

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

①1 N° de publication : **3 045 349**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **16 62185**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/49 (2017.01), A 61 Q 5/10**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 NUANCES DE CUIVRE A LA MODE DANS UNE BASE NON IONIQUE.

②2 Date de dépôt : 09.12.16.

③0 Priorité : 16.12.15 DE 102015225461.5.

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 23.06.17 Bulletin 17/25.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 28.08.20 Bulletin 20/35.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *HENKEL AG & CO. KGAA — DE.*

⑦2 Inventeur(s) : *NEUBA CONSTANZE et MULLER
BURKHARD.*

⑦3 Titulaire(s) : *HENKEL AG & CO. KGAA.*

⑦4 Mandataire(s) : *OFFICE FREYLINGER S.A..*

FR 3 045 349 - B1



L'objet de la présente demande est un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine, en particulier de cheveux humains, qui contient une combinaison spécifique de précurseurs de colorants par oxydation dans une base non-ionique. L'agent de l'invention contient, dans un support cosmétique,
5 (A) le développeur 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et/ou un sel physiologiquement acceptable de celui-ci, (B) le copulateur 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine ainsi que (C) du peroxyde d'hydrogène comme agent d'oxydation. La formulation de base, dans laquelle les précurseurs de colorants par oxydation susmentionnés sont incorporés, se caractérise par la présence
10 d'au moins un tensioactif non-ionique (D) et par l'absence autant que possible totale de tensioactifs anioniques (E).

Un second objet de la présente invention est une unité d'emballage à plusieurs composants (kit-of-parts) qui comprend au moins deux composants
15 confectionnés séparément, le premier composant (K1) contenant les constituants (A), (B) et (D) décrits ci-dessus, et le second composant (K2) contenant les constituants (C) et (D) décrits ci-dessus. Dans les deux composants (K1) et (K2), la teneur totale en tensioactifs anioniques (E) est maintenue aussi faible que possible.

20 Le changement de la couleur des fibres de kératine, en particulier des cheveux, constitue un domaine important de la cosmétique moderne. De cette façon, l'aspect des cheveux peut être adapté à la fois aux tendances de la mode actuelle et aux souhaits individuels de chaque personne. Pour changer la
25 couleur des cheveux, l'homme du métier connaît différentes possibilités. L'utilisation de colorants directs permet de modifier temporairement la couleur des cheveux. Des colorants déjà prêts, constitués de l'agent de coloration, diffusent alors dans la fibre capillaire. La coloration avec des colorants directs entraîne un faible endommagement des cheveux, mais a pour inconvénient de
30 présenter une faible tenue et un délavage rapide des colorations réalisées avec des colorants directs.

Si le consommateur souhaite un résultat de couleur de longue durée ou une nuance qui est plus claire que sa couleur de cheveux d'origine, on utilise habituellement des agents de recoloration oxydatifs. Pour des colorations permanentes intensives ayant des propriétés de solidité correspondantes, on
5 utilise ce que l'on appelle des agents de coloration par oxydation. De tels agents de colorations contiennent habituellement des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés composants développeurs et composants copulateurs qui forment, sous l'influence d'agents d'oxydation entre eux, les colorants proprement dits. Les agents de coloration par oxydation se caractérisent par
10 des résultats de coloration de longue durée.

L'état de la technique antérieur est déjà riche en agents de coloration par oxydation. En particulier, de nombreuses tentatives ont été menées pour optimiser l'intensité des couleurs et les propriétés de solidité des nuances à la
15 mode.

Cependant, en dépit du grand nombre de tentatives d'optimisation déjà effectuées il est toujours un besoin d'améliorer l'intensité de la couleur des fibres de kératine colorées par oxydation, en particulier si elles doivent être
20 colorées dans la gamme des rouges dans une nuance à la mode. C'est surtout l'intensité de la couleur et le rendu des nuances de cuivre qui ne peuvent pas être considérés comme optimales.

Le but de la présente invention est de produire des agents de coloration par
25 oxydation pour atteindre des nuances de cuivre lumineuses avec une meilleure intensité de la couleur, un rendu de nuance optimisé et une augmentation de la luminosité et de la saturation (degré chromatique). De plus, les nuances qui peuvent être obtenues avec ces agents doivent avoir de meilleures propriétés de solidité, notamment une meilleure solidité au lavage.

30

Par solidité au lavage d'une nuance de couleur, on entend le changement de couleur des mèches de cheveux colorées avec cette nuance sous l'influence de

plusieurs lavages des cheveux. Ce changement de couleur peut être aussi bien un décalage de la couleur vers une autre teinte que la perte progressive de la coloration. Les deux changements de couleur sont considérés de la même manière comme indésirables par l'utilisateur. Les nuances de couleur ayant une
5 bonne solidité au lavage ne change guère ou pas de couleur même après des lavages répétés. Le lavage des cheveux peut être effectué à l'aide d'un shampooing, d'un shampooing conditionneur ou même d'un conditionneur.

Par meilleur rendu des nuances et luminosité accrue on entend au sens de
10 cette invention le fait que les nuances de cuivre, pouvant être obtenues avec les agents, donnent dans l'ensemble une impression plus à la mode, c'est-à-dire plus intense et plus rougeâtre sans teinte brune. Le degré chromatique peut être quantifié dans des mesures colorimétriques par détermination de la valeur chromatique (C).

15 Les fibres de kératine peuvent être colorées dans les tons cuivre lorsque l'on utilise dans les agents de coloration une combinaison spéciale constituée (A) du développeur 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et (B) du copulateur 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine. Des agents appropriés sont enseignés par
20 exemple dans le document EP 1 488 783 A1. Cependant, dans ces formulations connues dans l'état de la technique, au moins un tensioactif anionique est toujours présent dans l'agent de coloration par oxydation prêt à l'emploi.

25 Au cours des travaux qui ont abouti à la présente invention, on a maintenant mis en évidence le fait que la présence du ou des tensioactifs anioniques a une influence notable sur le rendu des nuances.

30 Bien qu'il soit possible d'obtenir également un résultat couleur intense lors de l'utilisation de (A) 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et de (B) 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine à partir d'une base de crème anionique, le rendu des nuances est toutefois décalé vers une teinte de cuivre plus naturelle, plus

brune. Ce rendu de nuances brunâtres peut être souhaitable pour développer des nuances naturelles. Cependant, si on doit développer des nuances de cuivre lumineuses purement à la mode, cela n'est pas possible avec les formulations connues dans l'état de la technique.

5

De manière surprenante, on est maintenant mis en évidence le fait que la combinaison de (A) 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et de (B) 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine peut donner en particulier des résultats de couleur lumineux et à la mode et dynamique lorsque ces précurseurs de colorants d'oxydation sont incorporés dans une formulation de crème non-ionique, sont contenus dans les tensioactifs anioniques à des concentrations totales les plus faibles possible.

Un premier objet de la présente invention est donc un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine, en particulier de cheveux humains, qui contient dans un support cosmétique,

(A) du 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et/ou un de ses sels physiologiquement acceptables et
(B) du 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et
(C) peroxyde d'hydrogène, et
(D) un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques,
a teneur totale en tous les tensioactifs anioniques (E) présents dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent, étant inférieure à 0,6% en poids.

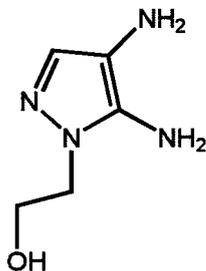
Par fibres kératiniques, fibres contenant de la kératine ou fibres de kératine on entend les peaux, la laine, les plumes et en particulier les cheveux humains. Bien que les agents de l'invention soient principalement appropriés à la coloration des fibres de kératine, rien ne s'oppose à ce qu'ils soient utilisés également dans d'autres domaines.

30

Par l'expression « agent de coloration par oxydation » utilisé selon l'invention on entend des agents de coloration par oxydation qui contiennent des

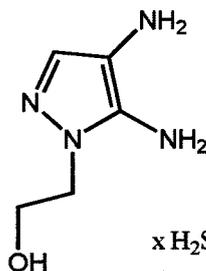
- précurseurs de colorant d'oxydation du type développeur et du type copulateur. La formation de la coloration est effectuée en présence d'un agent d'oxydation qui est le peroxyde d'hydrogène (C). En fonction de la quantité d'agent d'oxydation utilisé, les fibres de kératine sont en même plus ou moins fortement éclaircies au cours de la coloration car non seulement l'agent d'oxydation amorce le processus de formation de colorant de développeurs et de copulateurs mais il détruit également par oxydation le pigment des cheveux (mélanine).
- 5
- 10 Les agents contiennent les précurseurs de colorants d'oxydation (A) et (B) ainsi que l'agent d'oxydation (C) et le ou les tensioactifs non-ioniques (D) dans un support cosmétique, de préférence dans un support appropriés aqueux, alcoolique ou hydroalcoolique. Pour la coloration par oxydation, ces supports peuvent être par exemple des crèmes, des émulsions, des gels ou encore des solutions moussantes telles que des shampooings, des mousse aérosols, des formulations moussantes ou d'autres préparations qui conviennent à une utilisation sur les cheveux. De façon particulièrement préférée, les agents de coloration par oxydation de fibres de kératine sont des crèmes ou des émulsions.
- 15
- 20 Les agents de l'invention se caractérisent par leur teneur en précurseur de colorant d'oxydation du type développeur (A) et en précurseur de colorant d'oxydation du type copulateur (B).
- 25 Par développeur on entend au sens de la présente invention un précurseur de colorant d'oxydation de type développeur. Par copulateur on entend au sens de la présente invention un précurseur de colorant d'oxydation de type copulateur.
- 30 Les agents de l'invention contiennent comme premier précurseur de colorant d'oxydation du type développeur (A) le 4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-pyrazole et/ou un de ses sels physiologiquement acceptables.

Le 4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-pyrazole est le composé de la formule (i).



(i) masse molaire = 142,16 g/mol

Les sels physiologiquement acceptables préférés du 4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-pyrazole sont notamment les chlorhydres (monochlorhydrate \times HCl, ou dichlorhydrate \times 2HCl), le sulfate (\times H₂SO₄) et les bromhydres (monobromhydrate \times HBr ou dibromhydrate \times 2HBr) du composé. Est tout particulièrement préféré le sulfate de 4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-pyrazole (formule (ii)).

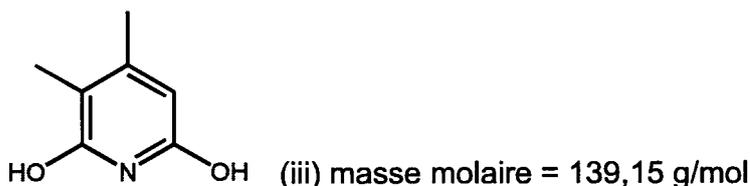


10 (ii) masse molaire = 240,23 g/mol

Le 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole (A) est tout particulièrement préféré sous la forme du sel de sulfate dans une quantité de 0,025 à 2,5% en poids, de préférence de 0,05 à 1,0%, plus préférablement de 0,1 à 0,7% en poids et de manière tout particulièrement préférée de 0,1 à 0,5%. La donnée quantitative en poids du sulfate de 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole est par rapport au poids total de l'agent.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est donc caractérisé en ce qu'il contient, par rapport à son poids total, (A) de 0,025 à 2,5% en poids, de préférence de 0,05 à 1,0 %, plus préférablement de 0,1 à 0,7% en poids et contient de manière tout particulièrement préférée de 0,1 à 0,5% en poids de sulfate de 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole.

Les agents de l'invention contiennent comme deuxième constituant essentiel (B) la 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine comme précurseur de colorant d'oxydation du type copulateur. Le 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine est un composé dihydroxylé hétérocyclique de la formule (iii).



La 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine (B) est de préférence utilisé sous la forme de son composé libre.

La 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine (B) est tout particulièrement préférée dans une quantité de 0,025 à 1,5% en poids, de préférence de 0,05 à 1,0% en poids, plus préféablement de 0,1 à 0,5% en poids et de façon particulièrement préférée de 0,1 à 0,3% en poids. La donnée quantitative en poids de la 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine (B), contenue dans l'agent, est par rapport au poids total de l'agent.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est donc caractérisé en ce qu'il contient, par rapport à son poids total, (B) de 0,025 à 1,5% en poids, de préférence de 0,05 à 1,0% en poids, plus préféablement de 0,1 à 0,5% en poids et de façon particulièrement préférée de 0,1 à 0,3% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine.

L'agent de coloration par oxydation de fibres de kératine selon la présente invention contient comme troisième constituant essentiel du peroxyde d'hydrogène (C).

Le processus de copulation amorcé par l'agent d'oxydation (C) démarre, et la formation de colorant commence, dès que les précurseurs de colorants

d'oxydation (A) et (B) viennent en contact avec l'agent d'oxydation (C). L'agent de l'invention, qui contient les constituants (A), (B) et (C), est donc l'agent de coloration par oxydation prêt à l'emploi. Toutes les données quantitatives qui se rapportent au poids total de l'agent de l'invention se rapportent donc au poids total des agents prêts à l'emploi.

De préférence, la quantité d'agent d'oxydation dans l'agent de l'invention est de 0,5 à 12% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, de façon particulièrement préférée de 3 à 6% en poids (calculé sous forme 100% de H₂O₂), à chaque fois par rapport au poids total de l'agent de l'invention.

L'homme du métier choisira la quantité d'agent d'oxydation en fonction de l'éclaircissement souhaité. Si la formation d'une nuance de cuivre à la mode très foncée est souhaitée, l'homme du métier réduira d'autant la quantité de peroxyde d'hydrogène utilisée. Cependant, s'il faut obtenir une nuance à la mode lumineuse sur des cheveux bruns, il faut en même temps éclaircir également les cheveux dans une large mesure. Dans ce cas, on choisit une quantité élevée de peroxyde d'hydrogène.

Pour colorer les fibres de kératine avec une luminosité la plus élevée possible, le choix de la base appropriée, dans laquelle les colorants d'oxydation décrits ci-dessus sont incorporés et à partir de laquelle elles sont teintes, joue un rôle tout à fait central. On a pu constater que le degré chromatique des colorations est alors particulièrement élevé lorsque la formulation de base des colorants contient au moins un tensioactif non-ionique (D) et lorsque la formulation de base est en outre autant que possible exempte de tensioactifs à charge anionique. Pour cette raison, une autre caractéristique essentielle est que la teneur totale de tous les tensioactifs anionique (E) présents dans l'agent de l'invention soit, par rapport au poids total de l'agent, inférieure à 0,6% en poids.

30

Par tensioactif on entend au sens de la présente invention un composé comportant une partie de molécule hydrophobe et une partie de molécule

hydrophile. Le radical hydrophobe est selon l'invention une chaîne hydrocarbonée de préférence linéaire (par exemple une chaîne alkyle) qui possède au moins 8 atomes de carbone. Un tensioactif est une substance tensioactive qui est capable de réduire la tension interfaciale.

5

Un tensioactif non-ionique (D) est un tensioactif qui ne porte aucune charge ou aucunes charges. En d'autres termes, un tensioactif non-ionique ne contient pas de groupes fonctionnels dissociables et ne peut donc pas se dissocier dans l'eau sous forme d'ions. De même, les tensioactifs non-ioniques sont constitués

10 d'une partie non polaire, de préférence une chaîne hydrocarbonée (chaîne alkyle) possédant au moins 8 atomes de carbone, et une partie polaire. La partie contenue dans e tensioactif non-ionique peut être par exemple une unité polyéthylène-glycol ou une unité (mono ou poly)-saccharidique.

15 Les alcools gras (c'est-à-dire les alcanols en C₈ à C₃₀) possédant une chaîne grasse et un seul groupe hydroxyle ont une très faible solubilité dans l'eau et ne comporte pas de partie de molécule suffisamment polaire. Par conséquent, les alcools gras sont considérés au sens de la présente invention comme des composants gras et explicitement non comme des tensioactifs non-ioniques.

20

Les monoesters et les diesters d'alcools gras (c'est-à-dire les alcanols en C₈ à C₃₀) et l'éthylène glycol sont considérés comme des substances grasses et explicitement non comme des tensioactifs anioniques.

25 De même, les monoesters, diesters et triesters d'alcools gras (c'est-à-dire les alcanols en C₈ à C₃₀) et le glycérol sont considérés comme des substances grasses et explicitement non comme des tensioactifs non-ioniques.

Les agents de l'invention contiennent comme autre constituant essentiel (D) de

30 l'invention au moins un tensioactif non-ionique. La présence d'au moins un tensioactif non-ionique (D) est une condition pour la coloration des fibres de kératine dans des nuances particulièrement lumineuse et à la mode.

Les tensioactifs non-ioniques (D) appropriés contiennent comme groupe hydrophile par. Exemple un groupe polyol, un polyalkylène-glycol ou une combinaison de groupe polyol et de groupe polyglycoléther. De tels composés

5 sont par exemple

- les produits d'addition de 5 à 50 mol d'oxyde d'éthylène et/ou de 5 à 50 mol d'oxyde de propylène à des alcools gras linéaires et ramifiés ayant de 8 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'alcool laurique, l'alcool myristylique, l'alcool cétylique, mais aussi l'alcool stéarylique, l'alcool isostéarylique et l'alcool oléique, à des acides gras ayant de 8 à 30 atomes de carbone et à des alkylphénols ayant de 8 à 15 atomes de carbone dans le groupe alkyle,

10 - les produits d'addition, fermés par un radical méthyle ou alkyle en C₂ à C₆, de 5 à 50 mol d'oxyde d'éthylène et/ou de 5 à 50 mol d'oxyde de propylène à des alcools gras linéaires et ramifiés ayant de 8 à 30 atomes de carbone, à des substances grasses ayant de 8 à 30 atomes de carbone et à des alkylphénols ayant de 8 à 15 atomes de carbone dans le groupe alkyle, comme par exemple ceux vendus sous le nom commercial Dehydol®LS, Dehydol®LT (Cognis),

20 - les esters de polyglycérol et les esters de polyglycérol alcoylés, comme par exemple le diisostearate de poly(3)glycérol (produit commercial : Lameform®TGI (Henkel)) et le polyhydroxystéarate de poly(2)glycérol (produit commercial : Dehymuls®PGPH (Henkel)).

25 - les esters d'acides gras polyol, comme par exemple le produit commercial Hydagen®HSP (Cognis) ou les types Sovermol (Cognis),

- les mono-, di- et triglycérides alcoylés supérieurs, de préférence propoxylé et en particulier éthoxylés, comme par exemple le monolaurate de aglycérol + 20 oxyde d'éthylène et monostéarate de glycérol + 20 oxyde d'éthylène,

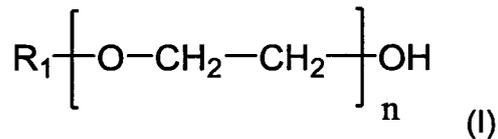
30 - les oxydes d'amines,

- les hydroxyéthers mixtes,

- les esters d'acides gras de sorbitan et les produits d'addition d'oxyde d'éthylène à des esters d'acide gras de sorbitan, comme par exemple les polysorbates et de monolaurate de sorbitan + 20 mol d'oxyde d'éthylène (OE),
- Les esters d'acides gras de sucre et les produits d'addition d'oxyde d'éthylène à des esters d'acides gras de sucre,
- les produits d'addition d'oxyde d'éthylène à des alcanolamides d'acides gras et des amines grasses,
- les N-alkylglucamides d'acides gras,
- les alkyl-phénols et mes alcoxyates d'alkyl-phénol ayant de 6 à 21, en particulier de 6 à 15, atomes de carbone dans la chaîne alkyle et de 1 à 30 unités d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène. Des représentants préférés de cette classe sont par exemple le nonylphénol + 9 EO et octylphénol + 8 EO ;
- les alkylpolyglycosides répondant à la formule générale $RO-(Z)_x$ dans laquelle R représente un groupe alkyle, Z représente un sucre et x le nombre d'unités de sucre. Les Alkylpolyglycosides utilisables selon l'invention peuvent contenir un radical alkyle R particulier. Habituellement, ces composés sont cependant produits à partir de graisses et d'huiles ou d'huiles minérales naturelles. Dans ce cas, les radicaux alkyle R présents sont des mélanges correspondant aux composés de départ ou correspondant au retraitement respectif de ces composés.

Cependant, pour produire des nuances de couleur particulièrement lumineuses, des tensioactifs non-ioniques (D) très spécifiques se sont révélés tout particulièrement bien adaptés. Dans ce contexte, les alcools gras éthoxylés ainsi que les mono- et oligoglycosides d'alkyle en C_8 à C_{22} se sont notamment révélés particulièrement avantageux.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est donc caractérisé en ce qu'il contient comme tensioactif non-ionique (D1) un ou plusieurs alcools gras éthoxylés de la formule (I),

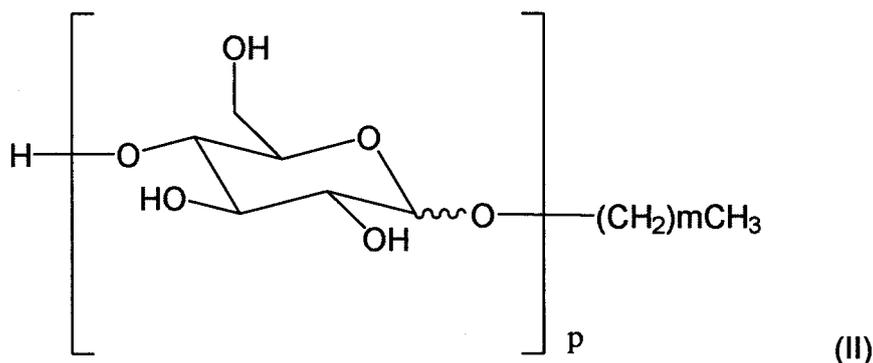


dans laquelle

R1 est un groupe alkyle en C₈ à C₃₀, C saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkyle en C₁₆ à C₁₈ non ramifié et saturé, et

5 n est un nombre entier de 10 à 120, de préférence un nombre entier de 10 à 80, plus préférentiellement un nombre entier de 10 à 50 et de façon particulièrement préférée un nombre entier de 10 à 30.

10 Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en ce qu'il contient comme tensioactif non-ionique (D2) un ou plusieurs mono- ou polyglycoside d'alkyle de la formule (II),



dans laquelle

15 - m est un nombre entier de 7 à 21, de préférence de 9 à 19, plus préférentiellement de 9 à 17 et de façon tout particulièrement préférée de 11 à 15 et

- p est un nombre entier de 1 à 4, de préférence de 1 à 3 et de manière particulièrement préférée de 1 à 2.

20 Pour obtenir un rendu de nuance particulièrement à la mode, le ou les tensioactifs non-ioniques (D) sont de préférence utilisés dans certaines gammes quantitatives. On a trouvé particulièrement avantageux que l'agent de l'invention (prêt à l'emploi) contiennent le ou les tensioactifs non-ioniques, par rapport au poids total de l'agent, avec une teneur totale de 0,5 à 5,0% en poids,

de préférence de 0,7 à 4,0% en poids, plus préférablement de 1,0 à 3,5% en poids et de manière tout particulièrement préférée de 1,2 à 2,5% en poids.

5 Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est donc caractérisé en ce que la teneur totale en tous les tensioactifs non-ioniques (D), contenus dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent, soit de 0,3 à 5,0% en poids, de préférence de 0,4 à 4,0% en poids, plus préférablement de 1,0 à 3,5% en poids et de manière tout particulièrement préférée de 1,2 à 2,5% en poids.

10

Comme décrit précédemment, pour produire des colorations avec la luminosité la plus élevée possible, le choix de la base appropriée, dans laquelle les précurseurs de colorants d'oxydation (A) et (B) sont incorporés, un facteur d'influence important. Pour former des colorations lumineuses, l'utilisation d'une
15 base non-ionique est un avantage très important. À partir la base d'une série de recherche, on a pu trouver que la présence d'agents tensioactifs anioniques (E) décale le rendu de nuance vers les tons bruns. Ici, ce décalage vers les bruns est d'autant plus prononcé que la teneur totale en tensioactifs anioniques (e) dans l'agent de coloration prêt à l'emploi est élevée.

20

Par conséquent, une autre caractéristique essentielle est que la teneur totale en tous les tensioactifs anioniques (E), contenus dans l'agent de l'invention (prêt à l'emploi), par rapport au poids total de l'agent, est inférieure à 0,6% en poids.

25 Un tensioactif anionique au sens de la présente invention est un tensioactif qui porte une charge anionique. Les tensioactifs anioniques ne portent par définition aucune charge cationique, c'est-à-dire qu'un tensioactif zwitterionique n'appartient pas au groupe des agents tensioactifs anioniques.

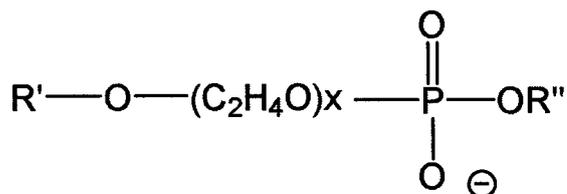
30 En d'autres termes, un tensioactif anionique est caractérisé en ce qu'il comporte une partie non polaire, de préférence une chaîne hydrocarbonée (chaîne alkyle) ayant au moins 8 atomes de carbone, et une partie polaire. La

partie de molécule polaire est un groupe fonctionnel chargé négativement qui porte au moins une charge négative. Le groupe fonctionnel chargé négativement est par exemple COO^- (carboxylate), $-\text{SO}_3^-$ (sulfonate), $-\text{OSO}_3^-$ (hémies-ter d'acide sulfurique), $-\text{OP}(\text{O})\text{O}_2^{2-}$ (phosphate, doublement déprotoné) ou $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$ (phosphate, simplement déprotoné) ou $-\text{P}(\text{O})\text{O}_2^{2-}$ (phosphonate, doublement déprotoné) ou $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$ (phosphonate, simplement déprotoné).

Le tensioactif anionique peut contenir, outre le groupe anionique, également des groupes glycol ou éther de polyglycol, des groupes ester, éther et amide ainsi que des groupes hydroxyle. Des exemples de tensioactifs anioniques sont chacun sous la forme de sels de sodium, de potassium et d'ammonium ainsi que de sels de mono-, di- et trialkanolammonium ayant 2 à 4 atomes de carbone dans le groupe alcool,

- 15 - acides gras linéaires et ramifiés ayant 8 à 30 atomes de carbone (savons),
- acides carboxyliques étherifiés de la formule $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{COOH}$ dans laquelle R est un groupe alkyle linéaire ayant 8 à 30 atomes de carbone et $x = 0$ ou 1 à 16,
- 20 - acylsarcosides ayant 8 à 24 atomes de carbone dans le groupe acyle,
- Acyltaurides ayant 8 à 24 atomes de carbone dans le groupe acyle,
- les iséthionates d'acyle ayant 8 à 24 atomes de carbone dans le groupe acyle,
- mono- et dialkylesters d'acide sulfosuccinique ayant 8 à 24 atomes de carbone dans le groupe alkyle et les mono-alkylpolyoxyéthylesters de l'acide sulfosuccinique ayant 8 à 24 atomes de carbone dans le groupe alkyle et 1 à 6 groupes oxyéthyle,
- 25 - les alcanesulfonates linéaires ayant 8 à 24 atomes de carbone,
- les sulfonates d' α -oléfine linéaires ayant 8 à 24 atomes de carbone,
- 30 - les acides gras insaturés sulfonatés ayant 8 à 24 atomes de carbone et 1 à 6 doubles liaisons,

- les méthylester d'acides gras α -sulfoniques ayant 8 à 30 atomes de carbone,
- les sulfates d'alkyle t éthersulfates d'alkyle de la formule $RO(CH_2CH_2O)_xSO_3H$ dans laquelle R est un groupe alkyle de préférence linéaire ayant 8 à 30 atomes de carbone et $x = 0$ ou 1 à 12,
- des mélanges de hydroxysulfonates tensioactifs,
- les éthers d'hydroxyalkylpolyéthylène et/ou d'hydroxyalkylène-propylène-glycol sulfatés,
- les esters de l'acide tartrique et l'acide citrique avec des alcools qui sont des produits d'addition d'environ 2 à 15 molécules d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène à des alcools gras ayant 8 à 22 atomes de carbone,
- les étherphosphate d'alkyl- et/ou d'alcénylde de la formule



- dans laquelle R' représente un radical hydrocarboné aliphatique, éventuellement insaturé, ayant 8 à 30 atomes de carbone, R'' représente un hydrogène, un radical $(CH_2CH_2O)_yR'$ et x et y sont chacun indépendamment un nombre de 1 à 10,
- des alkylène-glykolester d'acides gras sulfatés de la formule $RC(O)O(alkO)_nSO_3^-$, dans laquelle R représente un radical alkyle saturé et/ou insaturé, aliphatique, linéaire ou ramifié ayant 8 à 22 atomes de carbone, alk représente CH_2CH_2 , $CHCH_3CH_2$ et/ou CH_2CHCH_3 et n est un nombre allant de 0,5 à 5,
 - les sulfates de monoglycéride et les éthersulfates de monoglycéride.

De tous les tensioactifs, les tensioactifs anioniques sont ceux qui ont le meilleur pouvoir nettoyant. Par conséquent, il peut être nécessaire, s'il faut obtenir en plus un nettoyage important, d'ajouter à l'agent de l'invention des tensioactifs anioniques dans une quantité totale faible. Plus la teneur totale en tous les tensioactifs anioniques (E) susmentionnés dans l'agent de l'invention est faible,

plus le résultat de la couleur a un rendu lumineux et à la mode. Par conséquent, il est particulièrement préféré que la teneur totale en tensioactifs anioniques dans l'agent de l'invention soit inférieure à 0,5% en poids, de préférence inférieure à 0,4% en poids, plus préférablement inférieure à 0,3% en poids et de
5 manière tout particulièrement préférée inférieure à 0,1. Toutes ces données quantitatives en pourcentage en poids se rapport au poids total de tous les tensioactifs anioniques (E) contenus dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent.

10 Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est donc caractérisé en ce que la teneur totale de tous les tensioactifs anioniques (E) présents dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent, est inférieure à 0,5% en poids, de préférence inférieure à 0,4% en poids, plus préférablement inférieure à 0,3% en poids et de manière tout
15 particulièrement préférée inférieure à 0,1.

Dans ce contexte, on a constaté que la présence de
(E1) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'acides gras $R'COOH$ et/ou
(E2) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'alkylsulfates $R'OSO_3H$
20 et/ou
(E3) sels de sodium, de potassium et d'ammonium de sulfates d'alkyléther $R'O(CH_2CH_2O)_xSO_3H$ et/ou
(E4) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'acides éther carboxyliques $R'O(CH_2CH_2O)_xCH_2COOH$,
25 dans lesquels R' représente à chaque fois un groupe alkyle en C8 à C30 et x est un nombre entier allant de 1 à 30, provoque un décalage vers le brun particulièrement important.

Dans les formules susmentionnées, chaque radical R' d'une formule (E1) à (E4)
30 peut être choisi indépendamment des autres radicaux R' des autres formules (E1) à (E4).

De même, dans les formules susmentionnées, chaque radical x de l'une des formules (E3) à (E4) peut être choisi indépendamment de l'autre radical des autres formules (E3) à (E4).

5 Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, la quantité totale de tensioactifs anioniques (E1) à (E4) dans l'agent de l'invention est par conséquent choisie pour être particulièrement faible. De préférence, la quantité totale de tensioactifs anioniques (E1) à (E4), par rapport au poids total de l'agent, est par conséquent inférieure à 0,3% en poids, de préférence inférieure
10 à 0,2% en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 0,1% en poids.

Dans un mode de réalisation tout particulièrement préféré, les agents de l'invention sont exempts d'un quelconque des tensioactifs anioniques (E1) à
15 (E4).

Dans un autre mode de réalisation tout particulièrement préféré, un agent de l'invention est donc caractérisé en ce que la teneur totale en tous les tensioactifs anioniques, présents dans l'agent, du groupe des
20 (E1) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'acides gras et/ou
(E2) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'alkylsulfates et/ou
(E3) sels de sodium, de potassium et d'ammonium de sulfates d'alkyléther et/ou
(E4) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'acides éthercarboxyliques, par rapport au poids total de l'agent, est inférieure à 0,3% en poids, de
25 préférence inférieure à 0,2% en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 0,1% en poids.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en d'autres termes en ce que la teneur totale en tous
30 les tensioactifs anioniques, présents dans l'agent, du groupe des
(E1) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'acides gras R'COOH et/ou

(E2) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'alkylsulfates $R'OSO_3H$ et/ou

(E3) sels de sodium, de potassium et d'ammonium de sulfates d'alkyléther $R'O(CH_2CH_2O)_xSO_3H$ et/ou

5 (E4) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'acides éthercarboxyliques $R'O(CH_2CH_2O)_xCH_2COOH$,

R' représentant à chaque fois un groupe alkyle en C8 à C30 et x étant un nombre entier de 1 à 30,

par rapport au poids total de l'agent, est inférieure à 0,3% en poids, de
10 préférence inférieure à 0,2% en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 0,1% en poids.

En outre, on a constaté que le décalage de nuance vers le brun de la couleur résultante de (A) et (B) est dû non seulement aux tensioactifs anioniques
15 chargés négativement mais aussi, d'une façon qui n'est pas aussi prononcée, aux tensioactifs zwitterioniques.

Sans vouloir se limiter à cette théorie, on suppose que le décalage de couleur vers le brun de la couleur résultante est dû aux charges négatives qui sont
20 présentes à la fois dans les tensioactifs anioniques et dans les tensioactifs zwitterioniques. Selon les connaissances actuelles, les tensioactifs cationiques ne causent, aucun décalage de couleur.

Par tensioactif zwitterionique on entend au sens de la présente invention un
25 composé qui possède à la fois un groupe fonctionnel chargé négativement et un groupe fonctionnel chargé positivement. Comme tout tensioactif, les tensioactifs zwitterioniques sont constitués d'une partie polaire et d'une partie non polaire. La partie non polaire est généralement une chaîne hydrocarbonée (par exemple chaîne alkyle) ayant au moins 8 atomes de carbone, la partie
30 polaire est plus souvent un groupe carboxylate ($R-COO^-$), un groupe sulfonate ou un groupe sulfate conjointement avec un groupe ammonium quaternaire (R_4N^+).

Des tensioactifs zwitterioniques particulièrement bien connus sont lesdites bétaines, comme les glycinates de N-alkyl-N,N-diméthylammonium, par exemple le glycinate de coco-alkyldiméthyl-ammonium, les glycinates de N-acyl-aminopropyl-N,N-diméthylammonium, par exemple le glycinate de cocoacylamino-5 propyl-diméthylammonium et les 2-alkyl-3-carboxyméthyl-3-hydroxyéthyl-imidazolines ayant 8 à 18 atomes de carbone dans le groupe alkyle ou acyle, ainsi que le glycinate de cocoacylaminoéthylhydroxyéthyl-carboxyméthyle. Un tensioactif zwitterionique approprié est le dérivé d'amide 10 d'acides gras connu sous le nom INCI Cocamidopropyl Betain.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en ce que la teneur totale en tous les tensioactifs zwitterioniques (F), contenus dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent, 15 est inférieure à 0,5% en poids, de préférence inférieure à 0,4% en poids, plus préférablement inférieure à 0,3% en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 0,1% en poids.

Par teneur totale de tous les tensioactifs zwitterioniques le poids total de tous contenus dans les de l'agent est compris, qui est réglé sur le poids total de la composition par rapport. 20

Pour un nuancement plus fin des nuances de cuivre souhaitées, les agents de l'invention peuvent en outre contenir également un ou plusieurs autres colorants d'oxydation du type développeur. Notamment, lorsque l'on a ajouté la 25 combinaison de (A) et de (B) contient également au moins un composé du groupe constitué de la p-phénylènediamine, de la toluène-2,5-diamine, du 2-(2,5-diaminophényl)éthanol et/ou de leurs sels physiologiquement acceptables de ces composés, on a pu obtenir de bons résultats.

30

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend en outre un ou plusieurs

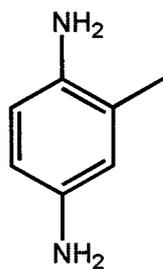
composés du groupe constitué de la p-phénylènediamine, de la toluène-2,5-diamine, du 2-(2,5-diaminophényl)éthanol et/ou de leurs sels physiologiquement acceptables.

- 5 La p-phénylènediamine est un composé de la formule suivante :



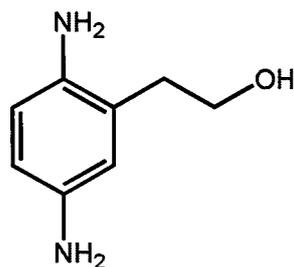
masse molaire = 108,14 g/mol.

La toluène-2,5-diamine (autres noms : p-toluylènediamine, 2-méthyl-p-phenyldiamine) est un composé de la formule suivante :



- 10 (E2) masse molaire = 122,17 g/mol.

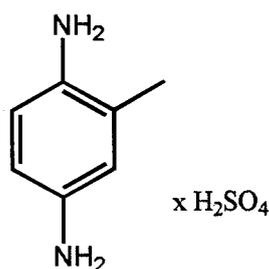
Le 2-(2,5-diamino-phényl)éthanol est le composé de la formule suivante :



masse molaire = 152,20 g/mol.

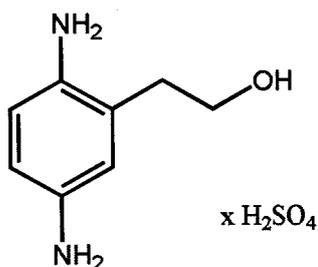
- 15 Les sels physiologiquement acceptables Préférés de la p-phénylènediamine sont notamment les chlorhydrates (monochlorhydrate x HCl, ou dichlorhydrate x 2 HCl), le sulfate (x H₂SO₄) et le bromhydrate (monobromhydrate x HBr, ou dibromhydrate x 2 HBr) du composé.

Les sels physiologiquement acceptables Préférés de la toluène-2,5-diamine sont notamment les chlorhydrates (x HCl monochlorhydrate ou dichlorhydrate x 2 HCl), le sulfate (x H₂SO₄) et le bromhydrate (x monobromhydrate HBr, ou dibromhydrate x 2 HBr) du composé. Le sulfate de toluène-2,5-diamine est tout
5 particulièrement préféré.



masse molaire = 220,392 g/mol (sulfate de toluène-2,5-diamine)

10 Les sels physiologiquement acceptables préférés du 2-(2,5-diaminophényl)-éthanol sont notamment les chlorhydrates (monochlorhydrate x HCl ou dichlorhydrate x 2 HCl), le sulfate (x H₂SO₄) et le bromhydrate (monobromhydrate x HBr, ou dibromhydrate x 2 HBr) du composé. Le sulfate de 2-(2,5-diamino-phényl)éthanol est particulièrement préféré.



15 masse molaire = 250,27 g/mol (sulfate de 2,5-diamino-phényl)éthanol)

Les recherches menant à la présente invention ont montré que l'addition d'un ou de plusieurs développeur du groupe à la combinaison du 1-(2-hydroxyéthyl)-
20 4,5-diaminopyrazole (A) et de la 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine (B) rend possible le développement de nuances de cuivre lumineuse qui sont également caractérisé par une amélioration significative de la solidité au lavage et la couverture des cheveux gris.

La toluène-2,5-diamine et/ou un de ses sels physiologiquement acceptables se sont révélés à cet égard particulièrement bien appropriés.

- 5 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est donc caractérisé en ce qu'il contient de la toluène-2,5-diamine et/ou un de ses sels physiologiquement acceptables.

10 En d'autres termes, un agent de l'invention est caractérisé dans un mode de réalisation particulièrement préféré en ce qu'il contient en outre de la toluène-2,5-diamine, du monochlorhydrate de toluène-2,5-diamine, du dichlorhydrate de toluène-2,5-diamine, du monobromhydrate de toluène-2,5-diamine, du dibromhydrate de toluène-2,5-diamine et/ou du sulfate de toluène-2,5-diamine.

- 15 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en ce qu'il contient du sulfate de toluène-2,5-diamine.

20 De même l'ajout du développeur 2-(2,5-diamino-phényl)éthanol et/ou l'un de ses sels physiologiquement acceptables à la combinaison de (A) et de (B) permet d'améliorer de façon significative la solidité au lavage et la couverture des cheveux gris de la nuance de cuivre.

25 Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est donc caractérisé en ce qu'il contient du 2-(2,5-diaminophényl)éthanol et/ou l'un de ses sels physiologiquement acceptables.

30 En d'autres termes, un agent de l'invention est caractérisé dans un mode de réalisation particulièrement préféré en ce qu'il contient du 2-(2,5-diaminophényl)éthanol, du monochlorhydrate de 2-(2,5-diaminophényl)éthanol, du dichlorhydrate de 2-(2,5-diaminophényl)éthanol, du monobromhydrate de 2-(2,5-diaminophényl)éthanol, du dibromhydrate de 2-(2,5-diaminophényl)éthanol et/ou du sulfate 2-(2,5-diaminophényl)éthanol.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en ce qu'il contient du sulfate 2-(2,5-diamino-phényl)éthanol.

- 5 Un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine particulier préféré contient, dans un support cosmétique, par rapport au poids total de l'agent,
- (A) 0,025 à 2,5% en poids de sulfate de 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et
- (B) 0,025 à 1,5% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et
- 10 en outre 0,007 à 1,5% en poids de sulfate de toluène-2,5-diamine.

- Un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine particulier préféré contient, dans un support cosmétique, par rapport au poids total de l'agent,
- (A) 0,05 à 1,0% en poids de sulfate 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole
- 15 et
- (B) 0,05 à 1,0% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et
- en outre 0,007 à 0,7% en poids de sulfate de toluène-2,5-diamine.

- Un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine particulier préféré
- 20 contient, dans un support cosmétique, par rapport au poids total de l'agent,
- (A) 0,1 à 0,7% en poids en poids de sulfate de 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole
- (B) 0,1 à 0,5% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et
- en outre 0,007 à 0,15% en poids de sulfate de toluène-2,5-diamine.

- 25
- Un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine particulier préféré contient, dans un support cosmétique, par rapport au poids total de l'agent,
- (A) 0,1 à 0,5% en poids de sulfate de 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole
- 30 (B) 0,1 à 0,3% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et
- en outre 0,07 à 0,1% en poids de sulfate de toluène-2,5-diamine.

On n'a obtenu notamment des nuances de cuivre attrayantes avec de très bonnes propriétés de solidité seulement lorsqu'on a utilisé en plus comme copulateur du groupe du sulfate 2-(2,5-diamino-phényl)éthanol dans des gammes quantitatives déterminées dans les agents de l'invention.

5

Un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine particulier préféré contient, dans un support cosmétique, par rapport au poids total de l'agent,

(A) 0,025 à 2,5% en poids de sulfate 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et

10 (B) 0,025 à 1,5% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et en plus 0,007 à 1,5% en poids de sulfate 2-(2,5-diaminophényl)éthanol.

Un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine particulier préféré contient, dans un support cosmétique, par rapport au poids total de l'agent,

15 (A) 0,05 à 1,0% en poids de sulfate 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et

(B) 0,05 à 1,0% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et en plus 0,007 à 0,7% en poids de sulfate 2-(2,5-diaminophényl)éthanol.

20 Un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine particulier préféré contient, dans un support cosmétique, par rapport au poids total de l'agent,

(A) 0,1 à 0,7% en poids de sulfate 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et

25 (B) 0,1 à 0,5% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et en plus 0,007 à 0,15% en poids de sulfate 2-(2,5-diaminophényl)éthanol.

Un agent de coloration par oxydation de fibres de kératine particulier préféré contient, dans un support cosmétique, par rapport au poids total de l'agent,

30 (A) 0,1 à 0,5% en poids de sulfate 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et

(B) 0,1 à 0,3% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et en plus 0,007 à 0,1% en poids de sulfate 2-(2,5-diaminophényl)éthanol.

Les précurseurs de colorant d'oxydation supplémentaires préférés du type développeur peuvent être choisis dans le groupe qui est formé de la 2-(1,2-dihydroxyéthyl)-p-phénylendiamine, de la N,N-Bis-(2-hydroxyéthyl)-p-phénylène-
5 diamine, de la 2-méthoxyméthyl-p-phénylendiamine, de la N-(4-amino-3-méthylphényl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amine, du N,N'-Bis-(2-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)-1,3-diamino-propan-2-ol, du Bis-(2-hydroxy-5-aminophényl)méthane, du 1,3-Bis-(2,5-diaminophénoxy)propan-2-ol, du N,N'-
10 Bis-(4-aminophényl)-1,4-diazacycloheptane, du 1,10-Bis-(2,5-diaminophényl)-1,4,7,10-tétraoxadécane, du p-aminophénol, du 4-amino-3-méthylphénol, du 4-amino-2-aminométhylphénol, du 4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)phénol, du 4-amino-2-(diéthylaminométhyl)phénol, de la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, de la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, de la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, du 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ainsi que leurs
15 sels physiologiquement acceptables.

En outre, les agents de l'invention peuvent également contenir en plus un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation de type copulateur qui sont différents du copulateur (B) 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine.

20

Les composants copulateurs ne forment au cours de la coloration par oxydation aucune coloration significative mais toujours nécessitent toujours la présence de composants développeurs. Les composants copulateurs au sens de l'invention permettent au moins une substitution d'un radical chimique du
25 copulateur par la forme oxydée du composant développeur. Des liaisons covalentes se forment alors entre les composants copulateurs et les composants développeurs.

On choisit de préférence comme composant copulateur approprié selon
30 l'invention au moins un composé de l'une des classes suivantes:

- le m-aminophénol et/ou ses dérivés,
- le m-dihydroxybenzène et/ou ses dérivés,

- le m-diaminobenzène et/ou de ses dérivés,
- le o-diaminobenzène et/ou de ses dérivés,
- les dérivés du o-aminophénol, par exemple le o-aminophénol,
- les dérivés du naphthalène comportant au moins un groupe hydroxyle,
- 5 - le di- ou trihydroxybenzène et/ou ses dérivés,
- les dérivés de la pyridine,
- les dérivés de la pyrimidine,
- les dérivés du monohydroxyindole et/ou les dérivés du monoaminoindol,
- les dérivés de la monohydroxyindoline et/ou les dérivés de la
- 10 monoaminoindoline,
- les dérivés de la pyrazolone comme par exemple la 1-phényl-3-méthyl-
pyrazol-5-one,
- les dérivés de morpholine, comme par exemple la 6-
hydroxybenzomorpholine ou la 6-aminobenzomorpholine,
- 15 - les dérivés de quinoxaline comme par exemple le 6-méthyl-1,2,3,4-
tétrahydroquinoxaline.

Des mélanges de deux ou plusieurs composés d'un ou plusieurs de ces classes entrent dans le cadre de ce mode de réalisation également selon l'invention.

- 20 Un autre mode de réalisation préféré est un agent de l'invention qui est caractérisé en ce qu'il contient en outre au moins un précurseur de colorant d'oxydation du type copulateur qui est choisi parmi le 3-aminophénol, le 5-
amino-2-méthylphénol, le 3-amino-2-chloro- 6-méthyl-phénol, le 2-hydroxy-4-
aminophénoxyéthanol, le 5-amino-4-chloro-2-méthylphénol, le 5-(2-hydroxy-
25 éthyl)-amino-2-méthylphénol, le 2,4-dichloro-3-aminophénol, le 2-aminophénol, le 3-phénylènediamine, la 2-(2,4-diaminophénoxy)éthanol, le 1,3-bis(2,4-
diaminophénoxy)propane, le 1-méthoxy-2-amino-4-(2-hydroxyéthylamino)-
benzène, le 1,3-bis(2,4-diaminophényl)propane, le 2,6-bis(2'-hydroxyéthyl-
amino)-1-méthylbenzène, le 2-({3-[(2-hydroxyéthyl)amino]-4-méthoxy-5-méthyl-
30 phényl}amino)éthanol, le 2-({3-[(2-hydroxyéthyl)amino]-2-méthoxy-5-
méthylphényl}amino)éthanol, le 2-({3-[(2-hydroxyéthyl)amino]-4,5-
diméthylphényl}amino)éthanol, le 2-[3-morpholin-4-yl-phényl)amino]éthanol, le

3-amino-4-(2-méthoxy-éthoxy)-5-méthylphénylamine, le 1-amino-3-bis(2-hydroxyéthyl)aminobenzène, le résorcinol, le 2-méthylrésorcinol, le 4-chlororésorcinol, le 1,2,4-trihydroxybenzène, le 2-amino-3-hydroxypyridine, la 3-amino-2-méthylamino-6-méthoxypyridine, la 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, la 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one, le 1-naphtol, le 1,5-dihydroxynaphtalène, le 2,7-dihydroxynaphtalène, le 1,7-dihydroxynaphtalène, le 1,8-dihydroxynaphtalène, le 4-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, la 4-hydroxyindoline, la 6-hydroxyindoline et/ou la 7-hydroxyindoline et leurs sels physiologiquement acceptables.

10

En principe, les agents de l'invention peuvent également contenir au moins un colorant direct du groupe des colorants anioniques, non ioniques et/ou cationiques.

15 De manière particulièrement préférée, il s'agit d'un ou de plusieurs colorants directs non ioniques du groupe constitué par HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 7, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 11, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse
20 Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9 et le 1,4-diamino-2-nitrobenzène, le 2-amino-4-nitrophénol, le 1,4-bis(2-hydroxyéthyl)-amino-2-nitrobenzène, le 3-nitro-4-(2-hydroxyéthyl)aminophénol, le 2-(2-hydroxyéthyl)amino-4,6-dinitrophénol, le 4-[(2-hydroxyéthyl)amino]-3-nitro-1-méthylbenzène, le 1-amino-4-(2-hydroxyéthyl)amino-5-chloro-2-nitrobenzène, le 4-amino-3-nitrophénol, le 1-(2'-
25 uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène, l'acide 2-[(4-amino-2-nitrophényl)amino]-benzoïque, le 4-[(3-hydroxypropyl)amino]-3-nitrophénol, le 4-nitro-o-phénylènediamine, le 6-nitro-1,2,3,4-tétrahydroquinoxaline, le 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone, l'acide picramique et ses sels, l'acide 2-amino-6-chloro-4-nitrophénol, l'acide 4-éthylamino-3-nitrobenzoïque et le 2-chloro-6-éthylamino-
30 4-nitrophénol.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, l'agent de l'invention est caractérisé en ce qu'il contient en outre un ou plusieurs colorants directs non ioniques du groupe constitué par HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 7, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 11, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9 et le 1,4-diamino-2-nitrobenzène, le 2-amino-4-nitrophénol, le 1,4-bis(2-hydroxyéthyl)-amino-2-nitrobenzène, le 3-nitro-4-(2-hydroxyéthyl)aminophénol, le 2-(2-hydroxyéthyl)amino-4,6-dinitrophénol, le 4-[(2-hydroxyéthyl)amino]-3-nitro-1-méthylbenzène, le 1-amino-4-(2-hydroxyéthyl)amino-5-chloro-2-nitrobenzène, le 4-amino-3-nitrophénol, le 1-(2'-uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène, l'acide 2-[(4-amino-2-nitrophényl)amino]benzoïque, le 4-[(3-hydroxypropyl)amino]-3-nitrophénol, le 4-nitro-o-phénylènediamine, le 6-nitro-1,2,3,4-tétrahydroquinoxaline, le 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone, l'acide picramique et ses sels, l'acide 2-amino-6-chloro-4-nitrophénol, l'acide 4-éthylamino-3-nitrobenzoïque et le 2-chloro-6-éthylamino-4-nitrophénol.

En outre, les colorants directs anioniques peuvent être inclus sous les noms internationaux ou des noms commerciaux Acid Yellow 1, Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 52, le Pigment Red 57: 1 sont Acid Blue 7, Acid Green 50, l'Acid Violet 43, Acid Black 1, Acid Black 52, et bromophénol tétrabromophénol connu.

Les colorants directs cationiques appropriés sont les colorants de triphénylméthane cationiques comme par exemple le Basic Blue 7, le Basic Blue 26, le Basic Violet 2 et le Basic Violet 14, les systèmes aromatiques qui sont substitués par un groupe azoté quaternaire, comme par exemple le Basic Yellow 57, le Basic Red 76, le Basic Blue 99, le Basic Brown 16 et le Basic Brown 17, les colorants d'antraquinone cationiques comme par exemple le HC Blue 16 (Bluequat B) ainsi que les colorants directs qui contiennent un hétérocycle qui présente comporte moins un atome d'azote quaternaire, en

particulier le Basic Yellow 87, le Basic Orange 31 et le Basic Red 51. Les colorants directs cationiques, qui sont vendus sous le nom commercial Arianor®, sont des colorants directs cationiques également appropriés selon l'invention.

5

Les précurseurs de colorants d'oxydation supplémentaires, c'est-à-dire les composants développeurs et les composants copulateurs qui sont différents des composés des groupes (A), (B), ainsi que les colorants directs éventuellement contenus en plus, peuvent être utilisés par exemple dans une
10 quantité de 0,0001 à 5,0% en poids, de préférence de 0,001 à 3,5% en poids, à chaque fois par rapport au poids total de l'agent de l'invention.

Les précurseurs de colorants d'oxydation (A) et (B) sont formulés dans une formulation de base non ionique avec au moins un tensioactif non ionique (D) et
15 si possible sans tensioactifs anioniques (E). De préférence, cette formulation de base non ionique est une émulsion sous forme de crème. Celle-ci contient de manière tout particulièrement préférée un ou plusieurs autres constituants non ioniques come par exemple des alcools gras en C₁₂ à C₃₀.

20 Les alcools gras en C₁₂ à C₃₀ peuvent être des alcools gras saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés, linéaires ou ramifiés ayant 12 à 30 atomes de carbone.

Des exemples d'alcools gras en C₁₂ à C₃₀ linéaire saturés préférés sont le
25 dodécane-1-ol (alcool dodécylique, alcool laurylique), le tétradécane-1-ol (alcool tétradécylique, alcool myristylique), hexadécan-1-ol (alcool hexadécylique, alcool cétylique, alcool palmitylique), octadécan-1-ol (alcool octadécylique, alcool stéarylique), l'alcool arachylique (eicosane-1-ol), l'alcool hénicosylique (hénicosan-1-ol) et/ou l'alcool béhénylique (docosan-1-ol).

30

Les alcools gras insaturés linéaires préférés sont le (9Z)-octadéc-9-èn-1-ol (alcool oléique), le (9E)-octadéc-9-èn-1-ol (alcool élaidylique), le (9Z,12Z)-

octadéca-9,12-diène-1-ol (alcool linoléique), le (9Z,12Z,15Z)-octadéca-9,12,15-triène-1-ol (alcool linoléoylique), l'alcool gadoléique ((9Z)-Eicos-9-ène-1-ol), l'alcool arachidonique ((5Z,8Z,11Z,14Z)-éicosa-5,8,11,14-tétraène-1-ol), l'alcool érucylique (13Z)-docos-13-ène-1-ol) et/ou l'alcool brassidylique (13E)-docosène-1-ol).

Les représentants préférés des alcools gras ramifiés sont le 2-octyl-dodécanol, le 2-hexyle, le dodécanol et/ou le 2-butyl-dodécanol.

10 De façon particulièrement préférée, le ou les alcools gras en C₁₂ à C₃₀ sont contenus dans l'agent de l'invention dans une quantité totale de 1,0 à 10,0% en poids, de préférence de 1,5 à 7,5% en poids, plus préférablement de 2,0 à 7,0% en poids et de manière tout particulièrement préférée de 2,5 à 6,5% en poids. Toutes les données quantitatives se rapportent au poids total de tous les
15 alcools gras en C₁₂ à C₃₀, contenus dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en ce qu'il contient, par rapport au poids total de
20 l'agent, un ou plusieurs alcools gras en C₁₂ à C₃₀ à une teneur totale de 1,0 à 10,0% en poids, de préférence de 1,5 à 7,5% en poids, plus préférablement de 2,0 à 7,0% en poids et de manière tout particulièrement préférée de 2,5 à 6,5% en poids.

25 La formulation de base non-ionique peut contenir en outre comme autres constituants non ioniques un ou plusieurs constituants gras du groupe des triglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀, des diglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀, et/ou des monoglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀.

30 Par triglycéride d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ de la présente invention, on entend au sens de l'invention le triester de l'alcool trivalent glycérol avec trois équivalents d'acide gras. Des acides gras de structures identiques ou

différentes peuvent être impliqués dans la formation d'esters dans une molécule de triglycéride.

5 Par acides gras on entend selon l'invention des acides carboxyliques en C₁₂ à C₃₀ saturés ou insaturés, ramifiés ou non ramifiés, substitués ou non substitués. Les acides gras insaturés peuvent être monoinsaturés ou polyinsaturés. Dans un acide gras insaturé, sa ou ses doubles liaisons carbone-carbone peuvent avoir la configuration cis ou trans.

10 Les triglycérides d'acide gras se distinguent par une aptitude particulière en ce qu'au moins un des groupes esters est formé à partir du glycérol avec un acide gras choisi parmi l'acide dodécanoïque (acide laurique), l'acide tétradécanoïque (acide myristique), l'acide hexadécanoïque (acide palmitique), l'acide tétracosanoïque (acide lignocérique), l'acide octadécanoïque (acide stéarique),
15 l'acide eicosanoïque (acide arachidonique), l'acide docosanoïque (acide béhénique), l'acide pétrosélinique [acide (Z)-6-octadécénoïque], l'acide palmitoléique [acide (9Z)-hexadéc-9-énoïque], l'acide oléique [acide (9Z)-octadéc-9-énoïque], l'acide élaidinique [acide (9E)-octadéc-9-énoïque], l'acide érucique [acide (13Z)-docos-13-énoïque], l'acide linoléique [acide (9Z,12Z)-octadéca-9,12-diénoïque], l'acide linoléique [(9Z,12Z,15Z)-octadéca-9,12,15-triénoïque], l'acide élaéostéarinique [acide (9Z,11E,13E)-octadéca-9,11,13-triénoïque], l'acide arachidonique [acide (5Z,8Z,11Z,14Z)-icosa-5,8,11,14-tétraénoïque] et/ou acide nervonique [acide (15Z)-tétracos-15-énoïque].

25 Les triglycérides d'acides gras peuvent être d'origine naturelle. Les triglycérides d'acides gras, que l'on rencontre dans l'huile de soja, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de tournesol, l'huile de macadamia, l'huile de noix, l'huile de Moringa, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de marula et/ou éventuellement l'huile de ricin hydrogénées ou leurs mélanges sont particulièrement appropriés pour
30 une utilisation dans le produit de l'invention.

On entend par monoglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ le monoester de l'alcool gras glycérol trivalent avec un équivalent d'acide gras. Le groupe hydroxy médian du glycérol ou le groupe hydroxy terminal du glycérol peut ici être estérifié avec l'acide gras.

5

Les monoglycérides d'acide gras se distinguent par une aptitude particulière en ce qu'au moins un groupe hydroxy du glycérol est estérifié avec un acide gras, les acides gras étant choisis parmi l'acide dodécanoïque (acide laurique), l'acide tétradécanoïque (acide myristique), l'acide hexadécanoïque (acide palmitique), l'acide tétracosanoïque (acide lignocérique), l'acide octadécanoïque (acide stéarique), l'acide eicosanoïque (acide arachidonique), l'acide docosanoïque (acide béhénique), l'acide pétrosélinique [acide (Z)-6-octadécénoïque], l'acide palmitoléique [acide (9Z)-hexadéc-9-énoïque], l'acide oléique [acide (9Z)-octadéc-9-énoïque], l'acide élaidinique [acide (9E)-octadéc-9-énoïque], l'acide érucique [acide (13Z)-docos-13-énoïque], l'acide linoléique [acide (9Z,12Z)-Octadéca-9,12-diénoïque], l'acide linoléique [(9Z,12Z,15Z)-octadéca-9,12,15-triénoïque], l'acide élaéostéarinique [acide (9Z,11E,13E)-octadéca-9,11,13-triénoïque], l'acide arachidonique [acide (5Z,8Z,11Z,14Z)-icosa-5,8,11,14-tétraénoïque] et/ou acide nervonique [acide (15Z)-tétracos-15-énoïque].

20

On entend par diglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ le diester de l'alcool gras trivalent glycérol avec deux équivalents d'acide gras. Le groupe hydroxy médian ou un groupe hydroxy terminal du glycérol peuvent ici être estérifiés deux équivalents d'acide gras ou les deux groupes terminaux du glycérol sont estérifiés chacun avec un acide gras. Le glycérol peut être estérifié avec deux acides gras de même structure et deux acides gras différents.

25

Les diglycérides d'acide gras se distinguent par une aptitude particulière en ce qu'au moins un des groupes esters est formé à partir du glycérol avec un acide gras qui est choisi parmi l'acide dodécanoïque (acide laurique), l'acide tétradécanoïque (acide myristique), l'acide hexadécanoïque (acide

30

palmitique), l'acide tétracosanoïque (acide lignocérique), l'acide octadécanoïque (acide stéarique), l'acide eicosanoïque (acide arachidonique), l'acide docosanoïque (acide béhénique), l'acide pétrosélinique [acide (Z)-6-octadécénoïque], l'acide palmitoléique [acide (9Z)-hexadéc-9-énoïque], l'acide oléique [acide (9Z)-octadécén-9-énoïque], l'acide élaidinique [acide (9E)-octadéc-9-énoïque], l'acide érucique [acide (13Z)-docos-13-énoïque], l'acide linoléique [acide (9Z,12Z)-Octadéca-9,12-diénoïque, l'acide linoléique [(9Z,12Z,15Z)-octadéca-9,12,15-triénoïque, l'acide élaéostéarinique [acide (9Z,11E,13E)-octadéca-9,11,3-triénoïque], l'acide arachidonique [acide (5Z,8Z,11Z,14Z)-icosa-5,8,11,14-tétraénoïque] et/ou acide nervonique [acide (15Z)-tétracos-15-énoïque].

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend en outre une ou plusieurs constituants gras du groupe des triglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀, des diglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ et/ou des monoglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀.

De manière particulièrement préférée, le ou les triglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀, diglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ et/ou monoglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ sont contenus dans une quantité totale de 0,05 à 2,0% en poids, de préférence de 0,1 à 1,5% en poids, plus préférablement de 0,1 à 1,0% en poids et de manière particulièrement préférée de 0,2 à 0,9% en poids dans l'agent de l'invention prêt à l'emploi. Toutes les données quantitatives se rapportent au poids total de tous les triglycérides, diglycérides et/ou monoglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀, contenus dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en ce qu'il contient, par rapport au poids total de l'agent, un ou plusieurs constituants gras du groupe des triglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀, diglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ et/ou monoglycérides

d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ dans une teneur totale de 0,05 à 2,0% en poids, de préférence de 0,1 à 1,5% en poids, plus préférablement de 0,1 à 1,0% en poids et de manière particulièrement préférée de 0,2 à 0,9% en poids.

- 5 La formulation de base non-ionique peut en outre contenir comme autres composants non-ioniques également un ou plusieurs constituants gras dans le groupe des hydrocarbures.

10 Les hydrocarbures sont des composés constitués exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène, avec 8 à 80 atomes de carbone. Dans ce contexte, on préfère en particulier les hydrocarbures aliphatiques tels que les huiles minérales, les huiles de paraffine liquides (par exemple Paraffinum Liquidum ou Paraffinum Perliquidum), les huiles d'isoparaffine, les huiles de paraffine semi-solides, les cires de paraffine, la paraffine solide (Paraffinum Solidum), la
15 vaseline et le polydécène.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de l'invention est caractérisé en ce qu'il contient en outre un ou plusieurs constituants gras du groupe des hydrocarbures.

20

Le ou les hydrocarbures sont contenus de manière particulièrement préférée dans une quantité totale de 0,5 à 5,0% en poids, de préférence de 0,7 à 4,5% en poids, plus préférablement de 1,0 à 4,0% en poids, et de façon tout particulièrement préférée de 1,5 à 3,5% en poids, dans l'agent prêt à l'emploi
25 de l'invention. Toutes les données quantitatives se rapportent au poids total de tous les hydrocarbures contenus dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un agent de
30 l'invention est caractérisé en ce qu'il contient, par rapport au poids total de l'agent, un ou plusieurs constituants gras choisis dans le groupe des hydrocarbures une teneur totale de 0,5 à 5,0% en poids, de préférence de 0,7 à

4,5% en poids, plus préférablement de 1,0 à 4,0% en poids, et de façon tout particulièrement préférée de 1,5 à 3,5% en poids.

En outre, les agents de l'invention peuvent contenir d'autres substances actives, auxiliaires et additifs tels que des polymères non-ioniques comme par exemple les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate de vinyle, la polyvinylpyrrolidinone, les copolymères pyrrolidinone/acétate de vinyle, les polyéthylèneglycols et les polysiloxanes ; les silicones additionnelles telles que les polyalkylsiloxanes (comme la diméthicone ou la cyclométhicone) volatils ou non, linéaires, ramifiés ou cycliques, réticulés ou non réticulés, les polyarylsiloxanes et/ou les polyalkylarylsiloxanes, notamment les polysiloxanes ayant des groupes organofonctionnels, tels que des amines substituées ou non substituées (amodiméthicone), des groupes carboxyle, alcoxy et/ou hydroxyle (diméthiconcopolyols), des copolymères à blocs linéaires polysiloxane (A)-polyoxyalkylène (B), les polymères siliconés greffés ; les polymères cationiques tels que les éthers de cellulose quaternisés, les polysiloxanes ayant des groupes quaternaires, les polymères de chlorure de diméthylallylammonium, les copolymères de chlorure d'acrylamide-diméthylallylammonium, les copolymères méthacrylate de diméthylamino-éthyle-vinylpyrrolidinone quaternisés avec du sulfate de diéthyle, les copolymères vinylpyrrolidinone-méthochlorure d'imidazolium, et l'alcool polyvinylique quaternisé ; les polymères zwitterioniques et amphotères ; les polymères anioniques comme par exemple les acides polyacryliques ou acides polyacryliques réticulés ; les structurants tels que le glucose, l'acide maléique et l'acide lactique, les composés de conditionnement des cheveux tels que les phospholipides, par exemple la lécithine et la céphaline ; les huiles de parfum, l'isosorbide de diméthyle et les cyclodextrines ; des substances actives améliorant la structure des fibres, notamment les mono-, di- et oligosaccharides comme par exemple le glucose, le galactose, le fructose, les sucres de fruits et le lactose ; les colorants pour colorer l'agent ; les agents antipelliculaires tels que la piroctone olamine, le zinc Omadine et le climbazol ; les acides aminés et les oligopeptides ; les hydrolysats de protéine à base animale et/ou végétale, et

sous la forme de leurs produits de condensation d'acides gras ou éventuellement des dérivés anioniques ou cationiques modifiés ; les huiles végétales ; les agents de protection contre la lumière et les inhibiteurs de lumière UV; les substances actives telles que le panthénol, l'acide

5 pantothénique, la pantolactone, l'allantoïne, les acides carboxyliques pyrrolidinone et leurs sels, ainsi que le bisabolol ; les polyphénols, en particulier les acides hydroxycinnamiques, les 6,7-dihydroxycumarines, les acides hydroxybenzoïques, les catéchines, les tanins, les leucoanthocyanidines, les anthocyanidines, les flavanones, les flavones et les flavonols ; les céramides ou

10 les pseudocéramides ; les vitamines, les provitamines et les précurseurs de vitamines ; les extraits de plantes ; les graisses et les cires telles que les alcools gras, la cire d'abeille, la cire de Montan et les paraffines ; les agents de gonflement et de pénétration, tels que le glycérol, le monoéthyléther de propylène glycol, les carbonates, les bicarbonates, les guanidines, les urées et

15 les phosphates primaires, secondaires et tertiaires ; les opacifiants tels que le latex, les copolymères styrène/PVP et styrène/acrylamide ; les agents nacrants tels que les monostéarate d'éthylène glycol et le distéarate de PEG-3 ; les pigments et les propulseurs tels que les mélanges de propane-butane, le N₂O, le diméthyléther, le CO₂ et l'air.

20

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, les autres substances actives, auxiliaires et additifs, qui sont utilisés dans l'agent de l'invention, sont également non-ioniques.

25 L'agent de l'invention décrit précédemment est l'agent prêt à l'emploi qui contient déjà les précurseurs de colorants d'oxydation et l'agent d'oxydation (peroxyde d'hydrogène). Pour produire ce colorant prêt à l'emploi et pour amorcer la réaction de formation de colorant, on mélange en général une première crème de couleur (qui est désignée ci-après par composant K1) avec

30 un second composant K2 qui contient un agent oxydant.

Pour éviter les incompatibilités et empêcher la formation prématurée et indésirable de colorant, les composants K1 (crème de couleur) et K2 (préparation d'agent d'oxydation) sont toujours confectionnés séparément et mis en contact l'un avec l'autre peu de temps avant l'application. Pour le
5 consommateur, les composants (K1) et (K2) sont produits de préférence sous la forme d'une unité d'emballage à plusieurs composants (kit-of-parts).

Un second objet de la présente invention est donc une unité d'emballage à plusieurs composants (kit de parties) destinée à la coloration par oxydation de
10 fibres de kératine, contenant au moins deux composants (K1) et (K2) confectionnés séparément, dans lequel

- i. le premier composant (K1) contient dans un support cosmétique
 - (A) du 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et/ou un de ses sels physiologiquement acceptables et
 - 15 (B) du 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et
 - (D') un ou plusieurs tensio-actifs non-ioniques,
- ii. le second composant (K2) contient dans un support cosmétique
 - (C) le peroxyde d'hydrogène, et
 - (D'') un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques, et
- 20 iii. la teneur totale de tous les tensioactifs anioniques (E), contenus dans le composant (K1), par rapport au poids total du composant (K1), est inférieure à 0,6% en poids et
- iv. la teneur totale de tous les tensioactifs anioniques (E), contenus dans le
25 composant (K2), par rapport au poids total du composant (K2), est inférieure à 0,6% en poids.

Le ou les tensioactifs non-ioniques (D') dans le composant (K1) et le ou les tensioactifs non-ioniques (D'') dans le composant (K2) peuvent être identiques ou différents. Les tensioactifs non-ioniques (D') ou (D'') particulièrement
30 préférés sont les composés (D) particulièrement préférés décrits ci-dessus.

Le mélange de (K1) et (K2) permet d'obtenir un agent prêt à l'emploi, comme cela est décrit en détail dans la description du premier objet de la présente invention.

- 5 En ce qui concerne les modes de réalisation préférés des composants (A), (B), (C), (D') et (D'') et (E) ce qui vient d'être dit pour l'agent de l'invention s'applique mutatis mutandis.

10 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, l'unité d'emballage à plusieurs composants de l'invention (kit-of-parts) est caractérisé en ce que

- i. la teneur totale en tous les tensioactifs anioniques (E), contenus dans le composant (K1), par rapport au poids total du composant (K1), est inférieure à 0,1% en poids et
- 15 ii. la teneur totale en tous les tensioactifs anioniques (E), contenus dans le composant (K2), par rapport au poids total du composant (K2), est inférieure à 0,1% en poids.

Le premier composant est la préparation de colorant (K1), de préférence alcaline, qui contient les précurseurs de colorants d'oxydation (A) et (B) (ainsi que le cas échéant d'autres précurseurs de colorants d'oxydation additionnels et/ou d'autres colorants directs).

20

Avant l'utilisation, cette préparation de colorant est mélangée à une préparation d'agent d'oxydation (K2). La préparation d'agent d'oxydation (K2) est de préférence ajustée, pour des raisons de stabilité, à une valeur de pH acide et contient l'agent d'oxydation. L'agent d'oxydation est le peroxyde d'hydrogène qui est utilisé principalement sous la forme de sa solution aqueuse.

25

Les composants (K1) et (K2) peuvent mélangés ensemble dans des rapports en poids (K1)/(K2) différents, par exemple de 0,3 à 3,0, de préférence de 0,5 à 2,5, et de manière particulièrement préférée de 0,45 à 1,5.

30

Un procédé particulièrement préféré est donc caractérisé en ce que le premier composant (K1) et le second composant (K2) sont mélangés ensemble dans un rapport en poids (K1)/(K2) de 0,3 à 3,0, de préférence de 0,45 à 2,5, et de manière particulièrement préférée de 0,5 à 1,5.

5

En outre, l'unité d'emballage à plusieurs composants de l'invention contient également un ou plusieurs autres composants confectionnés séparément. Ce ou ces autres composants confectionnés séparément peuvent être par exemple un agent de prétraitement et/ou un agent de post-traitement.

10

Pour un gonflement suffisant des fibres de kératine, l'agent de coloration par oxydation prêt à l'emploi est de préférence ajusté à une valeur de pH alcaline. De même, les processus de coloration des fibres de kératine fonctionnent habituellement à partir du milieu alcalin. Pour protéger autant que possible les fibres de kératine et la peau, l'ajustement à une valeur de pH trop élevée n'est pas souhaitable. Par conséquent, il est préféré que la valeur de pH de l'agent prêt à l'emploi soit à une valeur de 8,0 à 10,5, plus préférablement de 8,7 à 10,3, encore plus préférablement de 9,0 à 10,2 et de manière particulièrement préférée de 9,2 à 10,1. Les valeurs de pH indiquées sont des valeurs qui ont été mesurées à une température de 22°C avec une électrode en verre.

20

Les agents d'alcalinisation nécessaire pour ajuster la valeur de pH alcaline sont habituellement confectionnés conjointement avec les précurseurs de colorants d'oxydation dans le composant K1. Les agents d'alcalinisation utilisables selon l'invention peuvent être choisis dans le groupe qui est formé de l'ammoniac, des alcanolamines, des acides aminés basiques, et des agents d'alcalinisation minéraux tels que les hydroxydes de métaux alcalins (alcalino-terreux), les métasilicates de métaux alcalins (alcalino-terreux), les phosphates de métaux alcalins (alcalino-terreux) et les hydrogénophosphates de métaux alcalins (alcalino-terreux). Les agents d'alcalinisation minéraux préférés sont l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le silicate de sodium et le métasilicate de sodium. Les agents d'alcalinisation organiques utilisables selon

25

30

l'invention sont de préférence choisis parmi la monoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl propanol et la triéthanolamine. Les acides aminés basiques utilisables comme agents d'alcalinisation de l'invention sont de préférence choisis dans le groupe qui est formé de l'arginine, de la lysine, de l'ornithine et de l'histidine, le plus préférentiellement l'arginine. Cependant, on a constaté dans le cadres des recherches menant à la présente invention que les agents préférés selon l'invention sont caractérisés en outre en ce qu'ils contiennent en plus un agent d'alcalinisation organique. Un mode de réalisation du premier objet de l'invention est caractérisé en ce que l'agent contient en plus au moins un agent d'alcalinisation qui est choisi dans le groupe qui est formé de l'ammoniac, des alcanolamines et des acides aminés basiques, en particulier de l'ammoniac, de la monoéthanolamine et de l'arginine ou de ses sels acceptables. De préférence, le ou les agents d'alcalinisation sont confectionnés conjointement avec les précurseurs de colorants d'oxydation dans la préparation de colorant (K1).

Le second composant (K2) est une préparation d'agent d'oxydation qui contient du peroxyde d'hydrogène. Dans un mode de réalisation préféré, le peroxyde d'hydrogène lui-même est utilisé comme solution aqueuse dans la préparation d'agent d'oxydation (K2). La concentration d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dans la préparation de colorant (K2) est déterminée d'une part les recommandations légales et d'autre part par l'effet désiré ; de préférence on utilise 6 à 12% en poids de solutions dans l'eau. Les préparations (K2) préférées de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles contiennent de 5 à 20%, de préférence de 1 à 12,5% en poids de façon particulièrement préférée de 2,5 à 10% en poids et en particulier de 3 à 6% en poids de peroxyde d'hydrogène, à chaque fois par rapport au poids total de la préparation d'agent d'oxydation (K2).

En ce qui concerne d'autres modes de réalisation préférés de l'unité d'emballage à plusieurs composants (kit-of-parts) de l'invention, ce qui d'être dit pour les agents de l'invention s'appliquent mutatis mutandis.

Exemples

1.1 Production des agents de coloration

On a préparé les crèmes de couleur suivantes (sauf indication contraire, toutes les données sont en pourcentage en poids) :

Crèmes de couleur	F(V1)	F (E1)	F (V2)	F (E2)	F (V3)	F (E3)
Alcool cétylique (alcool gras en C16)	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Alcool stéarylique (alcool gras en C18)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Paraffine liquide	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Glycérol	---	0,6	---	0,6	---	0,6
Cétéareth-30, alcools gras en C16 à C18 éthoxylés (30 OE)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Cetareth-100, alcools gras en C16 à C18 éthoxylés (100 OE)	---	0,6	---	0,6	---	0,6
Laureth-6-carboxylate de sodium	2,1	---	2,1	---	2,1	---
Myrethsulfate de sodium Éthersulfat de myristyle sodique (3 OE)	1,96	---	1,96	---	1,96	---
Sulfate de 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine	0,45	0,45	0,43	0,43	0,38	0,38
Sulfate de p-toluène diamine,	0,132	0,132	0,132	0,132	0,132	0,132
Résorcinol	---	---	0022	0022	---	---
2-amino-3-hydroxypyridine	---	---	---	---	0,066	0,066
1,2-propanediol	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Ammoniac (solution aqueuse à 25%)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Sulfite de sodium	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Vitamine C (acide ascorbique)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sulfate d'ammonium	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Eau	qsp pour 100	qsp pour 100	qsp pour 100	qsp pour 100	qsp pour 100	qsp pour 100

La crème de coloration F(V) a été mélangée à chaque fois à la préparation d'agent d'oxydation Ox(V) dans le rapport en poids de 1:1 (comparatif).

5 La crème de coloration F(E) a été mélangée à chaque fois à la préparation d'agent d'oxydation Ox(E) dans le rapport en poids de 1:1 (Invention).

Crèmes de couleur	Ox (V)	Ox (E)
Acide dipicolinique	0,1	0,1
Hydroxyde de sodium (solution aqueuse à 50%)	0,76	0,76
Pyrophosphate disodique	0,03	0,03
Acide étidronique (acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique, solution aqueuse à 60%)	1,5	1,5
Laureth sulfate de sodium (lauryl éther sulfate de sodium (2 OE)	0,65	—
Copolymère Acrylates (27,5 à 28,5%)	4,3	-
1,2-propanediol	-	0,5
Paraffine liquide	—	2,0
Alcool cétearylique (alcools gras en C16/C18)	—	3,6
Ceteareth-20	—	1,2
Peroxyde d'hydrogène (solution aqueuse à 50%)	12,0	12,0
Eau	qsp 100	qsp 100

1.2 Application

10 Les agents de coloration par oxydation prêts l'emploi préparés ci-dessus (F(V)+Ox(V), F(E)+Ox(E)) ont été chacun appliqués sur les mèches de poils (poils du ventre de buffle) et laissés à agir pendant une période de 30 minutes à la température ambiante. Les mèches ont été rincées pendant une minute avec de l'eau tiède du robinet et séchées dans un flux d'air froid. Ensuite, chaque mèche de poil a été mesurée par colorimétrie. 5 mesures ont été obtenues par
 15 recette, et la valeur moyenne a été obtenue à chaque fois à partir de ces valeurs mesurée.

1.3 Détermination du degré chromatique

Dans la colorimétrie (c'est-à-dire dans l'espace des couleurs Lab), la L-valeur décrit la clarté d'une couleur avec des valeurs de 0 à 100.

- 5 Dans l'espace des couleurs Lab, l'axe L est au point zéro perpendiculaire au plan formé par l'axe a et l'axe b. L'axe L peut être considéré comme l'axe des gris neutre car il peut contenir entre les points d'extrémité noir (L = 0) et blanc (L = 100) (avec a = 0 et b = 0) toutes les couleurs achromatiques (tons gris).
- 10 La saturation d'une couleur peut être décrite quantitativement par détermination de la valeur chromatique. La valeur chromatique (C) des mèches de cheveux colorées est obtenue par la formule suivante:

$$C = \sqrt{a^2 + b^2}$$

- 15 La valeur chromatique est donc directement proportionnelle à la saturation d'une couleur. Plus la valeur chromatique est élevée, plus la saturation de la couleur est élevée.

Lors de la mesure colorimétrique des mèches de cheveux colorées, les valeurs suivantes ont été obtenues :

Mélange d'applications	L	a	b	C
F(V1) + Ox(V) (comparatif)	42,96	20,24	23,36	30,90
F(E1) + Ox(E) (invention)	43,34	27,13	35,39	44,59

20

Mélange d'application	L	a	b	C
F(V2) + Ox(V) (comparatif)	37,61	26,69	24,85	36,46
F(E2) + Ox(E) (invention)	40,92	27,42	32,25	42,33

Mélange d'application	L	a	b	C
F(V3) + Ox(V) (comparatif)	30,92	20,79	16,92	26,81
F(E3) + Ox(E) (invention)	33,86	26,78	25,74	37,14

Revendications

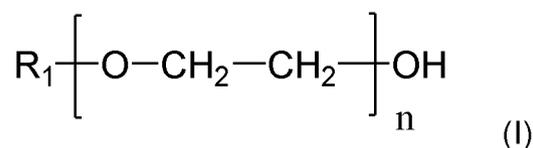
1. Agent de coloration par oxydation de fibres de kératine, en particulier de cheveux humains, qui contient dans un support cosmétique,

5 (A) du 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et/ou un de ses sels physiologiquement acceptables et

(B) du 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et

(C) peroxyde d'hydrogène, et

10 (D) un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques, comprenant comme tensioactif non-ionique (D1) un ou plusieurs alcools gras éthoxylés de la formule (I),



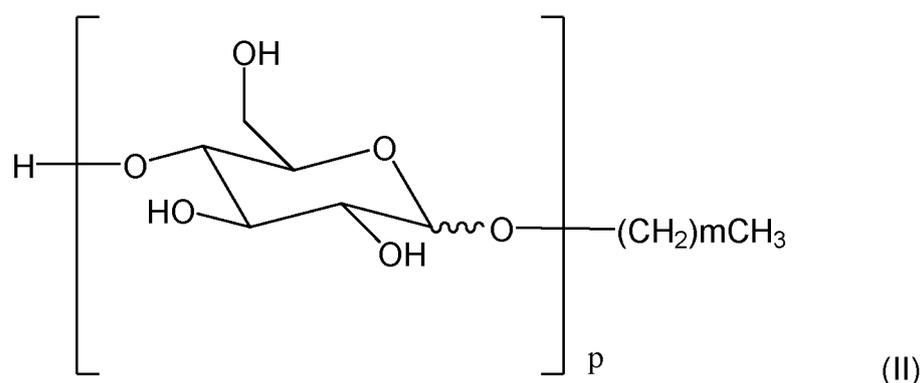
dans laquelle

15 - R₁ est un groupe alkyle en C₈ à C₃₀, C saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, et

- n est un nombre entier de 10 à 120,

et/ou

comme tensioactif non-ionique (D2) un ou plusieurs mono- ou polyglycoside d'alkyle de la formule (II),



20

dans laquelle

- m est un nombre entier de 7 à 21, et

- p est un nombre entier de 1 à 4,

la teneur totale en tous les tensioactifs anioniques (E) présents dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent, étant inférieure à 0,6% en poids.

- 5
2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, par rapport à son poids total, (A) de 0,025 à 2,5% en poids, de préférence de 0,05 à 1,0 %, plus préférablement de 0,1 à 0,7% en poids et contient de manière tout particulièrement préférée de 0,1 à 0,5% en poids de sulfate de 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole.
- 10
3. Agent selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce qu'il contient, par rapport à son poids total, (B) de 0,025 à 1,5% en poids, de préférence de 0,05 à 1,0% en poids, plus préférablement de 0,1 à 0,5% en poids et de façon particulièrement préférée de 0,1 à 0,3% en poids de 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine.
- 15
4. Agent selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que
- R_1 est un groupe alkyle en C_{16} à C_{18} non ramifié et saturé, et
 - n est un nombre entier de 10 à 80, plus préférablement un nombre entier de 10 à 50 et de façon particulièrement préférée un nombre entier de 10 à 30.
- 20
5. Agent selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que
- m est un nombre entier de 9 à 19, plus préférablement de 9 à 17 et de façon tout particulièrement préférée de 11 à 15 et
 - p est un nombre entier de 1 à 3 et de manière particulièrement préférée de 1 à 2.
- 25
6. Agent selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la teneur totale en tous les tensioactifs non-ioniques (D), contenus dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent, soit de 0,3 à 5,0% en poids,
- 30

de préférence de 0,4 à 4,0% en poids, plus préférablement de 1,0 à 3,5% en poids et de manière tout particulièrement préférée de 1,2 à 2,5% en poids.

- 5 7. Agent selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur totale de tous les tensioactifs anioniques (E) présents dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent, est inférieure à 0,5% en poids, de préférence inférieure à 0,4% en poids, plus préférablement inférieure à 0,3% en poids et de manière tout particulièrement préférée
- 10 inférieure à 0,1.
8. Agent selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la teneur totale en tous les tensioactifs anioniques, présents dans l'agent, du groupe des
- 15 (E1) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'acides gras et/ou (E2) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'alkylsulfates et/ou (E3) sels de sodium, de potassium et d'ammonium de sulfates d'alkyléther et/ou
- 20 (E4) sels de sodium, de potassium et d'ammonium d'acides éthercarboxyliques,
- par rapport au poids total de l'agent, est inférieure à 0,3% en poids, de préférence inférieure à 0,2% en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 0,1% en poids.
- 25 9. Agent selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la teneur totale en tous les tensioactifs zwitterioniques (F), contenus dans l'agent, par rapport au poids total de l'agent, est inférieure à 0,5% en poids, de préférence inférieure à 0,4% en poids, plus préférablement inférieure à 0,3% en poids et de manière tout particulièrement préférée
- 30 inférieure à 0,1% en poids.

10. Agent selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un ou plusieurs composés du groupe constitué de la p-phénylènediamine, de la toluène-2,5-diamine, du 2-(2,5-diaminophényl)éthanol et/ou de leurs sels physiologiquement acceptables.

5

11. Agent selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il contient, par rapport au poids total de l'agent, un ou plusieurs alcools gras en C₁₂ à C₃₀ à une teneur totale de 1,0 à 10,0% en poids, de préférence de 1,5 à 7,5% en poids, plus préférablement de 2,0 à 7,0% en poids et de manière tout particulièrement préférée de 2,5 à 6,5% en poids.

10

12. Agent selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il contient, par rapport au poids total de l'agent, un ou plusieurs constituants gras du groupe des triglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀, diglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ et/ou monoglycérides d'acides gras en C₁₂ à C₃₀ dans une teneur totale de 0,05 à 2,0% en poids, de préférence de 0,1 à 1,5% en poids, plus préférablement de 0,1 à 1,0% en poids et de manière particulièrement préférée de 0,2 à 0,9% en poids.

15

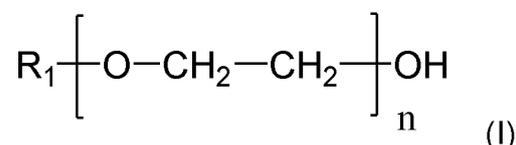
20

13. Agent selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il contient, par rapport au poids total de l'agent, un ou plusieurs constituants gras choisis dans le groupe des hydrocarbures une teneur totale de 0,5 à 5,0% en poids, de préférence de 0,7 à 4,5% en poids, plus préférablement de 1,0 à 4,0% en poids, et de façon tout particulièrement préférée de 1,5 à 3,5% en poids.

25

14. Unité d'emballage à plusieurs composants (kit de parties) destinée à la coloration par oxydation de fibres de kératine, contenant au moins deux composants (K1) et (K2) confectionnés séparément, dans lequel

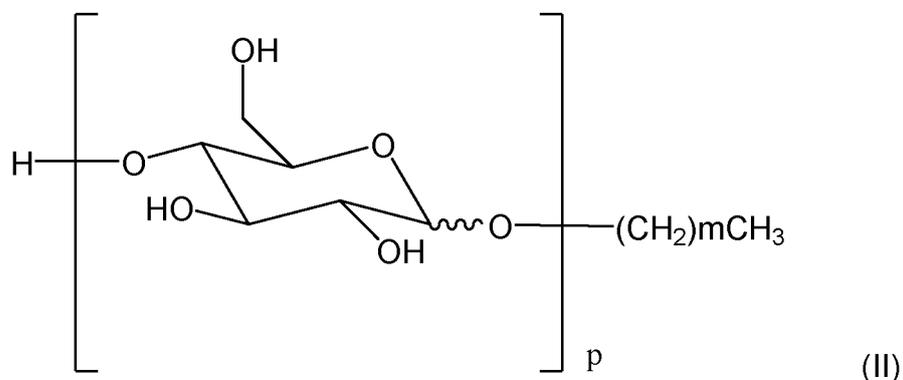
- 5
- le premier composant (K1) contient dans un support cosmétique
 - (A) du 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diaminopyrazole et/ou un de ses sels physiologiquement acceptables et
 - (B) du 2,6-dihydroxy-3,4-diméthylpyridine et
 - (D') un ou plusieurs tensio-actifs non-ioniques,
 - le second composant (K2) contient dans un support cosmétique
 - 10 (C) le peroxyde d'hydrogène, et
 - (D'') un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques, et
 - la teneur totale de tous les tensioactifs anioniques (E), contenus dans le composant (K1), par rapport au poids total du composant (K1), est inférieure à 0,6% en poids et
 - 15 - la teneur totale de tous les tensioactifs anioniques (E), contenus dans le composant (K2), par rapport au poids total du composant (K2), est inférieure à 0,6% en poids, et
 - le ou les tensioactifs non-ioniques (D') dans le composant (K1) et le ou les tensioactifs non-ioniques (D'') dans le composant (K2)
 - 20 peuvent être identiques ou différents, les tensioactifs (D') et/ou (D'') comprenant
- comme tensioactif non-ionique (D1) un ou plusieurs alcools gras éthoxylés de la formule (I),



25 dans laquelle

- R_1 est un groupe alkyle en C_8 à C_{30} , C saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, et
 - n est un nombre entier de 10 à 120,
- et/ou

comme tensioactif non-ionique (D2) un ou plusieurs mono- ou polyglycoside d'alkyle de la formule (II),



dans laquelle

- 5
- m est un nombre entier de 7 à 21, et
 - p est un nombre entier de 1 à 4.

15. Unité d'emballage à plusieurs composants (kit-of-parts) selon la revendication 14, caractérisé en ce que

- 10
- la teneur totale en tous les tensioactifs anioniques (E), contenus dans le composant (K1), par rapport au poids total du composant (K1), est inférieure à 0,1% en poids et
 - la teneur totale en tous les tensioactifs anioniques (E), contenus dans le composant (K2), par rapport au poids total du composant
- 15
- (K2), est inférieure à 0,1% en poids.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.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'ETABLISSEMENT DU PRESENT 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 CITES DANS LE PRESENT 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**

EP1488783 A1 (OREAL [FR]) 22 décembre 2004 (2004/12/22)

FR2803196 A1 (OREAL [FR]) 06 juillet 2001 (2001/07/06)

WO2004058690 A1 (HENKEL KGAA [DE]; KNUEBEL GEORG [DE]; GIESA HELMUT [DE];
HOEFFKES HORST [DE]; NEMITZ RALPH [DE]) 15 juillet 2004 (2004/07/15)

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

EP2196184 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 16 juin 2010 (2010/06/16)

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

NEANT