est de préférence compris entre 1/0,8 et 1/1,1, et avantageusement est égal à 1/0,95. Par ailleurs, m et n sont tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé est comprise entre 2000 et 200000. Plus particulièrement, n est compris entre 0 et 999 et m est compris entre 1 et 1000, la somme de n et m étant comprise entre 1 et 1000.

Plus particulièrement, on peut citer le produit FluidWR® 1300, commercialisé par la société WACKER.

Notons que la masse moléculaire de ces silicones est déterminée par chromatographie par perméation de gel (température ambiante, étalon polystyrène, colonnes μ styragem, éluant THF, débit de 1 mm/m, on injecte 200 μ l d'une solution à 0,5 % en poids de silicone dans le THF et l'on effectue la détection par réfractométrie et UV-métrie).

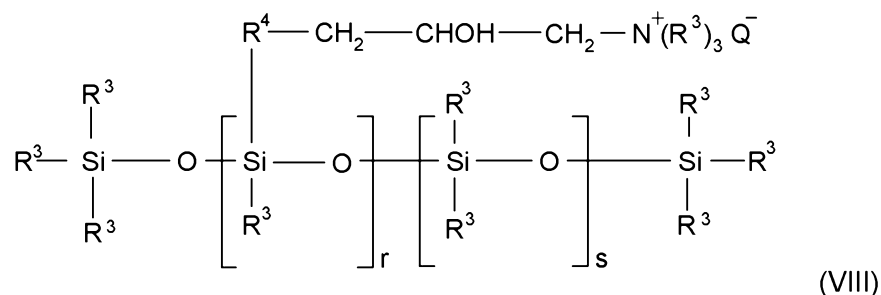
Un produit correspondant à la définition de la formule (V) est en particulier le polymère dénommé dans le dictionnaire CTFA « triméthylsilylamodiméthicone », répondant à la formule (VII) suivante :



dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus conformément à la formule (VI).

De tels composés sont décrits par exemple dans EP 95238. Un composé de
 5 formule (VII) est, par exemple, vendu sous la dénomination Q2-8220 par la société OSI.

(b) les composés répondant à la formule (VIII) suivante :



dans laquelle :

10 R^3 représente un groupe hydrocarboné monovalent en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, et en particulier un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, ou alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, par exemple méthyle,

R^4 représente un groupe hydrocarboné divalent, notamment un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou un groupe alkylèneoxy divalent en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, par exemple en $\text{C}_1\text{-C}_8$,

15 Q^- est un ion halogénure, notamment chlorure,

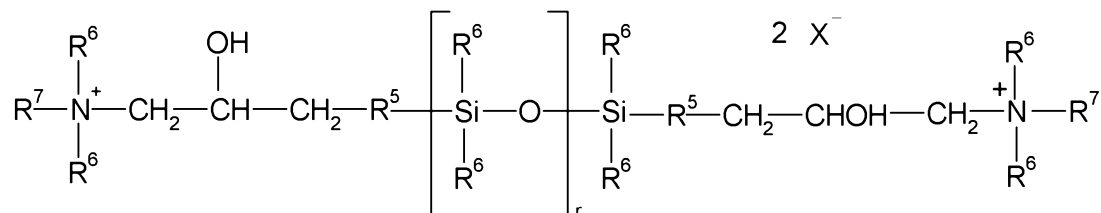
r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8,

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

De tels composés sont décrits plus particulièrement dans le brevet US
 20 4185087.

Un composé entrant dans cette classe est celui vendu par la société UNION CARBIDE sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

c) les silicones ammonium quaternaire, notamment de formule (IX) suivante :



5

dans laquelle :

R^6 , identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un groupe alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple méthyle,

10

R^5 représente un groupe hydrocarboné divalent, notamment un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou un groupe alkylèneoxy divalent en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, par exemple en $\text{C}_1\text{-C}_8$ relié au Si par une liaison Si-C,

15

R^7 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un groupe alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, un groupe $-\text{R}^5\text{-NHCOR}^6$,

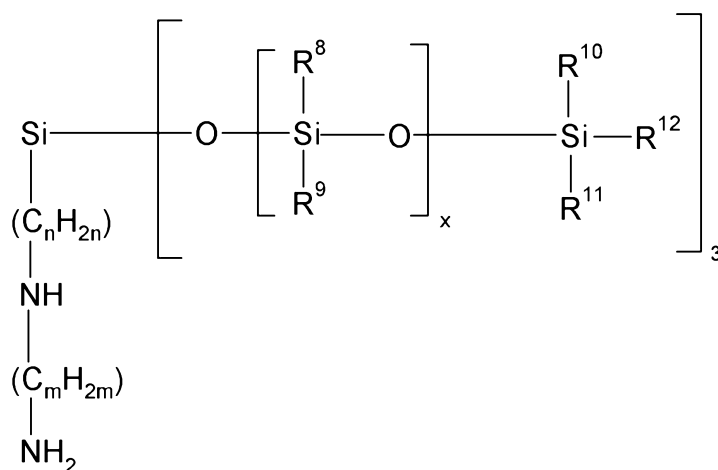
X^- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique (acétate, ...),

20

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 200 et en particulier de 5 à 100.

Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

d) les silicones aminées de formule (X) suivante :



(X)

dans laquelle :

- R^8 , R^9 , R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, désignent chacun un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un groupement phényle,
- 5 - R^{12} désigne un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un groupement hydroxyle,
- n est un entier variant de 1 à 5,
- m est un entier variant de 1 à 5, et
- x est choisi de manière telle que l'indice d'amine soit compris entre 0,01 et 1 meq/g.

10 Lorsque ces composés sont mis en œuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques et/ou non ioniques.

A titre d'exemple, on peut utiliser le produit vendu sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 939" par la société DOW CORNING, qui comprend, outre
 15 l'amodiméthicone, un agent de surface cationique qui est le chlorure de triméthylcétylammonium et un agent de surface non ionique, de formule $\text{C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}-\text{OH}$, connu sous la dénomination CTFA "tridéceth-12".

Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit vendu sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société DOW CORNING,
 20 comportant en association le triméthylsilyl-amodiméthicone de formule (X) décrite ci-dessus, un agent de surface non ionique de formule $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{40}-\text{OH}$, connu sous la dénomination CTFA "octoxynol-40", un second agent de surface non ionique de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$, connu sous la dénomination CTFA "isolaureth-6", et du propylèneglycol.

Les silicones de l'invention peuvent être aussi des silicones greffées à groupements anioniques tels que les composés VS 80 ou VS 70 proposés par la Société 3M.

5 Selon l'invention, toutes les silicones peuvent également être utilisées sous forme d'émulsions, de nanoémulsions ou de microémulsions.

Les silicones particulièrement préférées conformément à l'invention sont :

- les silicones non volatiles choisies dans la famille des polydialkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle telles que les huiles ayant une viscosité comprise entre 0,2 et 2,5 m²/s à 25 °C telles que les huiles de la série DC200 de 10 DOW CORNING en particulier celle de viscosité 60 000 cSt, des séries SILBIONE 70047 et 47 et plus particulièrement l'huile 70 047 V 500 000 commercialisées par la société RHODIA CHIMIE, les polydialkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol tels que les diméthiconol ou les polyalkylarylsiloxanes tels que l'huile SILBIONE 70641 V 200 commercialisée par la société RHODIA CHIMIE ;
- 15 - les polysiloxanes à groupements aminés tels que les amodiméthicones ,les triméthylsilylamodiméthicone et les polysiloxanes à groupements ammonium quaternaires.

Les silicones encore plus particulièrement préférées conformément à l'invention sont les polysiloxanes à groupements aminés.

20

Les viscosités des silicones peuvent être notamment déterminées par la norme ASTM D445-97 (viscométrie).

25 La ou les agent conditionneurs peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids et plus particulièrement de 0,3 à 5 % en poids et plus particulièrement de 0,3 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition C.

30 **Procédé**

L'invention concerne également un procédé d'éclaircissement et/ou de coloration des fibres kératiniques humaines dans lequel on applique sur lesdites fibres :

- une composition A comprenant au moins un agent alcalin et éventuellement au moins un agent colorant et
- 35 - une composition B comprenant au moins un agent oxydant chimique ;

- l'une et/ou l'autre des deux compositions A et B comprenant au moins un polymère épaississant associatif ,
- les compositions A et B étant conditionnées dans un dispositif constitué d'un récipient , de préférence pressurisé, comprenant au moins deux compartiments a et b séparés l'un de l'autre, le compartiment a comprenant la composition A et le compartiment b comprenant la composition B, le dispositif comprenant un moyen de distribution muni d'au moins un orifice de distribution, en communication avec les compartiments a et b, permettant de délivrer les compositions A et B de manière simultanée.

10

Le mélange des compositions A et B peut être réalisé juste avant l'application sur les fibres kératiniques ou directement sur les fibres kératiniques, par exemple lors d'une application simultanée des compositions A et B sur les cheveux.

- 15 Ainsi, selon un mode de réalisation, on applique sur les fibres kératiniques une composition obtenue par mélange extemporané, au moment de l'emploi, de la composition A et de la composition B.

Selon un autre mode de réalisation, les compositions A et B sont appliquées simultanément sur les fibres kératiniques (sans mélange préalable), puis mélangées directement sur les fibres kératiniques, par exemple par malaxage.

- 20 Selon un autre mode de réalisation, les compositions A et B sont appliquées simultanément sur les fibres kératiniques le mélange des compositions étant réalisé juste avant son expulsion du dispositif

Les compositions peuvent être appliquées sur les fibres kératiniques sèches ou humides.

- 25 La composition résultant du mélange est habituellement laissée en place sur les fibres pour une durée, en général, de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

- 30 La température durant le procédé de traitement est classiquement comprise entre la température ambiante (entre 15 à 25°C) et 80°C, de préférence entre la température ambiante et 60°C.

A l'issue du traitement, les fibres kératiniques humaines sont de manière avantageuse rincées à l'eau. Elles peuvent éventuellement faire l'objet d'un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

Dans une variante de ce procédé, une composition C telle que définie précédemment comprenant au moins un agent conditionneur choisi parmi les silicones, les polymères cationiques, les polymères amphotères et leurs mélanges, est appliquée sur les fibres kératiniques après l'élimination du mélange des compositions A et B, de préférence par rinçage, un éventuel shampooining suivi d'un rinçage pouvant intervenir avant l'application de la composition C. L'application de la composition C peut éventuellement être suivie d'un rinçage, les fibres kératiniques étant ensuite séchées ou laissées à sécher

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

EXEMPLE

On prépare les compositions suivantes (les quantités sont exprimées en g% de matières actives) :

Composition A :

Alkyl (C14/C16) Hydroxyethylcellulose (NATROSOL PLUS 330 CS de Ashland)	0,4
EDTA	0,2
SULFATE DE N,N-BIS(2-HYDROXYETHYL)-P-PHENYLENEDIAMINE, 1 H ₂ O	0,025
1-BETA-HYDROXYETHYLOXY-2,4-DIAMINO-BENZENE DICHLORHYDRATE	0,01
1-HYDROXY-3-AMINO-BENZENE	0,065
1,3-DIHYDROXYBENZENE (RESORCINOL)	0,33
1,4-DIAMINO-BENZENE	0,35
Sulfite de sodium	0,1
Amides d'acides de colza oxyéthyléné (4OE)	3,7
Hexadimethrine chloride (Méxomèrere PO de Chimex)	1,2
TRIDECETH-2 CARBOXAMIDE MEA (AMIDET A15/LAO 55 de Kao)	4
Alcool laurique oxyéthyléné (12OE)	3

Acide erythorbique	0,4
Polyquaternium-6 (Merquat 100 de Nalco)	0,8
Monoéthanolamine	4
Cétostéaryl sulfate de sodium	1,44
Hydroxyde d'ammonium	3,7
Alcool oléocétylique oxyéthyléné (30 OE)	2
Glycérine	3
Alcool laurique oxyéthyléné (2,5 OE)	8
Eau	Qsp 100

Composition B oxydante :

Pyrophosphate de tétrasodium	0,04
Huile minérale (vaseline)	0,8
Alcool cétylstéarylique	4,4
Sel tetrasodique d'acide étidronique	0,06
Alcool béhénique oxyéthyléné (10 OE)	0,5
Peroxyde d'hydrogène	6
Salicylate de sodium	0,035
Alcool cetylstéarylique oxyéthyléné (33 OE)	1,7
Acide phosphorique	Qs pH = 2,2 ± 0,2
Eau	Qsp 100

5 Mode d'application :

Les compositions A et B sont conditionnées dans un récipient aérosol comprenant deux poches flexibles muni d'un diffuseur comprenant un bouton poussoir et sont distribuées simultanément côte à côte dans les proportions 1/1.

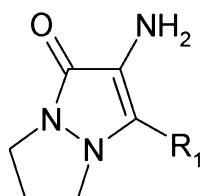
- 10 Les compositions se mélangent rapidement sur les cheveux et le mélange se répartit aisément de façon homogène sur les cheveux. Les qualités d'usage sont bonnes : bon caractère mouillant/glissant, facilité d'application, bonne adhérence racine, bonne consistance sur la tête, bonne facilité d'allongement le long des mèches de cheveux .

Les cheveux sont ensuite facilement rincés, puis lavés avec un shampoing standard et séchés.

On obtient une coloration châtain clair puissante.

REVENDICATIONS

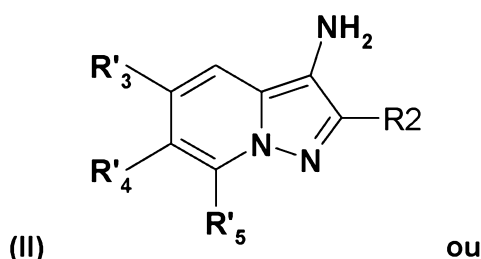
1. Dispositif de distribution d'un produit de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques constitué d'un récipient comprenant :
 - 5 i) au moins deux compartiments a et b séparés l'un de l'autre, le compartiment a comprenant une composition A comprenant au moins un agent alcalin et éventuellement au moins un agent colorant, le compartiment b comprenant une composition oxydante B comprenant au moins un agent oxydant chimique;
 - 10 l'une et/ou l'autre des compositions A et B des deux compartiments comprenant au moins un polymère épaississant associatif
 - ii) un moyen de distribution muni d'au moins un orifice de distribution, en communication avec les compartiments a et b, permettant de délivrer de manière simultanée les compositions A et B.
- 15 2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisée en ce que les agents colorants sont choisis parmi les précurseurs de colorants d'oxydation, les colorants directs, et leurs mélanges.
- 20 3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composition A comprend au moins un agent colorant choisi parmi les précurseurs de colorants d'oxydation, de préférence choisi parmi les bases d'oxydation en particulier parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels
- 25 d'addition.
4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition A comprend au moins une base d'oxydation hétérocyclique, de préférence choisie parmi :
 - 30 i) les bases d'oxydation hétérocycliques de formule (I), leurs sels d'addition et leurs solvates :



(I)

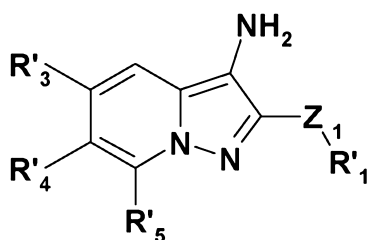
dans laquelle, R_1 représente un groupement amino, un groupement alkyle en C_1 à C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, un groupement alcoxy en C_1 à C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino.

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



(II)

ou



(III)

10

dans lesquelles, R_2 représente un groupement amino, un groupement alkyle en C_1 à C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino, un groupement alcoxy en C_1 à C_4 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino ; et Z_1 représente une liaison covalente, un radical $-NR'_6(CH_2)_q-$ ou un radical $-O(CH_2)_p-$ avec R'_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, p désignant un nombre entier allant de 0 à 6, q désignant un nombre entier allant de 0 à 6 et R'_1 est un radical cationique ; et

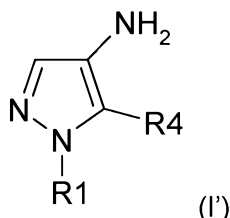
les radicaux R'_3 , R'_4 et R'_5 indépendamment peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 pouvant être substitué. A titre d'exemple, on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, hydroxy éthyle, amino éthyle, propyle, butyle.

20

Selon un mode de réalisation particulier, R'₃, R'₄ et R'₅ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄.

R'₄ et R'₅ peuvent former ensemble un cycle partiellement saturé ou insaturé à 5 ou 8 chaînons, notamment un cyclopentène ou cyclohexène, éventuellement substitué,

iii) les dérivés de diaminopyrazoles de formule (I'), leurs sels d'addition et leurs solvates:



R1 représentant un groupement alkyle en C₁-C₄ substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,

R4 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 leurs mélanges.

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition A comprend au moins une base d'oxydation hétérocyclique, de préférence choisie parmi le 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol, le 2-(4,5-diamino-1H-pyrazol-1-yl)éthanol et/ou l'un de leurs sels d'addition ou l'un de leurs solvates, et leurs mélanges.

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition A comprend au moins un agent colorant choisi parmi les colorants directs, de préférence cationiques, de préférence choisi parmi les colorants cationiques hydrazono des formules (IIIa) et (III'a), les colorants cationiques azo (IVa) et (IV'a) et les colorants cationiques diazo (Va) ci-dessous :

Het ⁺ -C(R ^a)=N-N(R ^b)-Ar,	Het ⁺ -N(R ^a)-N=C(R ^b)-Ar, An ⁻	Het ⁺ -N=N-Ar, An ⁻
---	---	---

An ⁻ (IIIa)	(III'a)	(IVa)
Ar ⁺ -N=N-Ar'', An ⁻ (IV'a)	et	Het ⁺ -N=N-Ar'-N=N-Ar, An ⁻ (Va)

dans lesquelles formules (IIIa), (III'a), (IVa), (IV'a) et (Va) :

- 5

 - Het⁺ représente un radical cationique hétéroaryle, portant de préférence une charge cationique endocyclique, tel qu'imidazolium, indolium ou pyridinium, éventuellement substitué, de préférence, par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)-alkyle, tels que méthyle ;
- 10

 - Ar⁺ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, portant une charge cationique exocyclique, de préférence ammonium, en particulier tri(C₁-C₈)alkylammonium tel que triméthylammonium ;
 - Ar représente un groupe aryle, en particulier phényle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un ou plusieurs groupes donneurs d'électrons, tels que i) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s) alkyle par un groupe hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou, en variante, Ar représente un groupe julolidine ;
- 15

 - Ar' représente un groupe (hétéro)arylène divalent éventuellement substitué, tel que phénylène, en particulier para-phénylène, ou naphthalène, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle ou (C₁-C₈)alcoxy ;
- 20

 - Ar'' représente un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué, tel que phényle ou pyrazolyle, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- 25

 - R^a et R^b, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₈)alkyle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un groupe hydroxyle ;

ou, en variante, le substituant R^a avec un substituant de Het⁺ et/ou R^b avec un substituant de Ar et/ou R^a avec R^b forment, ensemble avec les atomes qui les portent, un (hétéro)cycloalkyle ;

en particulier, R^a et R^b représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1 - C_4)alkyle, qui est éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;

- An^- représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.

- 5 7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition A comprend au moins un polymère épaississant associatif.

- 10 8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les polymères épaississants associatifs sont choisis parmi les polyuréthanes associatifs, plus particulièrement cationiques ou non ioniques, les dérivés de cellulose associatifs, plus particulièrement cationiques ou non ioniques, les vinylactames associatifs, les polyacides insaturés associatifs et plus particulièrement ceux comportant au moins un motif hydrophile de type

15 acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C_{10} - C_{30}) non éthoxylé et les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un

20 ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné, les aminoplaste-éthers associatifs, les polymères ou copolymères associatifs comprenant au moins un monomère à insaturations éthyléniques à groupement sulfonique, seuls ou en mélanges.

- 25 9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les polymères épaississants associatifs sont choisis parmi les dérivés de cellulose associatifs, de préférence non ioniques, en particulier les

30 hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C_8 - C_{22} .

- 35 10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en polymère(s) épaississant(s) associatif(s) représente de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,05 à 5 % en poids, mieux de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids de la composition A et/ou B.

11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent alcalin est choisi parmi l'ammoniaque et/ou au moins une alcanolamine et/ou au moins un acide aminé basique, plus avantageusement, parmi l'ammoniaque et/ou au moins une alcanolamine.
- 5
12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent oxydant chimique est le peroxyde d'hydrogène.
13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition A et/ou la composition B comprennent un ou plusieurs tensioactifs choisis parmi les tensioactifs anioniques, amphotères, zwitterioniques, cationiques ou non ioniques, et préférentiellement non ioniques.
- 10
14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition A et/ou la composition B comprend au moins un tensioactif non ionique, de préférence choisi parmi les alcools en C₈-C₃₀ oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 35 moles d'oxyde d'éthylène
- 15
15. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition A comprend au moins un tensioactif anionique, de préférence choisi parmi les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates.
- 20
16. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition A et/ou B, de préférence la composition A comprend au moins un polymère cationique.
- 25
17. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition A et/ou B, de préférence la composition B, comprend au moins un corps gras, de préférence choisi parmi les huiles non siliconées d'origine minérale ou synthétique et les alcools gras et leurs mélanges
- 30
18. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel le récipient est pressurisé.
- 35

19. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel les parois du récipient contenant les compartiments a et b sont rigides.
- 5 20. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel les compartiments a et b sont des poches flexibles.
21. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel chaque compartiment est surmonté d'une valve.
- 10 22. Dispositif selon la revendication précédente, dans lequel le moyen de distribution comprend un diffuseur unique qui coiffe les deux valves.
- 15 23. Dispositif selon la revendication 21 ou 22, dans lequel le diffuseur est muni de deux conduits d'acheminement des compositions, chaque conduit communiquant avec l'orifice de sortie d'une valve.
- 20 24. Dispositif selon l'une des revendications 21 à 22, dans lequel le diffuseur est muni de deux conduits aboutissant dans une chambre de mélange équipée d'un mélangeur statique, de laquelle un seul conduit est dirigé vers un unique orifice de distribution/sortie.
- 25 25. Procédé d'éclaircissement et/ou de coloration des fibres kératiniques humaines dans lequel on applique sur lesdites fibres :
- 25 -une composition A comprenant au moins un agent alcalin et éventuellement au moins un agent colorant et
- une composition B comprenant au moins un agent oxydant chimique ;
- l'une et/ou l'autre des deux compositions comprenant au moins un polymère épaississant associatif,
- 30 les compositions A et B étant conditionnées dans un dispositif tel que défini selon l'une quelconque des revendications précédentes
26. Kit comprenant :
- un dispositif de distribution d'un produit de coloration et/ou d'éclaircissement
- 35 tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 24

- une composition C comprenant au moins un agent conditionneur choisi parmi les silicones, les polymères cationiques, les polymères amphotères et leurs mélanges.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 2 989 585 A1 (OREAL [FR])
25 octobre 2013 (2013-10-25)

FR 2 820 032 A1 (OREAL [FR])
2 août 2002 (2002-08-02)

WO 2013/160263 A2 (OREAL [FR])
31 octobre 2013 (2013-10-31)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT