

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 923 708**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **07 59145**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 6/097 (2006.01), A 61 Q 5/10**

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.11.07.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.05.09 Bulletin 09/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : *DESENNE PATRICIA et NICOU VALÉRIE.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : *L'OREAL.*

⑤④ **COMPOSITION DE COLORATION D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYSACCHARIDE CATIONIQUE, PROCEDE DE COLORATION LA METTANT EN OEUVRE ET DISPOSITIF.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs colorants d'oxydation et un ou plusieurs polysaccharides cationiques issus de polygalactomannane, plus particulièrement choisis parmi ceux obtenus à partir de graines de fenugrec.

Elle concerne également un procédé de coloration de fibres kératiniques humaines, mettant en oeuvre une telle composition, en présence d'une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

Elle concerne enfin un dispositif à plusieurs compartiments dont l'un au moins comprend la composition précitée et au moins un autre comprenant une composition oxydante.

FR 2 923 708 - A1



**COMPOSITION DE COLORATION D'OXYDATION DES FIBRES  
KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYSACCHARIDE CATIONIQUE,  
PROCEDE DE COLORATION LA METTANT EN ŒUVRE ET DISPOSITIF**

5

La présente invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant d'oxydation et au moins un polysaccharide cationique particulier.

10

Elle concerne également un procédé de coloration de fibres kératiniques humaines, mettant en œuvre une telle composition, en présence d'une composition comprenant au moins un agent oxydant.

15

Elle concerne enfin un dispositif à plusieurs compartiments dont l'un au moins comprend la composition précitée et au moins un autre comprenant une composition oxydante.

20

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

25

Habituellement, des bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para-phénylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols ainsi que des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, permettent d'accéder à des espèces colorées, par un processus de condensation oxydative.

30

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

35

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Le procédé de coloration consiste à mettre en contact le ou les précurseurs de colorants d'oxydation avec un agent oxydant, qui est de préférence le peroxyde d'hydrogène, dans des conditions alcalines. Cette mise en contact peut être réalisée de plusieurs façons. La première consiste à mélanger extemporanément avant l'emploi la composition de coloration (c'est-à-dire la composition exempte d'agent oxydant) avec une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant. La deuxième consiste à appliquer successivement, dans un sens ou dans l'autre, la composition de coloration et la composition oxydante, sans rinçage intermédiaire.

40

On rencontre avec les compositions comprenant des colorants d'oxydation plusieurs difficultés, en particulier sur le plan de la viscosité.

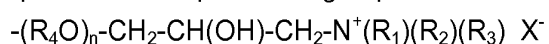
Ainsi, la viscosité de la composition de coloration (c'est-à-dire la composition ne comprenant pas d'agent oxydant) doit être suffisante pour pouvoir être appliquée sur les fibres, seule, avant ou après la composition oxydante, l'être facilement et ne pas occasionner de coulures hors des zones à colorer pendant le temps nécessaire au développement de la couleur.

La viscosité de la composition de coloration doit aussi être telle qu'elle permette un mélange facile avec une composition oxydante, mais également conférer à la composition prête à l'emploi ainsi obtenue par mélange, une viscosité appropriée pour qu'elle ne coule pas non plus hors des zones à colorer pendant le temps nécessaire au développement de la coloration.

Obtenir une composition de coloration satisfaisant ces critères est loin d'être facile, en particulier si l'on ne veut pas nuire à l'efficacité de la coloration et obtenir des couleurs homogènes, puissantes, chromatiques, et tenaces par exemple.

L'un des objectifs de la présente invention est donc de proposer des compositions de coloration d'oxydation présentant une viscosité appropriée conservant une bonne efficacité de coloration.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet une composition, comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs colorants d'oxydation et un ou plusieurs polysaccharides cationiques obtenus à partir d'un polygalactomannane comprenant du mannose dans la chaîne principale et du galactose dans les chaînes latérales, le rapport molaire mannose/galactose étant inférieur à 1,5 et comprenant un ou plusieurs groupements ammonium quaternaire de formule (I)



dans laquelle :

$R_1$  et  $R_2$  identiques ou non, représentent un groupement alkyle en  $C_1-C_3$ ,

$R_3$  représente un groupement alkyle en  $C_1-C_{24}$ ,

$X^-$  représente un anion

$n$  est un nombre entier valant 0 ou 1 à 30,

$R_4$  représente un groupement alkylène en  $C_1-C_4$ .

Elle a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques humaines, dans lequel on met en oeuvre cette composition de coloration, en présence d'une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

Elle a enfin pour objet un dispositif à plusieurs compartiments comprenant dans au moins l'un d'eux une composition de coloration telle que définie précédemment, et dans au moins un autre, une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

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

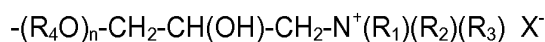
5 Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

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

10 On appelle composition de coloration une composition comprenant au moins un colorant d'oxydation qui est en outre exempt de l'agent oxydant tel qu'il sera défini plus loin.

15 Au sens de la présente invention, on appelle composition prête à l'emploi, une composition de coloration telle que mentionnée ci avant à laquelle on a mélangé extemporanément avant l'application, au moins une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants tels que définis plus loin.

20 Comme indiqué auparavant, la composition de coloration selon l'invention comprend un ou plusieurs polysaccharides cationiques obtenus à partir d'un polygalactomannane comprenant du mannose dans la chaîne principale et du galactose dans les chaînes latérales, le rapport molaire mannose/galactose étant inférieur à 1,5 et comprenant un ou plusieurs groupements comprenant un ammonium quaternaire de formule (I)



dans laquelle :

25  $R_1$  et  $R_2$  identiques ou non, représentent un groupement alkyle en  $C_1-C_3$ ,

$R_3$  représente un groupement alkyle en  $C_1-C_{24}$ ,

$X^-$  représente un anion

$n$  est un nombre entier valant 0 ou 1 à 30,

$R_4$  représente un groupement alkylène en  $C_1-C_4$ .

30

Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention,  $R_1$  et  $R_2$  identiques ou non, représentent un groupement méthyle, éthyle ou propyle et encore plus préférentiellement un groupement méthyle.

35 De préférence,  $R_3$  représente un groupement alkyle en,  $C_1-C_4$  et en particulier un groupement méthyle.

Enfin,  $R_4$  représente de préférence un groupement éthylène ou méthylène et encore plus préférentiellement un groupement méthylène.

40

De préférence le groupement de formule (I) est porté par les unités galactose.

Plus particulièrement, le rapport molaire mannose/galactose est compris entre 0,5 et 1,5 exclu, et de manière encore plus avantageuse, il est compris entre 0,5 et 1,4, bornes comprises.

5 De préférence n vaut 1.

Les polygalactomannanes à partir desquels sont obtenus les polysaccharides cationiques peuvent provenir de plusieurs sources végétales. Ainsi, de préférence avec un rapport mannose/galactose de l'ordre 1/1, le polygalactomannane provient de la  
10 gomme de fenugrec issue de la graine de fenugrec (*Trigonella Fœnum-Graecum*).

Les polysaccharides mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peuvent être obtenus selon des méthodes classiques connues de l'homme du métier. En particulier, on peut effectuer une modification du polygalactomannane par réaction de  
15 certains des groupements hydroxyle avec un oxyde d'alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Le produit ainsi obtenu est mis à réagir avec des sels de glycidyl-trialkylammonium ou de 3-halogéno-2-hydroxypropyltrialkyl ammonium.

La réaction avec le sel d'ammonium quaternaire est avantageusement mise en œuvre dans un solvant approprié, tel qu'un solvant anhydre alcoolique, en présence d'un  
20 agent alcalin.

On peut ajouter dans le milieu réactionnel un sel comme le chlorure de sodium pour éviter ou limiter l'agrégation du polysaccharide et/ou augmenter le rendement de la réaction.

25 Il est à noter que le polygalactomannane, avant d'être transformé peut être purifié.

A titre d'exemple de procédé de purification, on peut par exemple dissoudre le polygalactomannane brut dans de l'eau, séparer le polygalactomannane dissous des  
particules en suspension, précipiter le filtrat dans un solvant organique approprié et sécher le solide ainsi obtenu.

30 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polysaccharide mis en œuvre présente de plus une densité de charge comprise entre 0,1 et 3 meq/g. De préférence, la densité de charge cationique est comprise entre 0,5 et 2,5 meq/g. Il est à noter que la densité de charge cationique est en général mesurée selon la méthode de  
35 Kjeldahl. Elle peut aussi se calculer à partir de la structure du polymère.

De tels polymères sont notamment décrits dans la demande internationale WO 2005/073255 auquel on pourra par conséquent se reporter pour plus de précisions sur les définitions et caractéristiques de tels polymères.

40

Parmi les polymères utilisables, on peut citer entre autres les produits commercialisés sous la dénomination Catinal CF-100 par la société Toho Chemical Industry.

5 Habituellement, la teneur en polysaccharides cationiques selon l'invention représente de 0,01 à 10 % en poids, plus particulièrement de 0,1 à 5% en poids, et de préférence de 0,2 à 2% en poids, par rapport au poids de la composition de coloration.

10 La composition comprend également un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation, plus particulièrement une ou plusieurs bases d'oxydation éventuellement combinée(s) à un ou plusieurs coupleurs.

15 A titre d'exemple, les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

20 Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- $\beta$  hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

35 Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylène-diamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

40

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

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

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

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

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

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

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-

diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2  
 5 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le  
 10 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino  
 15 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. On peut aussi utiliser le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)pyrazole.

A titre de dérivés pyrazoliques on peut aussi citer les diamino N,N-  
 20 dihydropyrazolones et notamment celles décrites dans la demande FR2886136 telles que les composés suivants et leurs sels d'addition : 2,3-Diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-Amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-Amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-Amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 4,5-  
 25 diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, 4-Amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-  
 30 1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4-Amino-5-(3-diméthylamino-pyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

A titre de bases hétérocycliques on utilisera préférentiellement le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2,A]pyrazol-1-one et leurs sels d'addition.  
 35

La composition peut éventuellement comprendre un ou plusieurs coupleurs choisis avantageusement parmi ceux conventionnellement utilisés pour la coloration des fibres kératiniques.

Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

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

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs  
utilisables sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les  
20 chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les  
lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

La ou les bases d'oxydation représentent chacune avantageusement de 0,0001 à  
10 % en poids par rapport au poids de la composition, et de préférence de 0,005 à 5 % en  
25 poids par rapport au poids de la composition de coloration.

Les coupleurs, s'ils sont présents, représentent chacun avantageusement de  
0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids de la composition de coloration, et de  
préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids de la composition de coloration.

30 La composition peut éventuellement comprendre un ou plusieurs colorants directs  
pouvant notamment être choisis parmi les espèces cationiques, neutres ou anioniques.

A titre d'exemple de colorants directs convenables, on peut citer les colorants  
directs azoïques ; méthiniques ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-  
(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs  
35 naturels, seuls ou en mélanges.

Plus particulièrement, les colorants azoïques comprennent une fonction -N=N- dont  
les deux atomes d'azote ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il n'est  
toutefois pas exclu que l'un des deux atomes d'azote de l'enchaînement -N=N- soit  
40 engagé dans un cycle.

Les colorants de la famille des méthines sont plus particulièrement des composés comprenant au moins un enchaînement choisi parmi  $>C=C<$  et  $-N=C<$  dont les deux atomes ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il est toutefois précisé que l'un des atomes d'azote ou de carbone des enchaînements peut être engagé dans un cycle. Plus particulièrement, les colorants de cette famille sont issus de composés de type

5 méthine, azométhine, mono- et di- arylméthane, indoamines (ou diphenylamines), indophénols, indoanilines, carbocyanines, azacarbocyanines et leurs isomères, diazcarbocyanines et leurs isomères, tétraazcarbocyanines, hémicyanines

Concernant les colorants de la famille des carbonyles, on peut citer par exemple les

10 colorants choisis parmi les acridone, benzoquinone, anthraquinone, naphthoquinone, benzanthrone, anthranthrone, pyranthrone, pyrazolanthrone, pyrimidinoanthrone, flavanthrone, idanthrone, flavone, (iso)violanthrone, isoindolinone, benzimidazolone, isoquinolinone, anthrapyridone, pyrazoloquinazolone, périnone, quinacridone, quinophthalone, indigoïde, thioindigo, naphthalimide, anthrapyrimidine,

15 dicétopyrrolopyrrole, coumarine.

Concernant les colorants de la famille des azines cycliques, on peut citer notamment les azine, xanthène, thioxanthène, fluorindine, acridine, (di)oxazine, (di)thiazine, pyronine.

Les colorants nitrés (hétéro)aromatiques sont plus particulièrement des colorants

20 directs nitrés benzéniques ou nitrés pyridiniques.

Concernant les colorants de type porphyrines ou phtalocyanines, on peut mettre en œuvre des composés cationiques ou non, comprenant éventuellement un ou plusieurs métaux ou ions métalliques, comme par exemple des métaux alcalins et alcalino-terreux, le zinc et le silicium.

A titre d'exemple de colorants directs particulièrement convenables, on peut citer les

25 colorants nitrés de la série benzénique ; les colorants directs azoïques ; azométhiniques ; méthiniques ; les azacarbocyanines comme les tétraazcarbocyanines (tétraazapentaméthines) ; les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques ; les colorants directs

30 aziniques ; xanthéniques ; triarylméthaniques ; indoaminiques ; indigoïdes ; phtalocyanines, porphyrines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

Ces colorants peuvent être des colorants monochromophoriques (c'est-à-dire ne comprenant qu'un seul colorant) ou polychromophoriques, de préférence di- ou tri-

35 chromophoriques ; les chromophores pouvant être identiques ou non, de la même famille chimique ou non. A noter que qu'un colorant polychromophorique comprend plusieurs radicaux issus chacun d'une molécule absorbant dans le domaine visible entre 400 et 800 nm. De plus cette absorbance du colorant ne nécessite ni oxydation préalable de celui-ci, ni association avec d'autre(s) espèce(s) chimique(s).

40 Dans le cas de colorants polychromophoriques, les chromophores sont reliés entre eux au moyen d'au moins un bras de liaison qui peut être cationique ou non.

De préférence, le bras de liaison est une chaîne alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire, ramifiée ou cyclique, éventuellement interrompue par au moins un hétéroatome (tel que l'azote, l'oxygène) et/ou par au moins un groupe en comprenant (CO, SO<sub>2</sub>), éventuellement interrompue par au moins un hétérocycle condensé ou non avec un noyau phényle et comprenant au moins un atome d'azote quaternisé engagé dans ledit cycle et éventuellement au moins un autre hétéroatome (tel que l'oxygène, l'azote ou le soufre), éventuellement interrompue par au moins un groupement phényle ou naphthyle substitué ou non, éventuellement au moins un groupement ammonium quaternaire substitué par deux groupements alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> éventuellement substitués ; le bras de liaison ne comprenant pas de groupement nitro, nitroso ou peroxy.

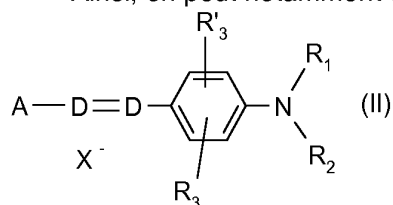
Si les hétérocycles ou noyaux aromatiques sont substitués, ils le sont par exemple par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> éventuellement substitués par un groupement hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acétylamino, amino substitué par un ou deux radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ; un atome d'halogène ; un groupement hydroxyle ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un radical hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical amino ; un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle.

Parmi les colorants directs benzéniques utilisables selon l'invention, on peut citer de manière non limitative les composés suivants :

- 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- 1-amino-2-nitro-4-β-hydroxyéthylaminobenzène
- 1-amino-2-nitro-4-bis(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1,4-bis(β-hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β-hydroxyéthylamino)-benzène
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1-amino-3-méthyl-4-β-hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4-β-hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- 1,2-diamino-4-nitrobenzène
- 1-amino-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1,2-bis-(β-hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
- 1-β-hydroxyéthoxy-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène

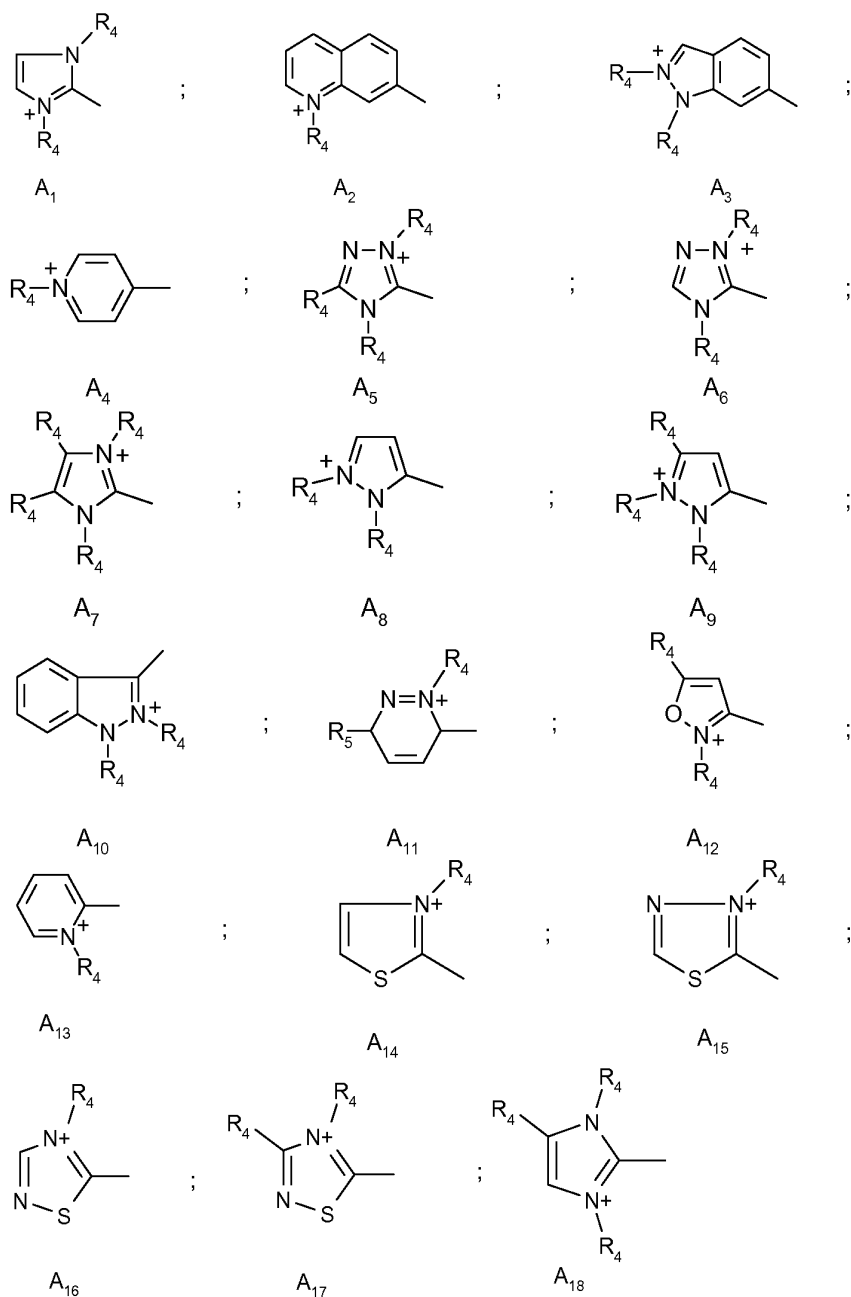
- 1-Méthoxy-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
  - 1-β-hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
  - 1-β,γ-dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
  - 1-β-hydroxyéthylamino-4-β,γ-dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène
  - 5 - 1-β,γ-dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
  - 1-β-hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
  - 1-β-hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
  - 1-β-aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
  - 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
  - 10 - 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
  - 1-Hydroxy-6-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
  - 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
  - 1-Hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.
- 15 Parmi les colorants directs azoïques, azométhines, méthines ou tétraazapentaméthines utilisables selon l'invention on peut citer les colorants cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP 714954 ; FR 2189006, FR 2285851, FR-2140205, EP 1378544, EP 1674073.

- 20 Ainsi, on peut notamment citer les colorants suivants de formules (I) à (V) :



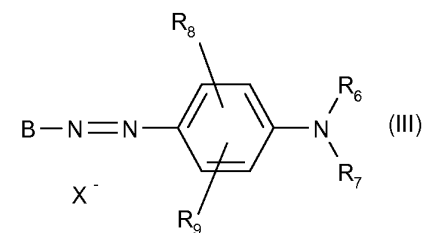
dans laquelle :

- D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,
- 25  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_4$  pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH<sub>2</sub> ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical 4'-aminophényle,
- 30  $R_3$  et  $R'_3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alkyl en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$  ou acétyloxy,
- $X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,
- A représente un groupement choisi par les structures A1 à A18 suivantes :



5

dans lesquelles  $R_4$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$  pouvant être substitué par un radical hydroxyle et  $R_5$  représente un radical alcoxy en  $C_1-C_4$  ;



10

dans laquelle :

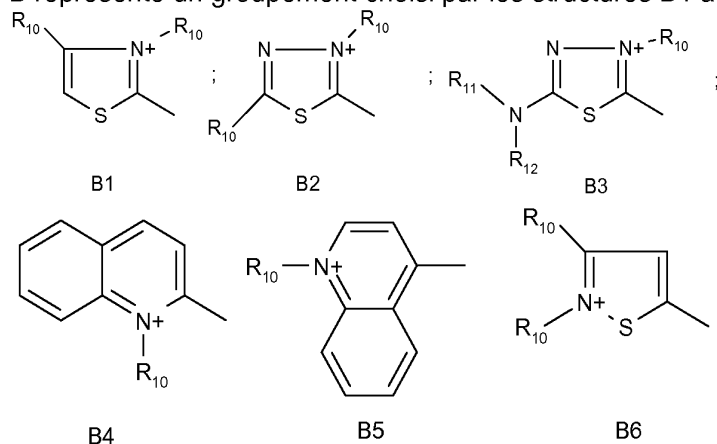
$R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec  $R_6$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

- 5  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical -CN,

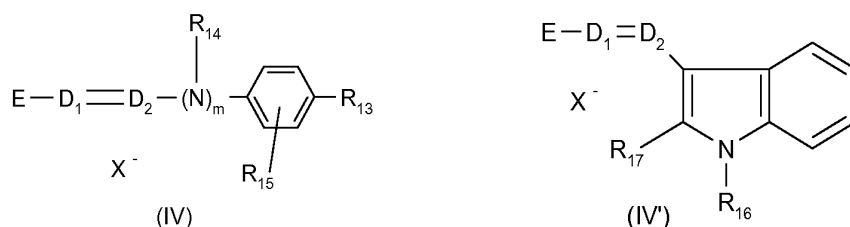
$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

- 10 B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



dans lesquelles  $R_{10}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

- 15



dans lesquelles :

$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor.,

- 20  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en  $C_1-C_4$ ,

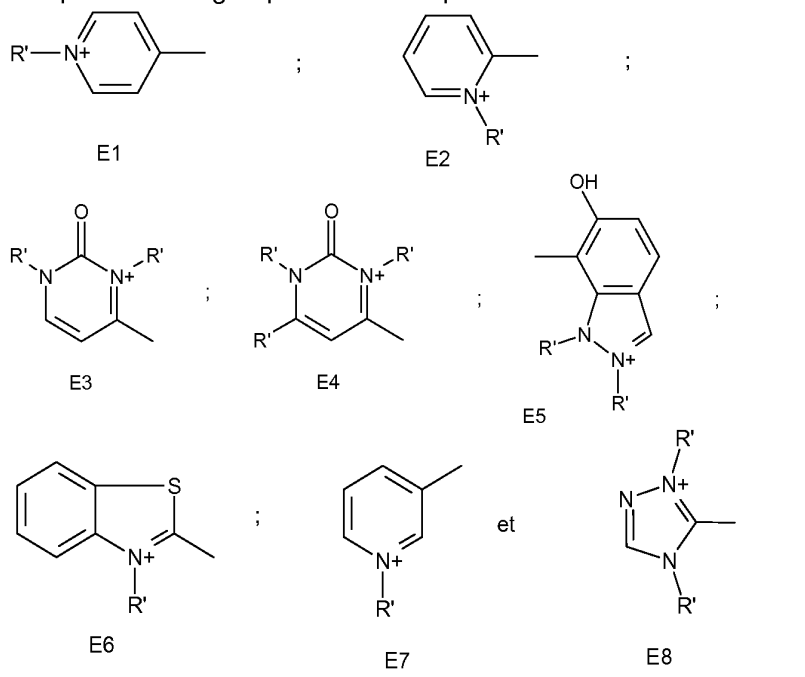
$R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

- 25  $R_{16}$  et  $R_{17}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

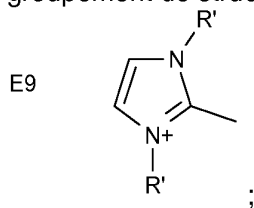
$D_1$  et  $D_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,  $m = 0$  ou  $1$ ,

étant entendu que lorsque  $R_{13}$  représente un groupement amino non substitué, alors  $D_1$  et  $D_2$  représentent simultanément un groupement  $-CH$  et  $m = 0$ ,  
 $X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

5 E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :

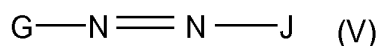


10 dans lesquelles  $R'$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;  
 lorsque  $m = 0$  et que  $D_1$  représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :



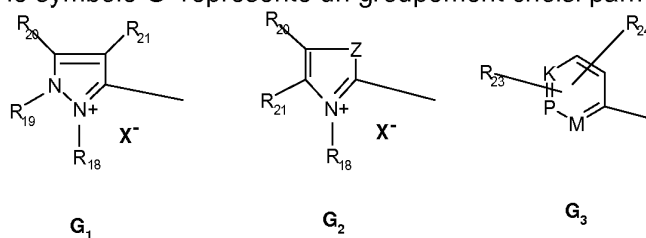
dans laquelle  $R'$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

15



dans laquelle :

le symbole G représente un groupement choisi parmi les structures  $G_1$  à  $G_3$  suivantes :



20 structures  $G_1$  à  $G_3$  dans lesquelles,

$R_{18}$  désigne un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical phényle pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor ;

$R_{19}$  désigne un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical phényle;

5  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical phényle, ou forment ensemble dans  $G_1$  un cycle benzénique substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , ou  $NO_2$ , ou forment ensemble dans  $G_2$  un cycle benzénique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , ou  $NO_2$ ;

10  $R_{20}$  peut désigner en outre un atome d'hydrogène;

$Z$  désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement  $-NR_{19}$ ;

$M$  représente un groupement  $-CH$ ,  $-CR$  ( $R$  désignant alkyle en  $C_1-C_4$ ), ou  $-NR_{22}(X^-)_r$ ;

$K$  représente un groupement  $-CH$ ,  $-CR$  ( $R$  désignant alkyle en  $C_1-C_4$ ),

15 ou  $-NR_{22}(X^-)_r$ ;

$P$  représente un groupement  $-CH$ ,  $-CR$  ( $R$  désignant alkyle en  $C_1-C_4$ ),

ou  $-NR_{22}(X^-)_r$ ;  $r$  désigne zéro ou 1;

$R_{22}$  représente un atome  $O^-$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;

20  $R_{23}$  et  $R_{24}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical  $-NO_2$ ;

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate;

sous réserve que,

25 si  $R_{22}$  désigne  $O^-$ , alors  $r$  désigne zéro;

si  $K$  ou  $P$  ou  $M$  désignent  $-N$ -alkyle  $C_1-C_4$   $X^-$ , alors  $R_{23}$  ou  $R_{24}$  est ou non différent d'un atome d'hydrogène;

si  $K$  désigne  $-NR_{22}(X^-)_r$ , alors  $M = P = -CH$ ,  $-CR$ ;

si  $M$  désigne  $-NR_{22}(X^-)_r$ , alors  $K = P = -CH$ ,  $-CR$ ;

30 si  $P$  désigne  $-NR_{22}(X^-)_r$ , alors  $K = M$  et désignent  $-CH$  ou  $-CR$ ;

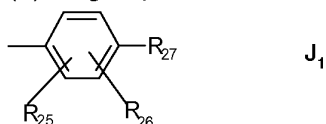
si  $Z$  désigne un atome de soufre avec  $R_{21}$  désignant alkyle en  $C_1-C_4$ , alors  $R_{20}$  est différent d'un atome d'hydrogène;

si  $Z$  désigne  $-NR_{22}$  avec  $R_{19}$  désignant alkyle en  $C_1-C_4$ , alors au moins l'un des radicaux  $R_{18}$ ,  $R_{20}$  ou  $R_{21}$  du groupement de structure  $G_2$  est différent d'un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;

35

le symbole  $J$  représente :

-(a) un groupement de structure  $J_1$  suivante :



structure  $J_1$  dans laquelle,

- 5  $R_{25}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical  $-OH$ ,  $-NO_2$ ,  $-NHR_{28}$ ,  $-NR_{29}R_{30}$ ,  $-NHCOalkyle$  en  $C_1-C_4$ , ou forme avec  $R_{26}$  un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

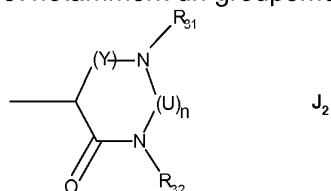
- 10  $R_{26}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , ou forme avec  $R_{27}$  ou  $R_{28}$  un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

$R_{27}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $-OH$ , un radical  $-NHR_{28}$ , un radical  $-NR_{29}R_{30}$ ;

$R_{28}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un radical phényle;

- 15  $R_{29}$  et  $R_{30}$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ ;

20 -(b) un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes et/ou des groupements carbonylés et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1-C_4$ , amino ou phényle, et notamment un groupement de structure  $J_2$  suivante :



structure  $J_2$  dans laquelle,

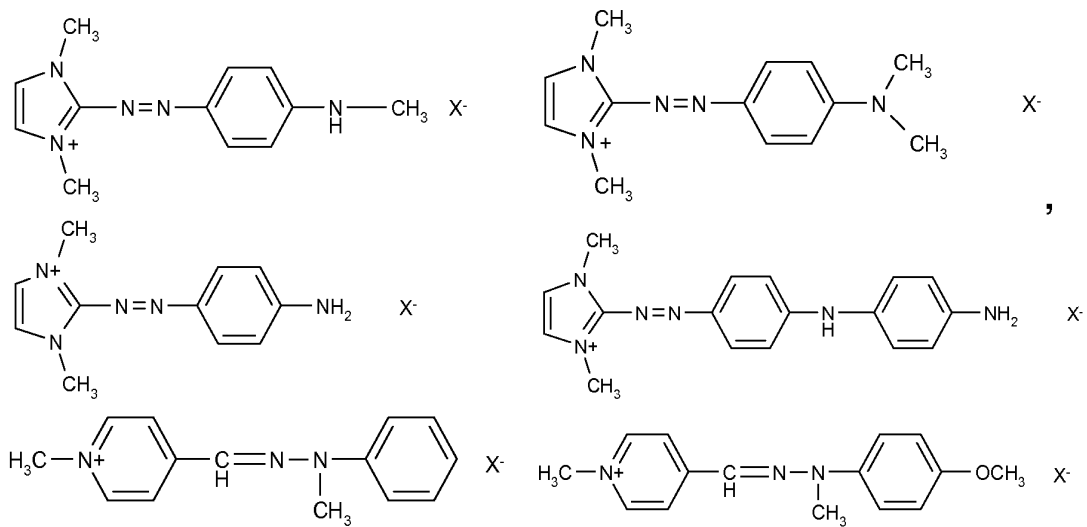
- 25  $R_{31}$  et  $R_{32}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical phényle;

$Y$  désigne le radical  $-CO-$  ou le radical  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -C= \end{array}$  ;

$n = 0$  ou  $1$ , avec, lorsque  $n$  désigne  $1$ ,  $U$  désigne le radical  $-CO-$ .

- 30 Dans les structures (II) à (V) définies ci-dessus le groupement alkyle ou alcoxy en  $C_1-C_4$  désigne de préférence méthyle, éthyle, butyle, méthoxy, éthoxy.

Parmi les composés de formules (II) à (V), on préfère mettre en œuvre des colorants directs correspondants aux formules (II) et (IV), et en particulier les colorants directs suivants :



5 On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3e édition :

- Disperse Red 17
- Basic Red 22
- Basic Red 76

10

- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- Basic Brown 17
- Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β-hydroxyéthyl)

15

aminobenzène.

Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants :

- Disperse Red 15
- Solvent Violet 13
- Disperse Violet 1

20

- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1
- Disperse Violet 8
- Disperse Blue 3
- Disperse Red 11

25

- Disperse Blue 7
- Basic Blue 22
- Disperse Violet 15
- Basic Blue 99

ainsi que les composés suivants :

30

- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
- 1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
- 1-Aminopropylaminoanthraquinone

- 5-β-hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone
- 2-Aminoéthylaminoanthraquinone
- 1,4-Bis-(β,γ-dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

Parmi les colorants aziniques, on peut citer les composés suivants :

- 5
- Basic Blue 17
  - Basic Red 2.

Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

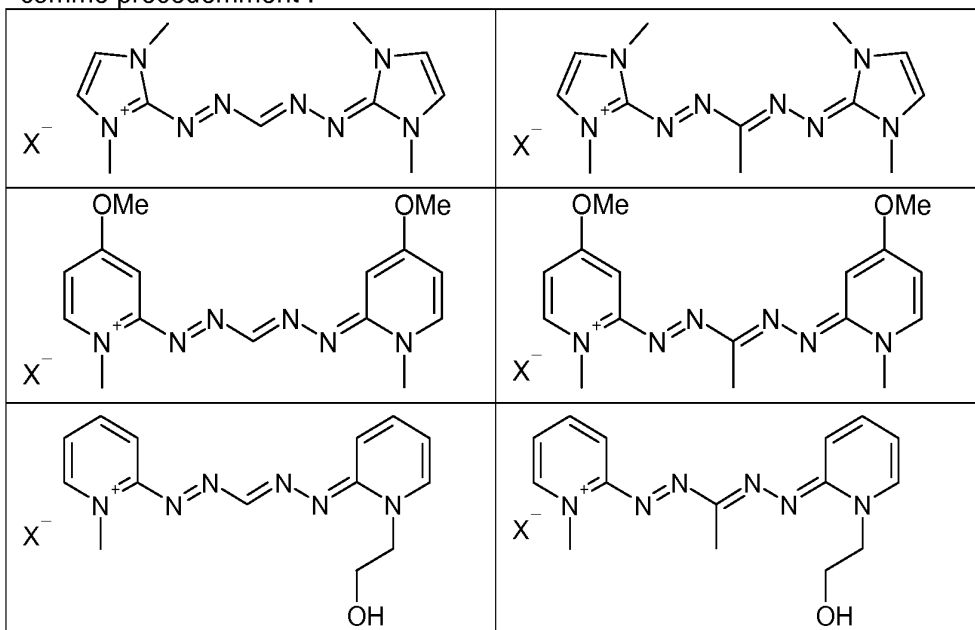
- 10
- Basic Green 1
  - Basic Violet 3
  - Basic Violet 14
  - Basic Blue 7
  - Basic Blue 26

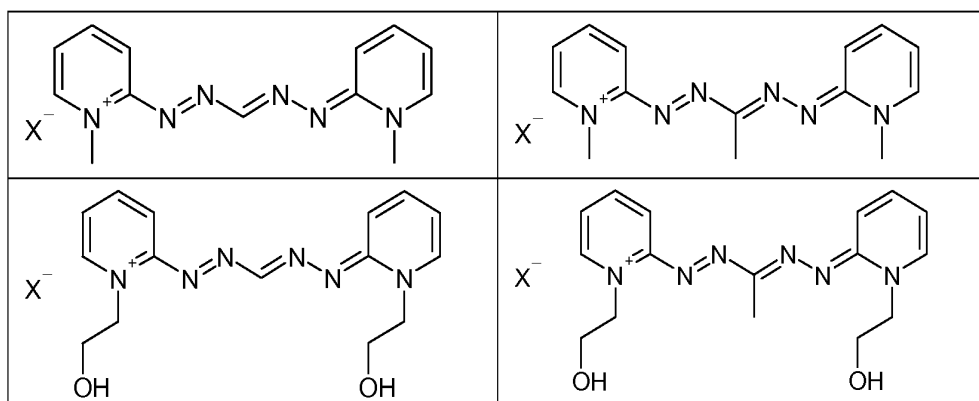
15

Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

- 2-β-hydroxyéthylamino-5-[bis-(β-4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone
- 2-β-hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone
- 3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine
- 3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine
- 20 - 3-[4'-N-(Ethyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

Parmi les colorants de type tétraazapentaméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants figurant dans le tableau ci-dessous, An étant défini comme précédemment :





$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate.

- 5 Parmi les colorants polychromophoriques, on peut citer plus particulièrement les colorants di- ou tri- chromophoriques azoïques et/ou azométhiniques (hydrazoniques), symétriques ou non, comprenant d'une part au moins un hétérocycle aromatique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement condensé, comprenant au moins un atome d'azote quaternisé engagé dans ledit hétérocycle et éventuellement au moins un autre hétéroatome (tel que l'azote, le soufre, l'oxygène), et d'autre part, au moins un
- 10 groupement phényle ou naphthyle, éventuellement substitué, éventuellement porteur d'au moins un groupement OR avec R représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement substitué en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un noyau phényle éventuellement substitué, ou d'au moins un groupement N(R')<sub>2</sub> avec R' identiques ou non, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement substitué en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un noyau phényle
- 15 éventuellement substitué ; les radicaux R' pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle saturé à 5 ou 6 chaînons, ou bien encore l'un et/ou les deux radicaux R' peuvent former chacun avec l'atome de carbone du cycle aromatique placé en ortho de l'atome d'azote, un hétérocycle saturé à 5 ou 6 chaînons.

- 20 A titre d'hétérocycle cationique aromatique, on peut citer de préférence, les cycles à 5 ou 6 chaînons comprenant 1 à 3 atomes d'azote, de préférence 1 ou 2 atomes d'azote, l'un étant quaternisé ; ledit hétérocycle étant par ailleurs éventuellement condensé à un noyau benzénique. Il est à noter de même que l'hétérocycle peut éventuellement comprendre un autre hétéroatome différent de l'azote, comme le soufre ou l'oxygène.

- 25 Si les hétérocycles ou groupements phényle ou naphthyle sont substitués, ils le sont par exemple par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> éventuellement substitués par un groupement hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acétylamino, amino substitué par un ou deux radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre
- 30 hétéroatome identique ou différent de l'azote ; un atome d'halogène ; un groupement hydroxyle ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un radical hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical

amino ; un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle.

Ces polychromophores sont reliés entre eux au moyen d'au moins un bras de liaison comprenant éventuellement au moins un atome d'azote quaternisé engagé ou non  
5 dans un hétérocycle saturé ou non, éventuellement aromatique.

De préférence, le bras de liaison est une chaîne alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire, ramifiée ou cyclique, éventuellement interrompue par au moins un hétéroatome (tel que l'azote, l'oxygène) et/ou par au moins un groupe en comprenant (CO, SO<sub>2</sub>), éventuellement interrompue par au moins un hétérocycle condensé ou non avec un noyau phényle et  
10 comprenant au moins un atome d'azote quaternisé engagé dans ledit cycle et éventuellement au moins un autre hétéroatome (tel que l'oxygène, l'azote ou le soufre), éventuellement interrompue par au moins un groupement phényle ou naphthyle substitué ou non, éventuellement au moins un groupement ammonium quaternaire substitué par deux groupements alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> éventuellement substitués ; le bras de liaison ne  
15 comprenant pas de groupement nitro, nitroso ou peroxy.

La liaison entre le bras de liaison et chaque chromophore se fait en général au moyen d'un hétéroatome substituant le noyau phényle ou naphthyle ou au moyen de l'atome d'azote quaternisé de l'hétérocycle cationique.

20 Le colorant peut comprendre des chromophores identiques ou non.

A titre d'exemples de tels colorants, on pourra notamment se reporter aux demandes de brevets EP 1637566, EP 1619221, EP 1634926, EP 1619220, EP 1672033, EP 1671954, EP 1671955, EP 1679312, EP 1671951, EP167952, EP167971, WO 06/063866, WO 06/063867, WO 06/063868, WO 06/063869, EP 1408919,  
25 EP 1377264, EP 1377262, EP 1377261, EP 1377263, EP 1399425, EP 1399117, EP 1416909, EP 1399116, EP 1671560.

On peut aussi également mettre en œuvre des colorants directs cationiques cités dans les demandes EP 1006153, qui décrit des colorants comprenant deux chromophores de type anthraquinones reliés au moyen d'un bras de liaison cationique ;  
30 EP 1433472, EP 1433474, EP 1433471 et EP 1433473 qui décrivent des colorants dichromophoriques identiques ou non, reliés par un bras de liaison cationique ou non, ainsi que EP 6291333 qui décrit notamment des colorants comprenant trois chromophores, l'un d'eux étant un chromophore anthraquinone auquel sont reliés deux chromophores de type azoïque ou diazocarbocyanine ou l'un de ses isomères.

35 Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces  
40 colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Le ou les colorants directs représentent plus particulièrement de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids de la composition de coloration, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids de la composition de coloration.

5 De préférence, les colorants directs mis en œuvre sont des colorants directs neutres ou cationiques. Plus préférentiellement encore, ce sont des colorants directs cationiques.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend un ou plusieurs agents tensioactifs, pouvant être non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères.

De préférence, les tensioactifs, s'ils sont présents, sont de type non ioniques, et plus spécialement choisis parmi :

- 15 - les alcools gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> polyalcooxylés (C<sub>2</sub> et/ou C<sub>3</sub>, de préférence polyéthoxylés) ou polyglycérolés, les alpha-diols polyalcooxylés (C<sub>2</sub> et/ou C<sub>3</sub>, de préférence polyéthoxylés) ou polyglycérolés, les alkylphénols polyalcooxylés (C<sub>2</sub> et/ou C<sub>3</sub>, de préférence polyéthoxylés) ou polyglycérolés, le nombre de groupements oxyde d'alkylène (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>) étant plus particulièrement compris entre 2 et 50 et le nombre de groupements glycérol étant plus particulièrement compris entre 2 et 30 ;
- 20 - les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> ;
- les amides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> polyalcooxylés (C<sub>2</sub> et/ou C<sub>3</sub>, de préférence polyéthoxylés) ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'alkylène (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>), les amides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> polyglycérolés comportant plus particulièrement en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ;
- 25 - les esters d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> du sorbitan oxyéthylénés ayant plus particulièrement de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> du sucrose, les esters d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> du polyéthylène glycol,
- les alkyl (en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) polyglycosides,
- et leurs mélanges

30 Le tensioactif ou le mélange de tensioactifs, lorsqu'il est présent, représente plus particulièrement de 0,01 % et 60 % en poids par rapport au poids de la composition de coloration, de préférence entre 0,5 % et 30 % en poids et encore plus préférentiellement entre 1 % et 20 % en poids.

35 La composition selon l'invention peut également éventuellement comprendre un ou plusieurs polymères substantifs, cationiques ou amphotères.

40 Le caractère substantif (c'est à dire l'aptitude au dépôt sur les cheveux) des polymères est classiquement déterminé au moyen du test décrit par Richard J. Crawford, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1980, 31 - (5) - pages 273 à 278 (révélation par colorant acide Red 80).

Ces polymères substantifs sont notamment décrits dans la demande de brevet EP 557203.

5 Plus particulièrement, on peut mettre en œuvre des polymères choisis parmi les dérivés cationiques celluloses, les homopolymères d'halogénure de diméthylallylammonium (par exemple le Merquat 100) et les copolymères d'halogénure de diméthylallylammonium et d'acide (méth)acrylique ; les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium ; les polymères polyammonium quaternaires ; les polymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ; leurs mélanges.

10

Parmi les polymères substantifs du type copolymère d'halogénure de diméthylallylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier :

15 - les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique comme celui de proportions (80/20 en poids) vendu sous la dénomination Merquat 280 par la société Calgon;

- les copolymères du chlorure de diméthylallylammonium et de l'acrylamide vendus sous les dénominations Merquat 550 et Merquat S par la société Merck.

20

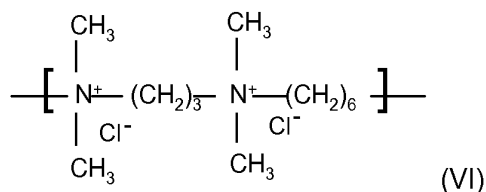
Parmi les polymères substantifs du type polymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier les produits qui sont dénommés dans le dictionnaire CTFA (5ème édition, 1993) "Polyquaternium 37", "Polyquaternium 32" et "Polyquaternium 35", qui correspondent respectivement, en ce qui concerne le "Polyquaternium 37", au poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium) réticulé, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC95 par la société Allied Colloids, en ce qui concerne le "Polyquaternium 32", au copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC92 par la société Allied Colloids, et en ce qui concerne le "Polyquaternium 35", au méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyl-diméthylacétylammonium, vendu sous la dénomination Plex 7525L par la société Rohm GmbH.

25

30

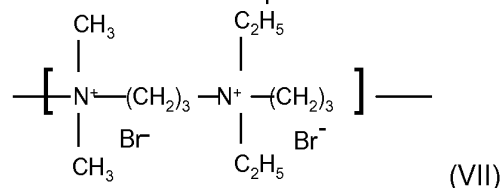
35 Les polymères substantifs du type polyammonium quaternaire utilisables selon l'invention sont les suivants :

- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VI) suivante :



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

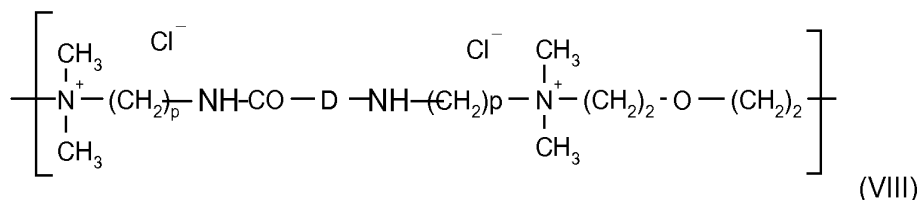
- 5 - les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VII) suivante :



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

10

-les polymères décrits et préparés dans les brevets US 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282, et constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



- 15 dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, et notamment ceux dont la masse moléculaire est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000 ; de tels polymères sont notamment vendus par la société Miranol sous les dénominations "Mirapol A15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol  
20 175" ;

Parmi les polymères de Vinylpyrrolidone (PVP) à motifs cationiques utilisables conformément à l'invention, on peut citer en particulier :

- 25 a) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylate de diméthylaminoéthyle ; on peut citer parmi ceux-ci :

- le copolymère Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (20/80 en poids) vendu sous la dénomination commerciale COPOLYMER 845 par la société I.S.P.

- les copolymères Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés par du sulfate de diéthyle, vendus sous les dénominations GAFQUAT 734,  
30 755, 755 S et 755 L par la société I.S.P.

- les PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Polyuréthane hydrophile, vendus sous la dénomination commerciale PECOGELE GC-310 par la société U.C.I.B. ou encore sous les dénominations AQUAMERE C 1031 et C 1511 par la société BLAGDEN CHEMICALS,

5 - les PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Oléfine en C8 à C16, quaternisés ou non quaternisés, vendus sous les dénominations GANEX ACP 1050 à 1057, 1062 à 1069, 1079 à 1086, par la société I.S.P.

- le PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Vinylcaprolactame, vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société I.S.P.

10 b) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylamidopropyltriméthylammonium ( M.A.P.T.A.C. ), parmi lesquels on peut citer notamment :

- les copolymères Vinylpyrrolidone / M.A.P.T.A.C., vendus sous les dénominations commerciales GAFQUAT ACP 1011 et GAFQUAT HS 100 par la société I.S.P.

15 c) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium, et parmi lesquels on peut citer plus particulièrement :

- les PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium, vendus sous les dénominations LUVIQUAT FC 370, FC 550, FC 905, HM 552 par la société B.A.S.F.

20 - le PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium / Vinylimidazole, vendu sous la dénomination LUVIQUAT 8155 par la société B.A.S.F.

- le PVP / Méthosulfate de méthylvinylimidazolium, vendu sous la dénomination LUVIQUAT MS 370 par la société B.A.S.F.

25 Parmi les polysiloxanes cationiques on peut notamment citer ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0557203, de la page 8 ligne 48 à la page 11 ligne 9, et plus particulièrement encore les produits comprenant "l'Amodiméthicone" (dénomination C.T.F.A.).

30 Lorsqu'ils sont présents, la concentration en polymère(s) substantif(s) cationique(s) ou amphotère(s) peut varier entre 0,01 et 10 % environ par rapport au poids de la composition, et de préférence entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids de la composition.

35 La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs polymères épaississants, associatifs ou non associatifs. Il est rappelé qu'au sens de la présente invention, les polymères épaississants non associatifs sont des polymères épaississants ne contenant pas de chaîne grasse en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

40 Parmi les polymères épaississants non associatifs utilisables, on peut citer les homopolymères d'acide acrylique réticulés, homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, les

homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, les gommes de guar non ioniques, les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, les gommes issues d'exudats végétaux, les hydroxyéthyl celluloses, les hydroxypropyl celluloses, les carboxyméthylcelluloses ; les pectines et les alginates, seuls ou en mélanges.

Si un polymère épaississant non associatif est utilisé, ce dernier est de préférence choisi parmi les dérivés de cellulose et de préférence l'hydroxyéthylcellulose.

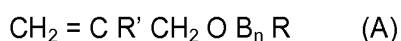
En ce qui concerne les agents épaississants associatifs, on peut mettre en œuvre des polymères de nature non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

Il est rappelé que les polymères associatifs sont des polymères hydrophiles capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules. Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe. Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylrique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Parmi les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne grasse, on peut citer :

-(I) les polymères comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, avantageusement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (A) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (A) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

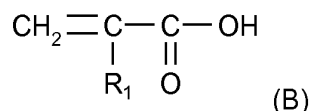
Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

Parmi ces polymères anioniques à chaîne grasse, on préfère les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (A), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

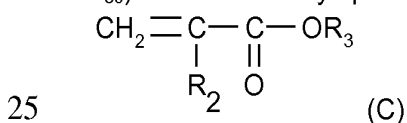
Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

(II) les polymères comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (B) suivante :



dans laquelle, R<sub>1</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (C) suivante :



dans laquelle, R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

Les esters d'alkyles (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés sont par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

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

Parmi ce type de polymères anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
  - (ii) un ester de formule (C) décrite ci-dessus et dans laquelle  $R_2$  désigne H ou  $CH_3$ ,  $R_3$  désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,
  - (iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique
- 5 copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylène glycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

10 Parmi ce type de polymères anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en  $C_{10}$ - $C_{30}$  (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en  $C_{10}$ - $C_{30}$  (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

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

20 -(III) les terpolymères d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en  $C_{30}$ - $C_{38}$ / maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en  $C_{30}$ - $C_{38}$ /maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

25 -(IV) les terpolymères acryliques comprenant :

- (a) 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique,
  - (b) 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),
  - (c) 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un
- 30 tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique, tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényl benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

35 -(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un alcool gras ( $C_8$ - $C_{30}$ )oxyalkyléné.

40 Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool en  $C_1$ - $C_4$ .

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

- 5 Les polymères amphiphiles non ioniques à chaîne grasse sont choisis de préférence parmi :
- (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;  
on peut citer à titre d'exemple :
- 10 - les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en  $C_8$ - $C_{22}$ , comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en  $C_{16}$ ) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,
- 15 - celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.
- (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en  $C_{22}$ ) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en  $C_{14}$ ) et RE205-1 (chaîne alkyle en  $C_{20}$ ) vendus par la société RHONE POULENC.
- (3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;  
on peut citer à titre d'exemple :
- 25 - les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.  
- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.
- 30 - (4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en  $C_1$ - $C_6$  et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.
- 35 - (5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.
- 40 - (6) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX proposés par la société SUD-CHEMIE.

5       -(7) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

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

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

20       Les polyéthers polyuréthanes non ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

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

25       A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208 , 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184, l'Aculyn ou Acrysol 44 et l'Aculyn ou Acrysol 46 de la société ROHM & HAAS [l'ACULYN 46 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

35       On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en  $C_{12}$ - $C_{14}$  et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en  $C_{18}$  de chez AKZO.

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

40       On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On

peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 5 380.389 (1993).

La teneur en polymères épaississants, s'ils sont présents, varie habituellement de 0,05 % à 10 % en poids, et de préférence de 0,1 à 5 % en poids, par rapport au poids de la composition de coloration.

10

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre divers additifs classiquement utilisés dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques humaines.

La composition peut ainsi comprendre des agents épaississants minéraux ; des agents matifiants ou opacifiants comme les oxydes de titane ; des agents de pénétration, 15 des agents séquestrants, comme l'éthylènediamine tétraacétique ou ses sels ; des agents dispersants ; des agents filmogènes autres que les polymères déjà mentionnés ; des agents conservateurs ; des vitamines ; des parfums ; des céramides ; des silicones, volatiles ou non.

Les additifs tels que définis précédemment peuvent être présents en quantité 20 comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 40 % en poids, de préférence entre 0,1 et 30 % en poids par rapport au poids de la composition de coloration.

La composition peut également reffermer au moins un agent antioxydant comme l'acide ascorbique, l'acide érythorbique. Elle peut aussi comprendre au moins un agent réducteur comme le sulfite, bisulfite ou métabisulfite d'ammonium ou encore le thiolactate 25 d'ammonium.

Habituellement, les teneurs en agent réducteurs et antioxydants, lorsqu'ils sont présents, varie de 0,005 à 12 % en poids par rapport au poids de la composition de coloration, de préférence de 0,1 à 8 % en poids.

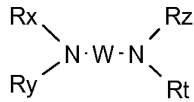
30 La composition peut encore comprendre un agent alcalinisant et/ou un agent acidifiant. Ce composé peut permettre d'ajuster le pH de la composition finale résultant du mélange des deux compositions (anhydre et oxydante) ou résultant de l'application successive des deux compositions sur les fibres, au moment du traitement de coloration et/ou d'éclaircissement.

35 Plus particulièrement, il est préférable que le pH de cette composition finale soit compris entre 6 et 11, de préférence entre 8 et 11.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide 40 lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, seuls ou en mélanges, l'ammoniaque ; les alcanolamines comme plus particulièrement la monoéthanolamine, la triéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol ; les hydroxyde de métaux alcalins comme le sodium, le potassium ; l'oxyde de calcium ; les composés de

5 formule suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; Rx, Ry, Rz et Rt, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

10

Le milieu cosmétiquement acceptable comprend généralement de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, le glycérol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

20

Le ou les solvants peuvent être présents dans des proportions allant de préférence de 1 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition de coloration, et encore plus préférentiellement de 1 à 30 % en poids.

Selon le procédé conforme à l'invention, les fibres kératiniques humaines sont mises en contact avec la composition de coloration en présence d'une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants (composition oxydante).

25

Plus particulièrement, la composition oxydante comprend de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

30

Le ou les solvants peuvent être présents dans des proportions allant habituellement de 0,5 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition oxydante, et de préférence de 0,5 à 30 % en poids.

Plus particulièrement, l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène ; le peroxyde d'urée ; les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins ; les sels peroxygénés

comme par exemple les persulfates, les perborates et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme le sodium, le potassium, le magnésium ; ou leurs mélanges.

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est préférée.

- 5 Cet agent oxydant est avantageusement constitué du peroxyde d'hydrogène et notamment par une solution aqueuse dont le titre peut varier, plus particulièrement, de 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement de 5 à 40 volumes.

- 10 La composition oxydante peut également comprendre au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent acidifiant.

On pourra se reporter aux listes indiquées précédemment dans le cadre de la description de la composition de coloration.

Habituellement, le pH de la composition oxydante est inférieur à 7.

- 15 La composition oxydante peut se présenter sous la forme d'une solution, une émulsion ou un gel.

- 20 La composition oxydante peut également renfermer d'autres ingrédients classiquement employés dans le domaine, comme notamment ceux détaillés auparavant dans le cadre de la composition anhydre, y compris des polymères épaississants associatifs ou non, etc.

- 25 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le procédé est mis en œuvre en appliquant sur les fibres kératiniques, sèches ou humides, une composition obtenue par mélange extemporané, au moment de l'emploi, de la composition de coloration et de la composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

- 30 Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le procédé est mis en œuvre en appliquant sur les fibres kératiniques, sèches ou humides, successivement et sans rinçage intermédiaire, notamment à l'eau, la composition de coloration puis la composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

- 35 Selon un troisième mode de réalisation, le procédé est mis en œuvre en appliquant sur les fibres kératiniques, sèches ou humides, successivement et sans rinçage intermédiaire, notamment à l'eau, la composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants puis la composition de coloration.

- 40 Quelle que soit la variante du procédé retenue, le mélange présent sur les fibres (résultant soit le mélange extemporané des compositions de coloration et oxydante ou bien résultant de l'application successive des deux compositions) est laissé en place pour une durée, en général, de l'ordre de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

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

5 A l'issue du traitement, les fibres kératiniques humaines sont éventuellement rincées à l'eau, lavées au shampooing, rincées à nouveau à l'eau puis séchées ou laissées à sécher.

10 Enfin, l'invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments comprenant dans au moins l'un d'eux une composition de coloration telle que définie précédemment, et dans au moins un autre, une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydant décrits également auparavant.

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

## EXEMPLES

On prépare la composition suivante :

20

Ammoniaque à 20% en NH <sub>3</sub>	1,2
monoéthanolamine	0,5
1-méthyl-2,5-diamino-benzène	0,85
1-méthyl-2-hydroxy-4-beta-hydroxyéthylamino-benzène	0,5
1-méthyl-2-hydroxy-4-amino-benzène	0,5
1,3-dihydroxybenzène (résorcinol)	0,2
1-hydroxy-3-amino-benzène	0,2
alcool oléique	3
trigonella foenum-graecum hydroxy-propyl trimonium chloride (Catinal CF-100)	0,60
Hydroxyéthylcellulose (Natrosol 250 HHR)	0,40
Chlorure de poly di-méthyle di-allyl ammonium à 40% dans l'eau (Merquat 100)	0,6
Glycérol	5
acide oléique	2
alcool laurique oxyéthyléné (12 OE) (Ifralan 12)	6
alcool décylrique oxyéthyléné (5 OE) (Empilan KA 5/90 FL)	15
hydroxyéthylcellulose quaternisées par l'époxyde de lauryl di-méthyl ammonium substitué (Quatrisoft LM 200)	0,20
monoisopropanolamide d'acides de coprah (Empilan CIS)	4

alcool oléocétylique oxyéthyléné (30 OE) (Eumulgin O 30)	2
réducteur, séquestrant, antioxydant, parfum	qs
eau	qsp

Les pourcentages sont exprimés en poids en matières actives

5 La composition est mélangée au moment de l'emploi avec une fois et demie son poids d'une composition oxydante à 6% de peroxyde d'hydrogène (pH ≈ 2,3). Le mélange est appliqué sur des mèches de cheveux naturels à 90 % de cheveux blancs , à raison de 10 g de mélange par gramme de mèche de cheveux. Les mèches sont étalées sur des plaques thermostatées à 27 °C. Au bout de 30 minutes de temps de pause, les mèches sont rincées à l'eau, lavées à l'aide d'un shampoing standard et à nouveau rincées à l'eau. Elles sont ensuite séchées et démêlées.

10 Les cheveux ont été teints dans une nuance rouge pourpre.

Le mélange possède aussi une bonne consistance et s'applique facilement sur la chevelure sans couler.

15

## REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition de coloration des fibres kératiniques humaines comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs colorants d'oxydation et un ou plusieurs polysaccharides cationiques obtenus à partir d'un polygalactomannane comprenant du mannose dans la chaîne principale et du galactose dans les chaînes latérales, le rapport molaire mannose/galactose étant inférieur à 1,5 et comprenant un groupement ammonium quaternaire de formule (I)

10  $-(R_4O)_n-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(R_1)(R_2)(R_3) X^-$   
dans laquelle :

$R_1$  et  $R_2$  identiques ou non, représentent un groupement alkyle en  $C_1-C_3$ ,  
 $R_3$  représente un groupement alkyle en  $C_1-C_{24}$ ,  
 $X^-$  représente un anion  
 $n$  est un nombre entier valant 0 ou 1 à 30,

15  $R_4$  représente un groupement alkylène en  $C_1-C_4$ .
- 20 2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que  
- $R_1$  et  $R_2$  identiques ou non, représentent un groupement méthyle, éthyle ou propyle et de préférence un groupement méthyle.  
- $R_3$  représente un groupement alkyle en,  $C_1-C_4$  et de préférence un groupement méthyle  
- $R_4$  représente un groupement éthylène ou méthylène et de préférence un groupement méthylène  
-le groupement de formule (I) est porté par les unités galactose

25 -le rapport molaire mannose/galactose est compris entre 0,5 et 1,4, bornes comprises  
- $n$  vaut 1.
- 30 3. Composition de coloration selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la densité de charge du polysaccharide est de 0,1 à 3 meq/g.
- 35 4. Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polysaccharide provient d'un polygalactomannane issu de graine de fenugrec (*Trigonella Fœnum-Graecum*).
- 40 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en polysaccharides cationiques représente de 0,01 à 10 % en poids, plus particulièrement de 0,1 à 5 % en poids, et de préférence de 0,2 à 2 % en poids, par rapport au poids de la composition.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les colorants d'oxydation sont choisis parmi les bases d'oxydation

éventuellement combinées à des coupleurs, les bases d'oxydation étant choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

5

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le ou les coupleurs sont choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

10

8. Composition selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que le ou les colorants d'oxydation représentent chacun de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,005 à 5 % en poids.

15

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend un ou plusieurs colorants directs.

20

10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les colorants directs sont choisis parmi les colorants azoïques ; méthiniques, carbonyles, aziniques, nitrés (hétéro)aryle, tri-(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

25

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisée en ce que le ou les colorants directs représentent chacun de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,005 à 5 % en poids.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs agents oxydants.

30

13. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène ; le peroxyde d'urée ; les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins ; les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

35

14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

40

15. Procédé de coloration des fibres kératiniques humaines, dans lequel on met en oeuvre une composition de coloration selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 en présence d'une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on applique sur les fibres kératiniques, successivement et sans rinçage intermédiaire, la composition de coloration puis la composition comprenant au moins un agent oxydant, ou l'inverse.
- 5
17. Procédé de coloration selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une composition prête à l'emploi, obtenue par mélange extemporané avant l'application, de la composition de coloration avec au moins une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.
- 10
18. Procédé de coloration selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
- 15
19. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant dans au moins l'un d'eux une composition telle que définie dans l'une des revendications 1 à 11, et dans au moins un autre, une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.
- 20
20. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 700534  
FR 0759145

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
X	EP 1 630 176 A (TOHO CHEM IND CO LTD [JP]) 1 mars 2006 (2006-03-01) * alinéas [0009], [0010], [0012] - [0015], [0032]; tableaux 21-23 *	1-18	
A,D	EP 1 739 095 A (TOHO CHEM IND CO LTD [JP]) 3 janvier 2007 (2007-01-03) * alinéa [0078] *	1-18	
A	FR 2 722 687 A (OREAL [FR]) 26 janvier 1996 (1996-01-26) * exemples 5.2,6 *	1-18	
A	EP 0 943 320 A (OREAL [FR]) 22 septembre 1999 (1999-09-22) * exemples *	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		28 juillet 2008	Krattinger, B
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0759145 FA 700534**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28-07-2008

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1630176 A	01-03-2006	CN 1777623 A	24-05-2006
		CN 101129306 A	27-02-2008
		WO 2004099258 A1	18-11-2004
		KR 20060010790 A	02-02-2006
		US 2006275235 A1	07-12-2006
EP 1739095 A	03-01-2007	CN 1914229 A	14-02-2007
		WO 2005073255 A1	11-08-2005
		KR 20060132709 A	21-12-2006
		US 2007172441 A1	26-07-2007
FR 2722687 A	26-01-1996	CA 2154421 A1	23-01-1996
		DE 69501244 D1	29-01-1998
		DE 69501244 T2	16-04-1998
		EP 0702949 A1	27-03-1996
		ES 2113159 T3	16-04-1998
		JP 2880094 B2	05-04-1999
		JP 8040856 A	13-02-1996
		US 5685882 A	11-11-1997
EP 0943320 A	22-09-1999	AT 208605 T	15-11-2001
		AU 707586 B1	15-07-1999
		BR 9900667 A	02-05-2000
		CA 2263037 A1	06-09-1999
		CN 1229640 A	29-09-1999
		CN 1552302 A	08-12-2004
		DE 69900441 D1	20-12-2001
		DE 69900441 T2	18-07-2002
		DK 943320 T3	25-02-2002
		ES 2163320 T3	16-01-2002
		HU 9900547 A2	28-01-2000
		JP 11292745 A	26-10-1999
		PL 331578 A1	13-09-1999
		PT 943320 T	29-04-2002
		RU 2167645 C2	27-05-2001
		US 2003188392 A1	09-10-2003