

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 046 171

②1 N° d'enregistrement national : **15 63271**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 D 401/12** (2017.01), C 07 D 401/06, 401/04,
A 61 K 8/49, A 61 Q 5/08

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 23.12.15.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 30.06.17 Bulletin 17/26.

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

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

○ **Demande(s) d'extension** :

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

⑦2 **Inventeur(s)** : SABELLE STEPHANE, CHARRIER ALEXANDRA et FADLI AZIZ.

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

⑦4 **Mandataire(s)** : CASALONGA & ASSOCIES.

⑤4 **COMPOSITION COMPRENANT UN OU PLUSIEURS COMPOSES PYRIDINIUM DOUBLE PARTICULIERS, UTILISATION ET PROCEDES DE MISE EN OEUVRE.**

⑤7 La présente invention porte sur une composition comprenant un ou plusieurs composés pyridinium double et un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

La présente invention porte également sur un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et plus particulièrement des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en oeuvre ladite composition.

La présente invention a en outre pour objet l'utilisation d'un ou plusieurs composés pyridinium doubles pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et plus particulièrement des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Enfin, la présente invention concerne un ou plusieurs composés pyridinium double particuliers, ainsi qu'une composition les comprenant.

FR 3 046 171 - A1



**Composition comprenant un ou plusieurs composés pyridinium
double particuliers, utilisation et procédés de mise en œuvre**

5 La présente invention porte sur une composition comprenant un ou plusieurs composés pyridinium double et un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

10 La présente invention porte également sur un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et plus particulièrement des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre ladite composition.

15 La présente invention a en outre pour objet l'utilisation d'un ou plusieurs composés pyridinium doubles pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et plus particulièrement des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Enfin, la présente invention concerne un ou plusieurs composés pyridinium double particuliers, ainsi qu'une composition les comprenant.

20 Lorsqu'une personne souhaite changer de couleur de cheveux, notamment lorsqu'elle souhaite obtenir une couleur plus claire que sa couleur d'origine, il est souvent nécessaire de procéder à un éclaircissement ou une décoloration des cheveux. Pour ce faire, on utilise des produits d'éclaircissement ou de décoloration. Cette étape est éventuellement associée à une étape de coloration des cheveux.

25 Il est connu d'éclaircir ou de décolorer les matières kératiniques, notamment les fibres kératiniques, et en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, avec des compositions éclaircissantes ou de décoloration contenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

30 Parmi les agents oxydants chimiques classiquement utilisés, on peut citer le peroxyde d'hydrogène, les composés susceptibles de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse tels que le peroxyde d'urée, ou les persels comme les perborates, les percarbonates et les

persulfates, le peroxyde d'hydrogène et les persulfates étant particulièrement préférés.

5 L'agent oxydant chimique a pour rôle de dégrader la mélanine des cheveux, ce qui, en fonction de la nature de l'agent oxydant et des conditions de pH, conduit à un éclaircissement plus ou moins prononcé des fibres.

10 Les compositions éclaircissantes ou de décoloration se présentent sous forme anhydre ou aqueuse et sous différentes galéniques : par exemple sous forme de poudres, de crèmes, de gels, de mousses ou de pâtes, contenant des composés alcalins tels que des amines ou des silicates alcalins, et un réactif peroxygéné tel que les persulfates, les perborates ou les percarbonates, d'ammonium ou de métaux alcalins, que l'on dilue au moment de l'emploi avec une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

15 Les compositions éclaircissantes de décoloration peuvent aussi résulter du mélange, au moment de l'emploi, d'une poudre anhydre contenant le réactif peroxygéné avec une composition aqueuse contenant les composés alcalins et une autre composition aqueuse contenant le peroxyde d'hydrogène.

20 Par ailleurs, la décoloration des matières kératiniques peut aussi être réalisée par le biais d'un procédé classique impliquant la mise en œuvre sur lesdites matières d'une composition aqueuse comprenant au moins un agent oxydant.

25 Ainsi, pour un éclaircissement relativement faible, l'agent oxydant est généralement le peroxyde d'hydrogène. Lorsqu'un éclaircissement plus important est recherché, l'on met habituellement en œuvre des sels peroxygénés, tels que par exemple des persulfates, en présence de peroxyde d'hydrogène.

30 Afin de réaliser un produit éclaircissant ou de décoloration des matières kératiniques qui soit plus efficace en termes d'éclaircissement et/ou de rapidité, il est actuellement nécessaire d'associer du peroxyde d'hydrogène avec un agent alcalin ou des sels de persulfates à pH basique pour obtenir une formation adéquate d'oxygène actif.

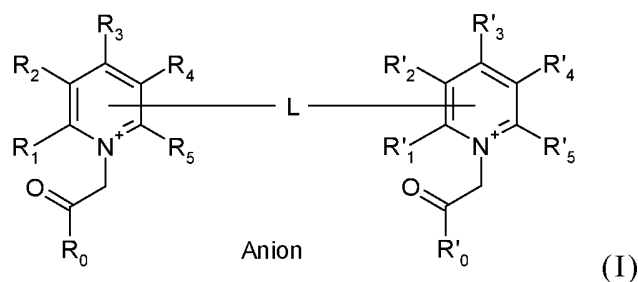
Cependant, une telle association entraîne le plus souvent une dégradation des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques, et peut éventuellement conduire à une irritation plus ou moins importante de la peau.

5 Ainsi il existe un réel besoin de mettre en œuvre des composés et/ou des compositions qui ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-avant, i.e. qui sont susceptibles de conduire, dans des conditions plus sécuritaires que les persulfates, à un éclaircissement performant des matières kératiniques, en particulier des fibres
10 kératiniques, tout en minimisant leur dégradation.

La Demanderesse a découvert de manière surprenante qu'une composition comprenant un ou plusieurs composés pyridinium double particuliers et un ou plusieurs agents oxydants chimiques, permettait d'atteindre les objectifs exposés ci-avant ; notamment de conduire à un
15 éclaircissement plus important des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, tout en minimisant leur dégradation.

La présente invention a notamment pour objet une composition comprenant :

20 (a) un ou plusieurs composés de formules (I) ou (II) suivantes, leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges



25

dans laquelle,

- R_0 et R'_0 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre :

5 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C₁ à C₆ et les radicaux alkoxy en C₁ à C₆,

- un radical hydroxy ;

• R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅, identiques ou différents, représentent, indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,

10 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C₁ à C₆ et les radicaux alkoxy en C₁ à C₆,

15 - un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₆,

- un atome d'halogène,

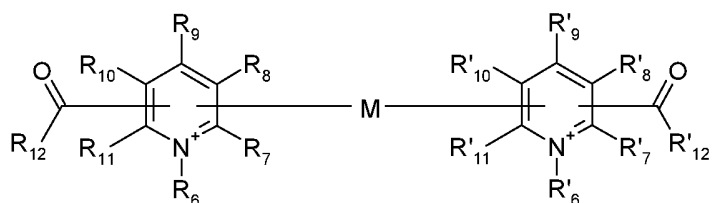
- un radical aminocarbonyle -C(O)NH₂ ;

• anion représente un ou plusieurs anions destinés à assurer l'électroneutralité du composé de formule (I) ;

20 • étant entendu qu'un radical parmi les radicaux R_i et un radical parmi les radicaux R'_i, avec i représentant un entier allant de 0 à 5, forment ensemble un radical divalent L représentant :

25 - une chaîne alkyle en C₁ à C₁₅, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxy, et/ou éventuellement interrompue par une ou plusieurs fonctions carbonyles et/ou un ou plusieurs atomes non adjacents choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre,

- une liaison covalente ;



dans laquelle,

- R_6 et R'_6 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C_1 à C_6 et les radicaux alkoxy en C_1 à C_6 ;
- R_{12} et R'_{12} , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre :
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C_1 à C_6 et les radicaux alkoxy en C_1 à C_6 ,
 - un radical hydroxy ; $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R'_7, R'_8, R'_9, R'_{10}, R'_{11}$, identiques ou différents, représentent, indépendamment les uns des autres :
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C_1 à C_6 et les radicaux alkoxy en C_1 à C_6 ,
 - un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 ,
 - un atome d'halogène,
 - un radical aminocarbonyle $-C(O)NH_2$;
 - Anion représente un ou plusieurs anions destinés à assurer l'électroneutralité du composé de formule (II) ;
 - étant entendu qu'un radical parmi les radicaux R_j et un radical parmi les radicaux R'_j , avec j représentant un entier allant de 6 à 12, forment ensemble un radical divalent M représentant :
 - une chaîne alkyle en C_1 à C_{15} , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux

hydroxy, et/ou éventuellement interrompue par une ou plusieurs fonctions carbonyles et/ou un ou plusieurs atomes non adjacents choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre,

- une liaison covalente ; et

5 (b) un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

La présence des composés de formules (I) ou (II) permet notamment d'améliorer le pouvoir oxydant du peroxyde. En d'autres termes, la présence de ces composés de formules (I) ou (II) dans la composition selon l'invention permet d'améliorer l'activité du peroxyde d'hydrogène sans avoir à augmenter sa concentration ou à
10 utiliser obligatoirement des sels de persulfates à des concentrations élevées ce qui permet de minimiser les problèmes de sensibilisation des matières kératiniques.

Ainsi la composition selon l'invention conduit à un éclaircissement plus important des matières kératiniques sans toutefois
15 avoir à augmenter la force de l'oxydant.

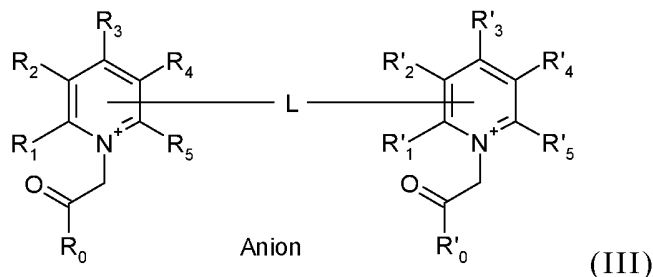
En d'autres termes, l'emploi du ou des pyridinium double de formules (I) ou (II) selon l'invention permet de booster l'activité oxydante des agents oxydants chimiques, notamment du peroxyde d'hydrogène, en conduisant à une amélioration de l'éclaircissement
20 des matières kératiniques par rapport à l'utilisation de l'agent oxydant chimique seul.

La présente invention a en outre pour objet un procédé d'éclaircissement des matières kératiniques, en particulier des fibres
25 kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques une composition telle que définie précédemment.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un ou plusieurs composés de formules (I) ou (II) telles que définies
30 précédemment, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges, pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

La présente invention porte en outre sur un composé pyridinium double de formules (III) ou (IV) suivantes, ainsi que ses sels d'addition, ses isomères optiques, ses isomères géométriques, ses tautomères, ses solvates et leurs mélanges

5



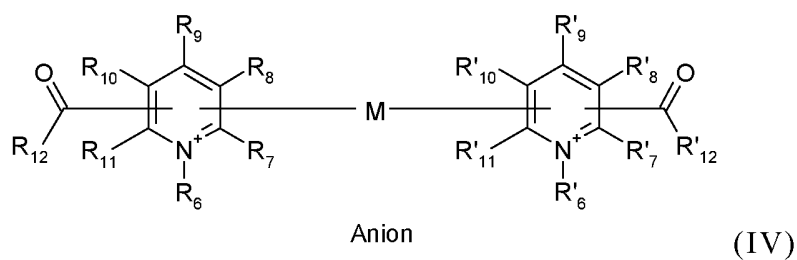
dans laquelle, R_0 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R'_0 , R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 et L sont tels que définis précédemment ;

10

étant entendu que :

- si R_3 et R'_3 forment ensemble un radical divalent L , alors L ne représente pas une liaison covalente,
- si R_0 et R'_0 forment ensemble un radical divalent L , alors L ne représente pas une chaîne hexyle ; et

15



dans laquelle, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R'_6 , R'_7 , R'_8 , R'_9 , R'_{10} , R'_{11} , R'_{12} et M sont tels que définis précédemment ;

20

étant entendu que :

- si R_6 et R'_6 forment ensemble un radical divalent M , alors M ne représente pas une chaîne éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle ou butène,
- si R_{12} et R'_{12} forment ensemble un radical divalent M , alors M ne représente pas une chaîne méthyle.

25

La présente invention concerne aussi une composition comprenant un ou plusieurs composés de formules (III) ou (IV), telles que définies précédemment, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges ; et de préférence en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

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

Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».

Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

Composition

Les composés de formules (I) ou (II)

La composition selon la présente invention comprend un ou plusieurs composés (a) choisis parmi les composés de formule (I) telle que définie précédemment, les composés de formule (II) telle que définie précédemment, leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

Dans la formule (I), L représente avantageusement une chaîne alkyle linéaire et saturée en C₁ à C₈, éventuellement substituée par un radical hydroxy, et/ou éventuellement interrompue par une ou plusieurs fonctions carbonyles, et/ou un ou plusieurs atomes non adjacents choisis parmi l'oxygène et l'azote.

Dans la formule (II), M représentent de préférence une chaîne alkylène, linéaire ou ramifiée, en C₁ à C₈, éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxy, et/ou éventuellement

interrompue par un ou plusieurs atomes non adjacents choisis parmi l'oxygène et l'azote.

Dans la formule (II), M représente avantageusement une chaîne alkyle linéaire et saturée en C₁ à C₈, éventuellement substituée par un radical hydroxy, et/ou éventuellement interrompue par un atome d'oxygène, de préférence M représente une chaîne pentyle, oxydiéthyle ou hydroxypropyle.

De préférence, dans les formules (I) ou (II), R₀ et R₁₂ sont respectivement identiques ou différents de R'₀ et R'₁₂, et représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₄ ou un radical hydroxy. En d'autres termes, R₀ est identique ou différent de R'₀, et R₁₂ est identique ou différent de R'₁₂.

Plus préférentiellement, dans les composés de formule (II), R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R'₇, R'₈, R'₁₀ et R'₁₁ sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène. Et mieux encore, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R'₇, R'₈, R'₁₀ et R'₁₁ sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène et R₁₂ et R'₁₂, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₄ ou un radical hydroxy.

Selon un mode de réalisation préféré, dans les formules (I) ou (II), R_i et R_j sont respectivement identiques à R'_i et R'_j. En d'autres termes, R₀ est identique de R'₀, R₁ est identique de R'₁, R₂ est identique de R'₂, R₃ est identique de R'₃, R₄ est identique de R'₄, R₅ est identique de R'₅, R₆ est identique de R'₆, R₇ est identique de R'₇, R₈ est identique de R'₈, R₉ est identique de R'₉, R₁₀ est identique de R'₁₀, R₁₁ est identique de R'₁₁, et R₁₂ est identique de R'₁₂.

Selon un premier mode de réalisation préféré, dans la formule (I), R₀ et R'₀ sont identiques et désignent chacun un radical alkyle linéaire en C₁ à C₆, préférentiellement en C₁ et C₄, et mieux encore en C₁.

Selon un deuxième mode de réalisation préféré, dans la formule (I), R₀ et R'₀ sont identiques et désignent chacun un radical hydroxy.

Selon un troisième mode de réalisation préféré, dans la formule (II), R₁₂ et R'₁₂ sont identiques et désignent chacun un radical alkyle

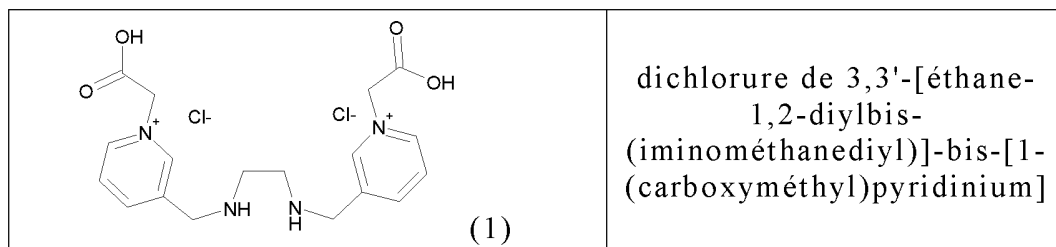
linéaire en C₁ à C₆, préférentiellement en C₁ et C₄, et mieux encore en C₁.

5 Anion désigne un anion ou un mélange d'anions cosmétiquement acceptables destinés à assurer l'électroneutralité des composés de formules (I) ou (II).

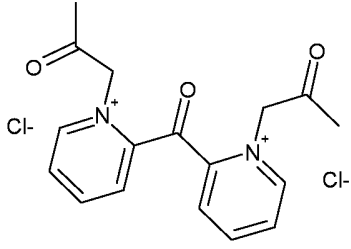
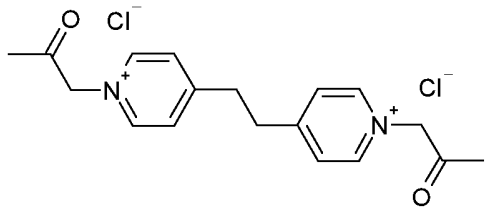
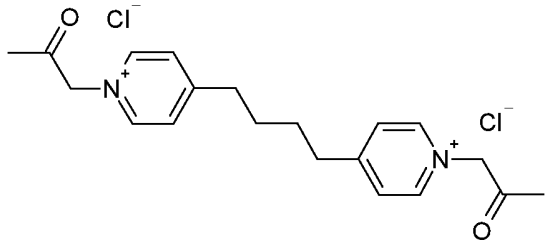
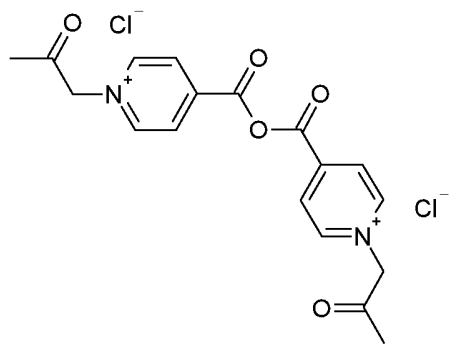
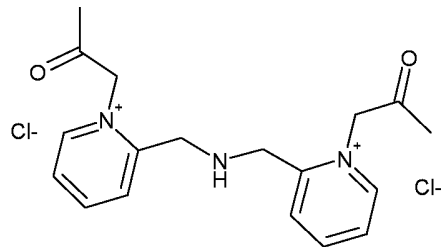
10 Anion est avantageusement choisi parmi les halogénures, tel que le chlorure ou le bromure ; les nitrates ; les sulfonates, en particulier les C₁-C₆ alkylsulfonates (Alk-S(O)₂O⁻) tels que le méthylsulfonate, le mésylate et l'éthylsulfonate ; les arylsulfonates (Ar-S(O)₂O⁻) tels que le benzènesulfonate, le toluènesulfonate ou le tosylate ; le citrate ; le succinate ; le tartrate ; le lactate ; les alkylsulfates (Alk-O-S(O)O⁻) tels que le méthylsulfate ou l'éthylsulfate ; les arylsulfates (Ar-O-S(O)O⁻) tel que le benzènesulfate ou le toluènesulfate ; les alkoxyulfates (Alk-O-S(O)₂O⁻) tel que le méthoxy sulfate ou l'éthoxysulfate ; les aryloxyulfates (Ar-O-S(O)₂O⁻) ; les phosphates tels que O=P(OH)₂-O⁻, O=P(O⁻)₂-OH O=P(O⁻)₃ , HO-[P(O)(O⁻)_w-P(O)(O⁻)₂ avec w étant un entier compris entre 1 et 15 ; l'acétate ; le triflate ; les borates tels que le tétrafluoroborate ; les disulfates tels que (O=)₂S(O⁻)₂ ou SO₄²⁻ ; le monosulfate HSO₄⁻ et leurs mélanges.

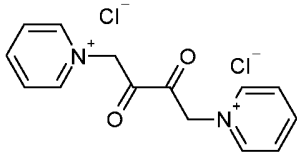
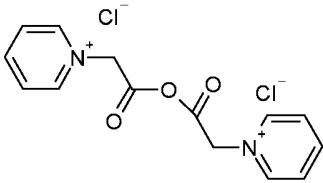
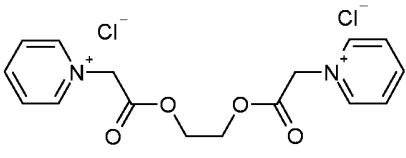
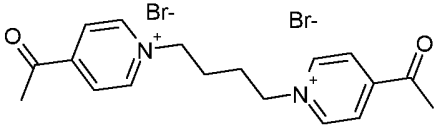
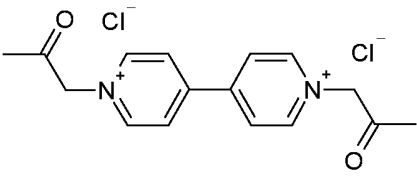
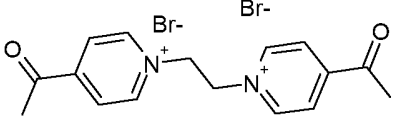
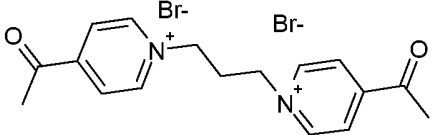
20 Plus préférentiellement, Anion est choisi parmi les halogénures, et mieux encore parmi le bromure ou le chlorure.

25 De préférence, le ou les composés (a) sont choisis parmi les composés suivants ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges



<p>(2)</p>	<p>dibromure de 1,1'-pentane-1,2-diylbis-(4-acétylpyridinium)</p>
<p>(3)</p>	<p>didromure de 1,1'-(oxydiéthane-2,1-diyl)-bis-(4-acétylpyridinium)</p>
<p>(4)</p>	<p>dibromure de 1,1'-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)-bis-(4-acétylpyridinium)</p>
<p>(5)</p>	<p>dichlorure de 4,4'-[éthane-1,2-diylbis-(iminométhanediy)]-bis-[1-(2-oxopropyl)pyridinium]</p>
<p>(6)</p>	<p>dichlorure de 2,2'-[éthane-1,2-diylbis-(iminométhanediy)]-bis-[1-(2-oxopropyl)pyridinium]</p>
<p>(7)</p>	<p>dichlorure de 1,1'-bis-(2-oxopropyl)-2,2'-bipyridinium</p>

 <p>(8)</p>	<p>dichlorure de 2,2'- carbonylbis-[1-(2- oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(9)</p>	<p>dichlorure de 4,4'-éthane- 1,2-diylbis-[1-(2- oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(10)</p>	<p>dichlorure de 4,4'-butane- 1,2-diylbis-[1-(2- oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(11)</p>	<p>dichlorure de 4,4'- (oxydicarbonyl)-bis-[1-(2- oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(12)</p>	<p>dichlorure de 2,2'- (iminodiméthanediy)l)-bis- [1-(2-oxopropyl)pyridinium]</p>

 <p>(13)</p>	dichlorure de 1,1'-(2,3-dioxobutane-1,4-diyl)-dipyridinium
 <p>(14)</p>	dichlorure de 1,1'-[oxybis(2-oxoéthane-2,1-diyl)]-dipyridinium
 <p>(15)</p>	dichlorure de 1,1'-{éthane-1,2-diylbis-[oxy(2-oxoéthane-2,1-diyl)]}-dipyridinium
 <p>(16)</p>	dibromure de 1,1'-butane-1,4-diyl-bis-(4-acétylpyridinium)
 <p>(17)</p>	dichlorure de 1,1'-bis-(2-oxopropyl)-4,4'-bipyridinium
 <p>(18)</p>	dibromure de 1,1'-éthane-1,2-diylbis-(4-acétylpyridinium)
 <p>(19)</p>	dibromure de 1,1'-propane-1,2-diylbis-(4-acétylpyridinium)

Les sels d'addition des composés de formules (I) ou (II) selon la présente invention sont notamment choisis parmi leurs sels d'addition avec un acide tel que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates, et leurs

sels d'addition avec une base telle que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

Par ailleurs, les solvates des composés de formules (I) ou (II) représentent plus particulièrement les hydrates desdits composés et/ou l'association desdits composés avec un alcool linéaire ou ramifié en C₁ à C₄ tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.

La quantité du ou des composés de formules (I) ou (II), présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,01% à 10% en poids, et plus préférentiellement de 0,5% à 6% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les agents oxydants chimiques

La composition selon la présente invention comprend un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

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

Plus particulièrement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et leurs mélanges.

De préférence, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation préféré le ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène sont choisis parmi le peroxyde d'urée ; les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène, choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ ; les oxydases ; les perborates ; et les percarbonates.

De préférence, l'agent oxydant chimique est du peroxyde d'hydrogène, et plus préférentiellement du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse (eau oxygénée).

Le ou les agents oxydants chimiques sont avantageusement introduits sous la forme d'une solution aqueuse dont la teneur en agents oxydants chimiques est de préférence comprise entre 20 volumes et 200 volumes quand l'agent oxydant est de l'eau oxygénée.

5 La teneur finale en agent oxydant dans la composition est quand à elle comprise préférentiellement entre 5 volumes et 40 volumes.

Les corps gras

10 La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs corps gras.

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

De préférence, les corps gras de l'invention ne contiennent pas de groupements acide carboxylique salifiés ou non (-C(O)OH ou
25 -C(O)O-). Particulièrement les corps gras de l'invention ne sont ni polyoxyalkylénés, ni polyglycérolés.

De préférence, les corps gras utilisables dans la composition selon l'invention sont des huiles non siliconées.

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

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

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

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

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

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

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

Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, de plus de 16 atomes de carbone, sont choisis de

préférence parmi les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®.

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

Les alcools gras utilisables dans la composition selon l'invention sont saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, et comportent de 6 à 30 atomes de carbone et plus particulièrement de 8 à
20 18 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique.

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

En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, avantageusement différents des triglycérides mentionnés ci-dessus, on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁ à C₂₆ et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁ à C₂₆, le nombre total de carbone des esters étant plus particulièrement supérieur ou égal à 10.

Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C₁₂ à C₁₅ ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononanoate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, de mirystyle, de stéaryle le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C₄ à C₂₂ et d'alcools en C₁ à C₂₂ et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C₂ à C₂₆.

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undécylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythryle ; le tétraisononanoate

de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprinate de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le

5 citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisononate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol.

10 Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle, d'isopropyle, de myristyle, de cétyle, de stéaryle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle,

15 le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et l'isononanoate d'isononyle, l'octanoate de cétyle.

La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C_6 à C_{30} , de

20 préférence en C_{12} à C_{22} . Il est rappelé que l'on entend par « sucre », des composés hydrocarbonés oxygénés qui possèdent plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

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

30 Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et d'acides gras en C_6 à C_{30} , de préférence en C_{12} à C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont

insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

Les esters selon cette variante peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs
5 mélanges.

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

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

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

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

- les produits vendus sous les dénominations F160, F140, F110,
20 F90, F70, SL40 par la société Crodesta, désignant respectivement les palmito-stéarates de sucrose formés de 73% de monoester et 27% de di- et tri-ester, de 61% de monoester et 39% de di-, tri-, et tétra-ester, de 52% de monoester et 48% de di-, tri-, et tétra-ester, de 45% de monoester et 55% de di-, tri-, et tétra-ester, de 39% de monoester et
25 61% de di-, tri-, et tétra-ester, et le mono-laurate de sucrose;

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

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

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

De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS),

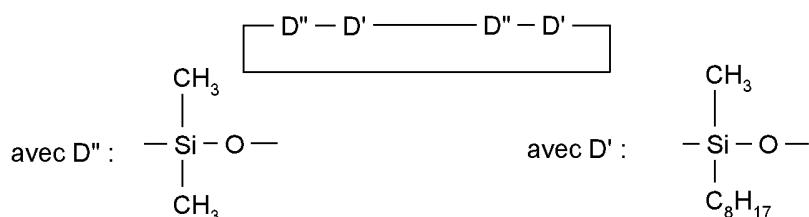
et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements aminés, les groupements aryle et les groupements alcoxy.

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

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

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

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



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

(ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6}$ m²/s à 25°C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

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

Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl. La viscosité des silicones est mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.

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

- les huiles SILBIONE[®] des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL[®] commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;

- les huiles de la série MIRASIL[®] commercialisées par la société RHODIA ;

- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité 60 000 mm²/s ;

- les huiles VISCASIL[®] de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

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

Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL

WAX[®] 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C₁-C₂₀) siloxanes.

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

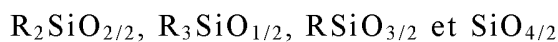
Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou diméthiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;

- les mélanges d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;

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

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



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

5

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

10

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

15

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

Les silicones organomodifiées peuvent être des polydiaryl siloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkylarylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment.

20

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de $1 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ m²/s à 25°C.

25

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

30

- les huiles SILBIONE[®] de la série 70 641 de RHODIA;
- les huiles des séries RHODORSIL[®] 70 633 et 763 de RHODIA;
- l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;

- les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;

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

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

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

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

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

20 De préférence, les corps gras utilisables dans la composition selon l'invention sont non siliconés.

De préférence, le ou les corps gras sont choisis parmi les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone, les alcools gras et leurs mélanges, et plus préférentiellement parmi l'huile de vaseline, l'octyl-2-dodécanol, l'alcool cétylstéarylique et leurs mélanges.

25 La teneur du ou des corps gras, lorsqu'ils sont présents dans la composition de l'invention, est de préférence supérieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement supérieure ou égale à 15% en poids, mieux encore supérieure ou égale à 20% en poids, et encore plus avantageusement supérieure ou égale à 25% en poids, par rapport
30 au poids total de la composition.

Les tensioactifs

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs tensioactifs.

Le ou les tensioactifs utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les tensioactifs non-ioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs anioniques, les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, et leurs mélanges.

5 La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques.

Les tensioactifs non-ioniques utilisables sont décrits par exemple dans « Handbook of Surfactants » par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178.

10 A titre d'exemples de tensioactifs non-ioniques, on peut citer les tensioactifs non-ioniques suivants :

- les alkyl(C₈-C₂₄)phénols oxyalkylénés ;
- les alcools en C₈ à C₄₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ou glycérolés, et comportant une ou deux chaînes grasses ;
- 15 - les amides d'acide gras en C₈ à C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C₈ à C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols ;
- 20 - les esters d'acides en C₈ à C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol de préférence oxyéthylénés ;
- les esters d'acides gras et de saccharose,
- les alkyl(C₈-C₃₀)(poly)glucosides, les alcényl(C₈-C₃₀)(poly)glucosides, éventuellement oxyalkylénés (0 à 10 motifs oxyalkylénés) et comprenant de 1 à 15 motifs glucose, les esters d'alkyl (C₈-C₃₀)(poly)glucosides,
- 25 - les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non ;
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène ;
- les dérivés de N-alkyl(C₈-C₃₀)glucamine et de N-acyl(C₈-C₃₀)-méthylglucamine ;
- 30 - les aldobionamides ;
- les oxydes d'amine ;
- les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées,
- et leurs mélanges.

Les motifs oxyalkylénés sont plus particulièrement des motifs oxyéthylénés, oxypropylénés, ou leur combinaison, de préférence oxyéthylénés.

5 Le nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène va de préférence de 1 à 250, plus particulièrement de 2 à 100 ; mieux de 2 à 50 ; le nombre de moles de glycérol va notamment de 1 à 50, mieux de 1 à 10.

De manière avantageuse, les tensioactifs non-ioniques selon l'invention ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

10 A titre d'exemple de tensioactifs non-ioniques glycérolés, on utilise de préférence les alcools en C₈ à C₄₀, mono- ou poly-glycérolés, comprenant de 1 à 50 moles de glycérol, de préférence de 1 à 10 moles de glycérol.

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

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

Le ou les tensioactifs non-ioniques utilisables dans la composition tinctoriale selon l'invention sont préférentiellement choisis parmi :

- 30 - les alcools en C₈ à C₄₀, oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 40 moles d'oxyde d'éthylène et comportant une ou deux chaînes grasses ;
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50 ;

- les alkyl(C₈-C₃₀)(poly)glucosides, éventuellement oxyalkylénés (0 à 10 OE) et comprenant 1 à 15 motifs glucose ;
- les alcools en C₈ à C₄₀, mono- ou poly-glycérólés, comprenant de 1 à 50 moles de glycérol, de préférence de 1 à 10 moles de glycérol ;
- 5 - les amides d'acides gras en C₈ à C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C₈ à C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols ;
- et leurs mélanges.

10 La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs cationiques.

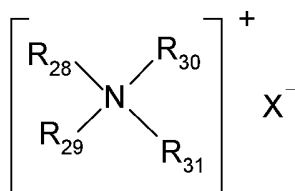
On entend par « tensioactif cationique », un tensioactif chargé positivement lorsqu'il est contenu dans les compositions selon l'invention. Ce tensioactif peut porter une ou plusieurs charges permanentes positives ou contenir une ou plusieurs fonctions cationisables au sein des compositions selon l'invention.

15 Le ou les tensioactifs cationiques sont de préférence choisis parmi les amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, ou leurs sels, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

20 Les amines grasses comprennent en général au moins une chaîne hydrocarbonée en C₈ à C₃₀.

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

- 25 - ceux répondant à la formule générale (V) suivante :



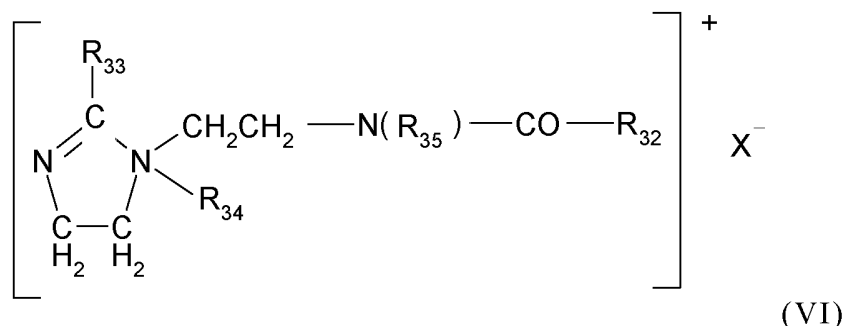
(V)

30 dans laquelle, les groupes R₂₈ à R₃₁, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel

que aryle ou alkylaryle, au moins un des groupes R_{28} à R_{31} désignant un groupe comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone. Les groupes aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes. Les groupes aliphatiques sont par exemple choisis parmi les groupes alkyle en C_1 à C_{30} , alcoxy en C_1 à C_{30} , polyoxyalkylène (C_2 - C_6), alkylamide en C_1 à C_{30} , alkyl(C_{12} - C_{22})amidoalkyle(C_2 - C_6), alkyl(C_{12} - C_{22})acétate, et hydroxyalkyle en C_1 à C_{30} ; X^- est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)- ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (V), on préfère d'une part, les sels de tétraalkylammonium comme, par exemple, les sels de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les sels de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, les sels de palmitylamidopropyltriméthylammonium, de stéaramidopropyltriméthylammonium, les sels de stéaramidopropyldiméthylcétéarylammonium, ou les sels de stéaramidopropyldiméthyl-(myristylacétate)-ammonium commercialisé sous la dénomination CERAPHYL[®] 70 par la société VAN DYK. On préfère en particulier utiliser les sels de chlorure de ses composés.

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



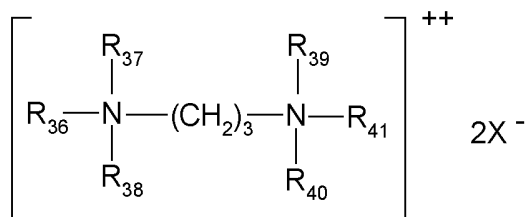
dans laquelle,

- 5 - R₃₂ représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif,
- R₃₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄ ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,
- R₃₄ représente un groupe alkyle en C₁ à C₄,
- 10 - R₃₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄,
- X⁻ est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates dont les groupements alkyl et aryl comprennent de préférence respectivement de 1 à 20 atomes de carbone et de 6 à 30 atomes de
- 15 carbone.

De préférence, R₃₂ et R₃₃ désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R₃₄ désigne un groupe méthyle, R₃₅ désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par

20 exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT[®] W 75 par la société REWO ;

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



(VII)

dans laquelle,

- 5
- R₃₆ désigne un radical alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone éventuellement hydroxylé et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène,
 - R₃₇ est choisi parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe (R_{36a})(R_{37a})(R_{38a})N-(CH₂)₃,
 - R_{36a}, R_{37a}, R_{38a}, R₃₈, R₃₉, R₄₀ et R₄₁, identiques ou différents, sont

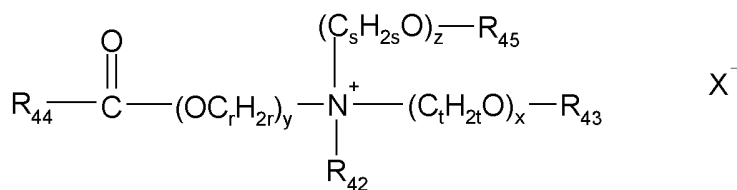
10

 - choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et
 - X⁻ est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates.

15

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

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester, tels que ceux de formule (VIII) suivante :



20

(VIII)

dans laquelle,

- 25
- R₄₂ est choisi parmi les groupes alkyles en C₁ à C₆ et les groupes hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C₁ à C₆ ;
 - R₄₃ est choisi parmi :

- 5
- le groupe $\text{R}_{46}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
 - les groupes R_{47} qui sont des groupes hydrocarbonés en C_1 à C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
 - l'atome d'hydrogène,
 - R_{45} est choisi parmi :
- 10
- le groupe $\text{R}_{48}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
 - les groupes R_{49} qui sont des groupes hydrocarbonés en C_1 à C_6 , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
 - l'atome d'hydrogène,
 - R_{44} , R_{46} et R_{48} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_7 à C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
 - r, s et t, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
- 15
- y est un entier valant de 1 à 10 ;
 - x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
 - X^- est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;
- 20
- sous réserve que la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R_{43} désigne R_{47} et que lorsque z vaut 0 alors R_{45} désigne R_{49} .

Les groupes alkyles R_{42} peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

- 25
- De préférence, R_{42} désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

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

- 30
- Lorsque R_{43} est un groupe R_{47} hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R_{45} est un groupe R_{49} hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, R_{44} , R_{46} et R_{48} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_{11} à C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C_{11} à C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

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

Avantageusement, y est égal à 1.

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

L'anion X^- est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion X^- est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

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

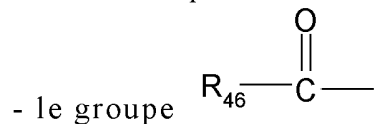
R_{42} désigne un groupe méthyle ou éthyle,

x et y sont égaux à 1 ;

z est égal à 0 ou 1 ;

r , s et t sont égaux à 2 ;

R_{43} est choisi parmi :



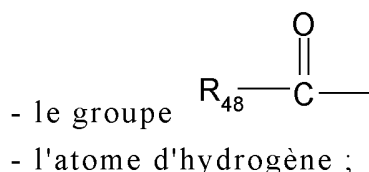
- le groupe

- les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C_{14} à C_{22} ,

- l'atome d'hydrogène ;

R_{45} est choisi parmi :

30



R_{44} , R_{46} et R_{48} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_{13} à C_{17} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyles et alcényles en C_{13} à C_{17} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les groupes hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (VIII) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl-diméthylammonium, de diacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-dihydroxyéthyl-méthylammonium, de triacyloxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-diméthylammonium et leurs mélanges. Les groupes acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras en C_{10} à C_{30} ou sur des mélanges d'acides gras en C_{10} à C_{30} d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrique du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART[®] par la société HENKEL,

STEPANQUAT[®] par la société STEPAN, NOXAMIUM[®] par la société CECA, REWOQUAT[®] WE 18 par la société REWO-WITCO.

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

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

On peut utiliser le chlorure de behenoylhydroxypropyl triméthylammonium proposé par KAO sous la dénomination Qatarmin BTC 131.

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

Parmi les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables, on préfère utiliser les sels de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium.

Les tensioactifs cationiques sont choisis de préférence parmi ceux de formule (V) et ceux de formule (VIII), et encore plus préférentiellement parmi ceux de formule (V).

La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs anioniques.

On entend par « tensioactif anionique », un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements -COOH, -COO-, -SO₃H, -SO₃⁻, -OSO₃H, -OSO₃⁻, -PO₂H₂, -PO₂H⁻, -PO₂²⁻, -P(OH)₂, =P(O)OH, -P(OH)O-, =P(O)O-, =POH, =PO⁻, les parties anioniques comprenant un contre ion cationique tel que un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou un ammonium.

A titre d'exemples de tensioactifs anioniques utilisables dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycérade-sulfates, les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les

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

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

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

Lorsque le ou les tensioactifs anioniques sont sous forme de sel, ils peuvent être choisis parmi les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium ou de potassium et de préférence de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines et en particulier d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux tel que les sels de magnésium.

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

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

Parmi les tensioactifs anioniques cités, on préfère utiliser les alkyl(C_6 - C_{24})sulfates, les alkyl(C_6 - C_{24})éthersulfates comprenant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux

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

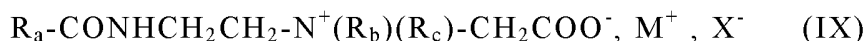
En particulier, on préfère utiliser les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates, les alkyl(C₁₂-C₂₀)éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés. Mieux encore, on préfère utiliser le lauryl éther sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène.

La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.

En particulier, le ou les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, de préférence non siliconés, utilisables dans la composition selon la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate.

On peut citer en particulier les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)sulfobétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaïnes et les alkyl(C₈-C₂₀)-amidalkyl(C₆-C₈)sulfobétaïnes.

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

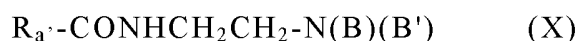


dans laquelle,

- R_a représente un groupe alkyle ou alcényle en C₁₀ à C₃₀ dérivé d'un acide R_aCOOH, de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle ;
- R_b représente un groupe bêta-hydroxyéthyle ; et

- R_c représente un groupe carboxyméthyle ;
- M^+ représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin, alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique, et
- 5 - X^- représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)- ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate ; ou alors M^+ et X^- sont absents ;

10



dans laquelle,

- B représente le groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$;
- 15 - B' représente le groupe $-(\text{CH}_2)_z\text{Y}'$, avec $z = 1$ ou 2 ;
- X' représente le groupe $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CH}_2-\text{COOZ}'$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOZ}'$, ou un atome d'hydrogène ;
- Y' représente le groupe $-\text{COOH}$, $-\text{COOZ}'$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ ou le groupe $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3-\text{Z}'$;
- 20 - Z' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
- $R_{a'}$ représente un groupe alkyle ou alcényle en C_{10} à C_{30} d'un acide $R_{a'}-\text{COOH}$ de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile
- 25 de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C_{17} et sa forme iso, un groupe en C_{17} insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5^{ème} édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

30

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

On peut aussi utiliser des composés de formule (XI) ;

5



dans laquelle,

- Y'' représente le groupe -COOH, -COOZ'', -CH₂-CH(OH)SO₃H ou le groupe CH₂CH(OH)SO₃-Z'' ;
- R_d et R_e, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₁ à C₄ ;
- Z'' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
- R_{a''} représente un groupe alkyle ou alcényle en C₁₀ à C₃₀ d'un acide R_{a''}-COOH de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée ;
- n et n', indépendamment l'un de l'autre, désigne un nombre entier allant de 1 à 3.

20

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

25

Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

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

30

De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non-ioniques, et plus préférentiellement parmi l'alcool

laurylique oxyéthyléné (2OE), le monolaurate de sorbitane oxyéthyléné (4OE), l'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (30OE), la monoéthanolamide d'acide alkyle (C₁₃-C₁₅) oxyéthylénée (2OE) et leurs mélanges.

5 La quantité du ou des tensioactifs, lorsqu'ils sont présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 15% en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les agents alcalins

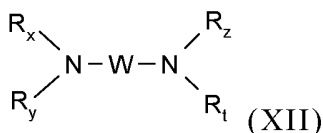
10 La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs agents alcalins.

Le ou les agents alcalins peuvent être minéraux, organiques ou hybrides.

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

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

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



30

dans laquelle, W est un radical divalent alkylène en C₁ à C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C₁ à C₆, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR_u; R_x, R_y, R_z, R_t, R_u et
5 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₆ ou hydroxyalkyle en C₁ à C₆, aminoalkyle en C₁ à C₆.

Par alcanolamine on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs
10 groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C₁ à C₈ porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxy.

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

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

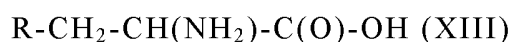
Plus particulièrement, les acides aminés utilisables sont d'origine naturelle ou de synthèse, sous leur forme L, D, ou racémique
25 et comportent au moins une fonction acide choisie plus particulièrement parmi les fonctions acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques ou phosphoriques. Les acides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

A titre d'acides aminés utilisables dans la composition selon la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide
30 glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline,

la serine, la taurine la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine.

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

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (XIII) suivante, ainsi que leurs sels



10

dans laquelle, R représente un groupe choisi parmi imidazolyle, de préférence imidazolyl-4-yl ; aminopropyle ; aminoéthyle ; $-(\text{CH}_2)_2\text{N(H)-C(O)-NH}_2$; et $-(\text{CH}_2)_2\text{-N(H)-C(NH)-NH}_2$.

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

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

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

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

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

On peut en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.

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

Plus préférentiellement, le ou les agents alcalins, présents dans la composition selon l'invention, sont choisis parmi l'ammoniaque, les
10 alcanolamines et leurs mélanges.

Le ou les agents alcalins sont introduits dans une teneur telle que le pH de la composition selon l'invention est avantageusement compris entre 8 et 12, et plus préférentiellement entre 8,5 et 10,5.

Les solvants organiques

15 La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C₂ à C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et éthers de polyols comme le
20 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, l'héxylène glycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

25 *Additifs*

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs additifs, différents des composés de l'invention et parmi lesquels on peut citer les polymères cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges,
30 les agents antipelliculaires, les agents antiséborrhéïques, les agents antichute et/ou repousse des cheveux, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires, les pigments minéraux ou organiques, les agents séquestrants, les agents plastifiants, les agents solubilisants, les agents acidifiants, les agents épaississants minéraux

ou organiques, notamment les agents épaississants polymériques, les agents opacifiants ou nacrants, les agents anti-oxydants, les hydroxyacides, les parfums, les agents conservateurs, les pigments et les céramides.

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

10 Les additifs ci-dessus peuvent être en général présents en quantité comprise pour chacun d'entre eux entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition prête à l'emploi.

Procédé de décoloration

15 La présente invention a également pour objet un procédé de traitement, de préférence d'éclaircissement, des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre un ou plusieurs composés de formules (I) ou (II) telles que définies
20 précédemment, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges, de préférence en présence d'un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

25 La présente invention concerne en outre un procédé d'éclaircissement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques une composition telle que définie précédemment.

30 En particulier, la composition mise en œuvre dans le procédé de l'invention est appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides.

La composition est avantageusement laissée en place sur les fibres kératiniques pour une durée allant de 1 minute à 1 heure, et plus préférentiellement pour une durée allant de 5 à 45 minutes.

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

5

Utilisation

La présente invention concerne en outre l'utilisation d'un ou plusieurs composés de formules (I) ou (II) telles que définies précédemment, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges, pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

10

15

Les composés de formules (III) ou (IV)

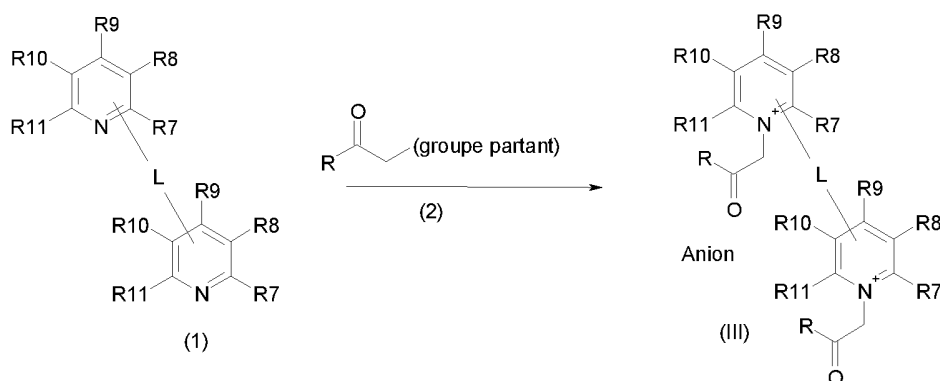
La présente invention concerne également un composé pyridinium double de formules (III) ou (IV), telles que définies précédemment, ainsi que ses sels d'addition, ses isomères optiques, ses isomères géométriques, ses tautomères, ses solvates et leurs mélanges

20

De préférence, le ou les composés pyridinium double de formules (III) ou (IV) est (sont) choisi(s) parmi les composés (1) à (15), tels que définis précédemment, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

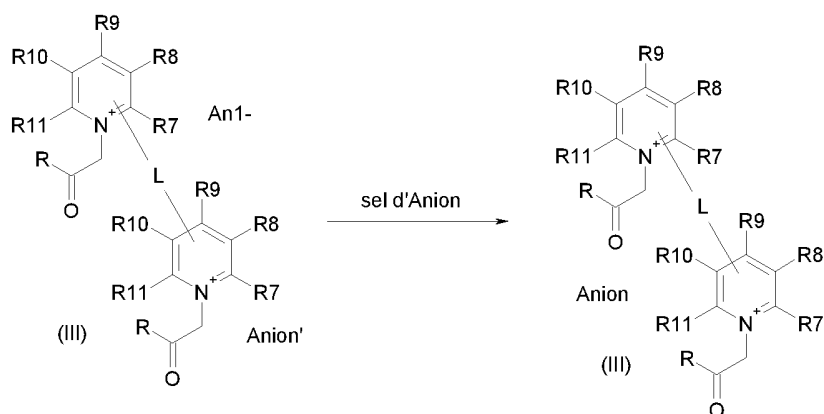
25

Les composés de formule (III) selon la présente invention peuvent notamment être obtenus à partir d'un mode opératoire général décrit dans le schéma réactionnel 1 ci-dessous.



5 Selon ce mode opératoire, les composés de formule (III) sont obtenus par quaternisation de dérivés de pyridine (1) avec des réactifs alkylants (2). Cette réaction se fait généralement en présence d'un solvant, tel que par exemple l'éthanol, et peut être accélérée par chauffage.

10 Les composés de formule (III) de l'invention peuvent également être obtenus par simple échange de contre-anion avec un sel d'anion tel que décrit dans le schéma réactionnel 2 ci-dessous.



15

Les composés de formule (IV) selon la présente invention peuvent notamment être obtenus à partir d'un mode opératoire général décrit dans le schéma réactionnel 3 ci-dessous.

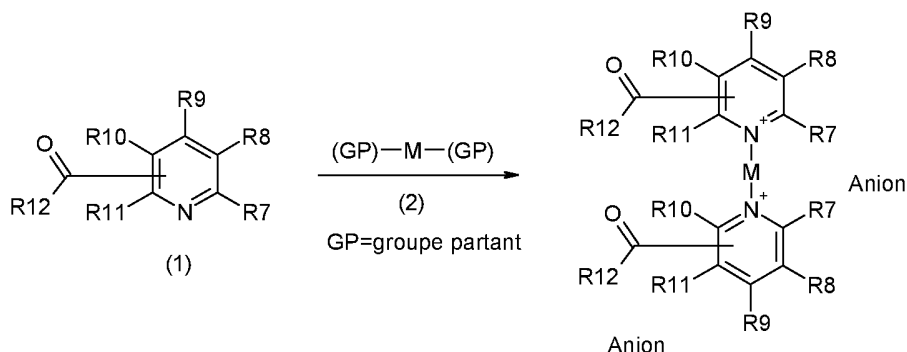
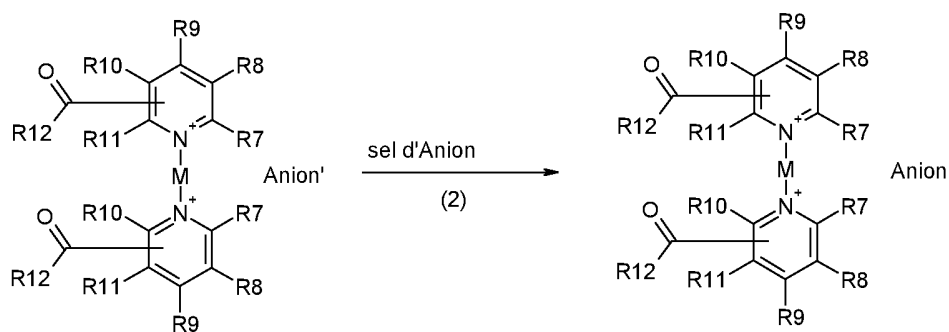


Schéma réactionnel 3

5 Selon ce mode opératoire, les composés de formule (IV) sont obtenus par quaternisation de dérivés de pyridine (1) avec des réactifs alkylants (2). Cette réaction se fait généralement en présence d'un solvant, tel que par exemple l'éthanol, et peut être accélérée par chauffage.

10 Les composés de formule (IV) de l'invention peuvent également être obtenus par simple échange de contre-anion avec un sel d'anion tel que décrit dans le schéma réactionnel 4 ci-dessous.



15

Schéma réactionnel 4

20 Plus particulièrement, les composés de formules (I) et (II) peuvent être obtenus en s'inspirant de réactions décrites dans la littérature et plus précisément en s'inspirant des références bibliographiques suivantes : EP 219 281 ; Journal of Pharmaceutical

Sciences (1962), 51, 27-31 ; Chemical & Pharmaceutical Bulletin (1973), 21(3), 634-8 ; and Polyhedron (1988), 7(1), 43-7.

La présente invention porte enfin sur une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs composés de formules (III) ou (IV), telles que définies précédemment, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges ; et de préférence en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

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

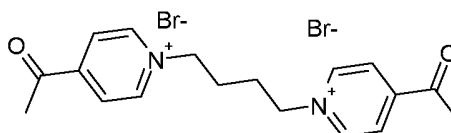
Dans ces exemples, la couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE $L^* a^* b^*$, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotometer CM2600D.

Dans ce système $L^* a^* b^*$, les trois paramètres désignent respectivement l'intensité de la couleur (L^*), a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de L^* est élevée, plus la couleur est claire. Plus la valeur de a^* est élevée, plus la couleur est rouge, plus la valeur de b^* est élevée, plus la couleur est jaune.

EXEMPLES

I. EXEMPLES DE SYNTHESSES

Exemple 1 : synthèse du dibromure de 1,1'-butane-1,4-diylbis-(4-acétylpyridinium)



9,91g (41mmol, 1éq) de 1,4-dibromobutane sont ajoutés à 10g (83mmol, 2éq) de 4-acétylpyridine en solution dans 35ml de toluène

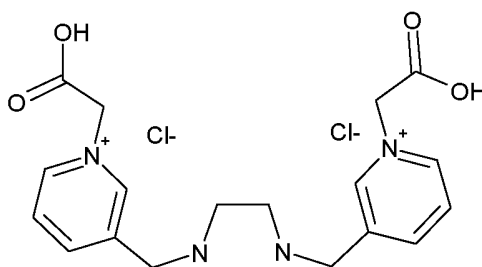
sous agitation. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 7 heures, puis laissé à refroidir à température ambiante.

Le précipité formé est filtré sous vide et sous argon, puis lavé au toluène et à l'éther diisopropylique.

5 8,7g, équivalents à un rendement de 46%, de dibromure de 1,1'-butane-1,4-diylbis-(4-acétylpyridinium) sont obtenus.

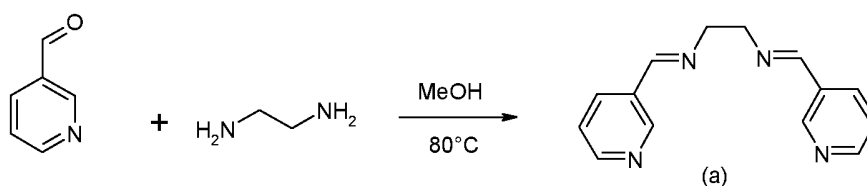
Les analyses de spectroscopie RMN et de masse sont conformes à la structure attendue.

10 Exemple 2 : Synthèse du dichlorure de 3,3'-[éthane-1,2-diylbis-(iminométhanediy)]-bis-[1-(carboxyméthyl)pyridinium]



15

• Etape 1 : synthèse du N,N'-bis-[1-pyridin-3-yl-méth-(E)-ylidène]-éthane-1,2-diamine, composé (a)



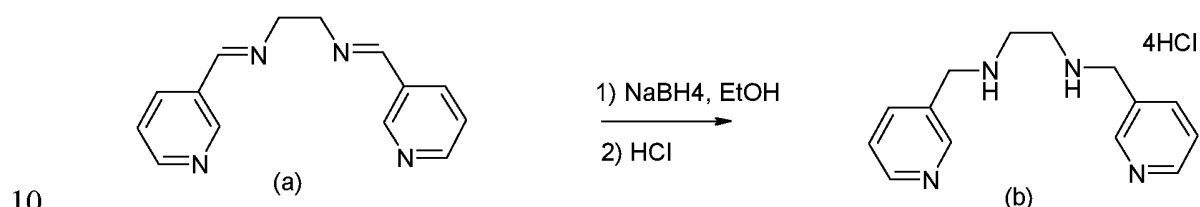
20

10g (93,5mmol) de 3-pyridinecarboxaldéhyde sont mis en solution dans 100mL de méthanol. 2,8g (4,6mmol) 1,2-éthyldiamine sont ajoutés et l'ensemble est chauffé pendant 30 minutes à 80°C.

Après évaporation à sec, l'huile est précipitée dans de l'éther diéthylique. 5,2g, équivalents à un rendement de 47%, de composé (a) sont obtenus sous forme de poudre blanche.

5 Les analyses de spectroscopie RMN et de masse sont conformes à la structure attendue.

- Etape 2 : synthèse du N,N'-Bis-pyridin-3-ylmethyl-ethane-1,2-diamine, composé (b)



15 1,8g (47,6mmol) de NaBH₄ sont ajoutés lentement à une solution contenant 11g (46,2mmol) de composé (a) dans 200mL d'éthanol. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 1 heure.

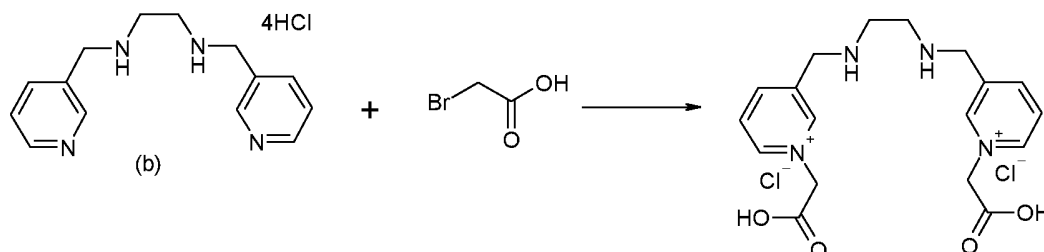
Après évaporation à sec, 150mL d'eau sont ajoutés au brut réactionnel. Ce dernier est ensuite acidifié jusqu'à un pH de 1 avec 20mL d'HCl concentré. Le mélange est agité pendant 1 heure puis le pH est ramené à 9.5.

20 La phase aqueuse est extraite au CH₂Cl₂ et lavée avec une solution aqueuse saturée en sels. La phase organique est en suite séchée et évaporée à sec. L'huile obtenue est dissoute dans 40mL d'eau et acidifiée avec une solution d'HCl. Le produit est précipité après addition de 100mL d'éthanol.

25 9,3g, équivalents à un rendement de 51.8%, de composé (b) est obtenu sous forme de poudre blanche.

Les analyses de spectrométrie RMN et de masse sont conformes à la structure attendue.

- Etape 3 : synthèse du dichlorure de 3,3'-[éthane-1,2-diylbis-(iminométhanediy)]-bis-[1-(carboxyméthyl)pyridinium]



5 Une solution contenant 2g (7,2mmol) de composé (b) dans 20mL d'eau est basifiée avec NaHCO₃ jusqu'à l'obtention d'un pH de 10.5.

2g (14,4mmol) d'acide bromoacétique et 1,2g de NaHCO₃ (14.4mmol) en solution dans 15mL d'eau sont alors ajoutés. L'ensemble est chauffé à 40°C pendant 20 heures et le pH est maintenu à 11.

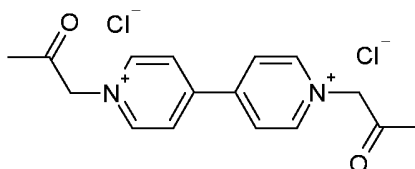
En fin de réaction, la solution est acidifiée pour obtenir un pH de 4,5, puis concentrée. 100mL d'éthanol sont ensuite ajoutés et un précipité est filtré, lavé à l'éthanol et séché sous vide.

15 2,1g, équivalents à un rendement de 68%, de dichlorure de 3,3'-[éthane-1,2-diylbis-(iminométhanediy)]-bis-[1-(carboxyméthyl)pyridinium] sont obtenus sous forme de poudre blanche.

Les analyses de spectrométrie RMN sont conformes à la structure attendue.

20

Exemple 3 : Synthèse du dichlorure de 1,1'-bis-(2-oxopropyl)-4,4'-bipyridinium



25

4g (25,6mmol, 1éq) de 4,4'-bipyridine sont mis en suspension dans 20mL d'éthanol absolue.

5 6,12mL (76,8mmol, 3éq) de chloroacétone sont ajoutés, puis l'ensemble est chauffé au reflux pendant 7 heures avant d'être laissé à température ambiante.

Un précipité est filtré sous vide, dans de l'éther diisopropylique et sous argon, puis lavé à l'éther diisopropylique. La poudre est ensuite séchée sous vide sur P₂O₅.

10 Le produit brut est solubilisé dans du méthanol (500mL) et reprécipité dans 1,7L d'acétone.

4g, équivalents à un rendement de 46%, de dichlorure de 1,1'-bis-(2-oxopropyl)-4,4'-bipyridinium sont obtenus.

15 Les analyses de spectrométrie RMN et de masse sont conformes à la structure attendue.

II. EVALUATIONS TINCTORIALES

a) Compositions

20 La composition (A) et la composition oxydante (B) ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées, en pourcentage massique de matière active par rapport au poids total de la composition (A) ou (B), dans les tableaux ci-dessous.

Composition (A)

Octyl-2-dodécanol	11,5
Alcool laurylique oxyéthyléné (2 OE)	3
Monolaurate de sorbitane oxyéthyléné (4OE)	11
Huile de vaseline	74,5

25

Composition oxydante (B)

Glycérol	0,5
Monoéthanolamide d'acide alkyle (C13/C15, 70/30, 50% linéaire) éther carboxylique (2 OE)	0,85
Pyrophosphate tétra-sodique, 10 H ₂ O	0,02
Peroxyde d'hydrogène en solution à 50% (eau oxygénée 200 Vol.)	12
Disodium tin hexahydroxide	0,04
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40%	0,15
Mélange alcool cétylstéarylique / alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (30 OE)	2,85
Eau désionisée	Qsp 100

5 Les compositions (A) et (B) ainsi obtenues ont alors été mélangées selon un ratio 1 :1,5 en présence ou non colorant afin de préparer la composition (1) selon l'invention et la composition comparative (2).

	Composition 1 invention	Composition 2 comparative
Dibromure de 1,1'-butane-1,4-diylbis-(4-acétylpyridinium)	30mg	-
Composition (A)	1g	1g
Composition oxydante (B)	1,5g	1,5g
Ammoniaque NH ₄ OH à 20%	gouttes pH=10	gouttes pH=10

b) Mode opératoire

10 Les compositions (1) et (2) ainsi obtenues sont ensuite appliquées sur des mèches de cheveux naturels de 250mg et de hauteur

de ton 4. Après 30 minutes de pause à 27°C, les mèches sont lavées avec un shampoing standard, rincées et séchées.

Les données colorimétriques de chacune des mèches sont ensuite mesurées avec un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

5

c) Résultats

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	Composition 1 invention	Composition 2 comparative
Clarté (L*)	32	28

10 Les résultats obtenus ci-dessus montrent que la composition (1) selon l'invention permet d'obtenir une meilleure clarté (L*), c'est-à-dire un meilleur éclaircissement, que la composition comparative (2).

Plus particulièrement, la présence du dibromure de 1,1'-butane-1,4-diylbis-(4-acétylpyridinium) permet d'améliorer le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène et donc de booster son activité.

15

a) Compositions

La composition (A) et la composition oxydante (B) ont été préparées à partir des ingrédients mentionnés dans l'exemple 1.

20 Les compositions (A) et (B) ainsi obtenues ont alors été mélangées selon un ratio 1 :1,5 en présence ou non colorant afin de préparer les compositions (3) et (4) selon l'invention et la composition comparative (5).

25

30

	Composition 3 invention	Composition 4 invention	Composition 5 comparative
Dichlorure de 3,3'-[éthane-1,2-diylbis-(iminométhanediy)]-bis-[1-(carboxyméthyl)pyridinium]	30mg	-	-
Dichlorure de 1,1'-bis-(2-oxopropyl)-4,4'-bipyridinium	-	30mg	-
Composition (A)	1g	1g	1g
Composition oxydante (B)	1,5g	1,5g	1,5g
Ammoniaque NH ₄ OH à 20%	gouttes pH=9,5	gouttes pH=9,5	gouttes pH=9,5

b) Mode opératoire

Les compositions (3), (4) et (5) ainsi obtenues sont ensuite appliquées sur des mèches de cheveux naturels de 250mg et de hauteur de ton 4. Après 30 minutes de pause à 27°C, les mèches sont lavées avec un shampoing standard, rincées et séchées.

Les données colorimétriques de chacune des mèches sont ensuite mesurées avec un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

10

c) Résultats

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	Composition 3 invention	Composition 4 invention	Composition 5 comparative
Clarté (L*)	26	27	25

15 Les résultats obtenus ci-dessus montrent que les compositions (3) et (4) selon l'invention permettent d'obtenir une meilleure clarté

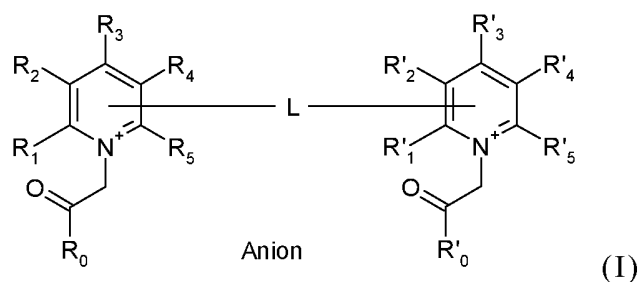
(L*), c'est-à-dire un meilleur éclaircissement, que la composition comparative (5).

5 Plus particulièrement, la présence de composés pyridinium double, tels que le dichlorure de 3,3'-[éthane-1,2-diylbis-(iminométhanediy)]-bis-[1-(carboxyméthyl)pyridinium] (composition 3) et le dichlorure de 1,1'-bis-(2-oxopropyl)-4,4'-bipyridinium (composition 4), permet d'améliorer le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène et donc de booster son activité.

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant :

- (a) un ou plusieurs composés de formules (I) ou (II) suivantes, leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges



dans laquelle,

- 10 • R_0 et R'_0 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre :
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C_1 à C_6 et les radicaux alkoxy en C_1 à C_6 ,
 - 15 - un radical hydroxy ;
 - $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5$, identiques ou différents, représentent, indépendamment les uns des autres :
 - 20 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C_1 à C_6 et les radicaux alkoxy en C_1 à C_6 ,
 - 25 - un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 ,
 - un atome d'halogène,
 - un radical aminocarbonyle $-C(O)NH_2$;

• anion représente un ou plusieurs anions destinés à assurer l'électroneutralité du composé de formule (I) ;

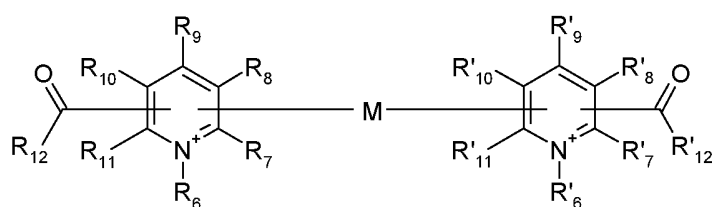
• étant entendu qu'un radical parmi les radicaux R_i et un radical parmi les radicaux R'_i , avec i représentant un entier allant de 0 à 5, forment ensemble un radical divalent L représentant :

5

- une chaîne alkyle en C_1 à C_{15} , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxy, et/ou éventuellement interrompue par une ou plusieurs fonctions carbonyles et/ou un ou plusieurs atomes non adjacents choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre,

10

- une liaison covalente ;



Anion

(II)

15

dans laquelle,

• R_6 et R'_6 , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C_1 à C_6 et les radicaux alkoxy en C_1 à C_6 ;

20

• R_{12} et R'_{12} , identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre :

25

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C_1 à C_6 et les radicaux alkoxy en C_1 à C_6 ,

- un radical hydroxy ;

• $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R'_7, R'_8, R'_9, R'_{10}, R'_{11}$, identiques ou différents, représentent, indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le radical hydroxyle, le radical amino, les radicaux mono- ou dialkyle amino en C_1 à C_6 et les radicaux alkoxy en C_1 à C_6 ,
 - un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 ,
 - un atome d'halogène,
 - un radical aminocarbonyle $-C(O)NH_2$;
- Anion représente un ou plusieurs anions destinés à assurer l'électroneutralité du composé de formule (II) ;
- étant entendu qu'un radical parmi les radicaux R_j et un radical parmi les radicaux R'_j , avec j représentant un entier allant de 6 à 12, forment ensemble un radical divalent M représentant :
 - une chaîne alkyle en C_1 à C_{15} , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxy, et/ou éventuellement interrompue par une ou plusieurs fonctions carbonyles et/ou un ou plusieurs atomes non adjacents choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre,
 - une liaison covalente ; et
- (b) un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

25 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que L représente une chaîne alkyle linéaire et saturée en C_1 à C_8 , éventuellement substituée par un radical hydroxy, et/ou éventuellement interrompue par une ou plusieurs fonctions carbonyles, et/ou un ou plusieurs atomes non adjacents choisis parmi l'oxygène et

30 l'azote

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que M représente une chaîne alkyle linéaire et saturée en C_1 à C_8 , éventuellement substituée par un radical hydroxy,

et/ou éventuellement interrompue par un atome d'oxygène, de préférence M représente une chaîne pentyle, oxydiéthyle ou hydroxypropyle.

5 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que R_0 et R_{12} sont respectivement identiques ou différents de R'_0 et R'_{12} , et représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_4 ou un radical hydroxy.

10

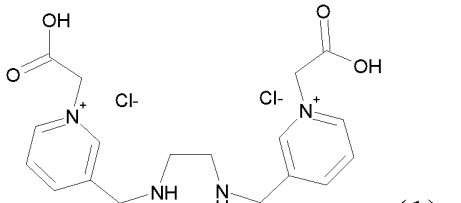
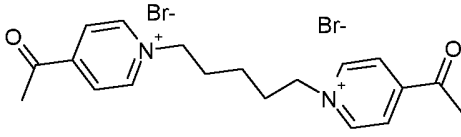
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que R_7 , R_8 , R_{10} , R_{11} , R'_7 , R'_8 , R'_{10} et R'_{11} sont identiques et représentent chacun un atome d'hydrogène.

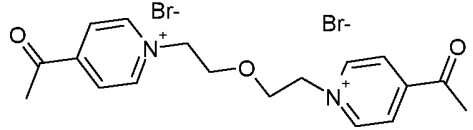
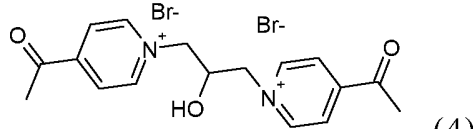
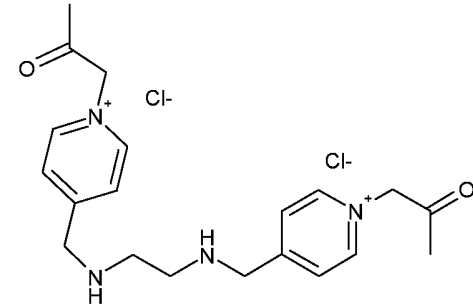
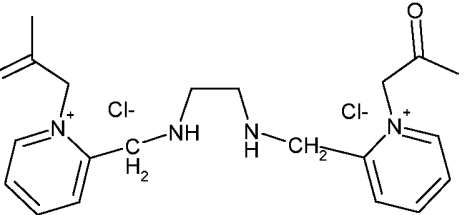
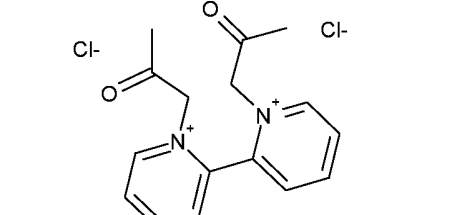
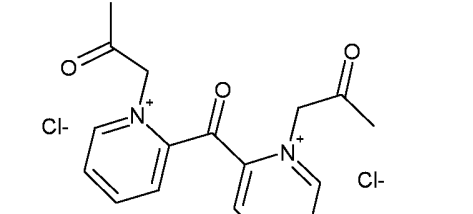
15

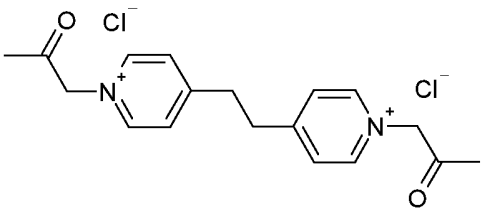
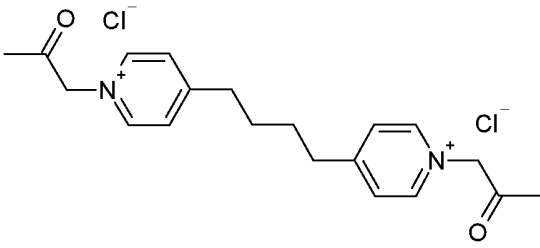
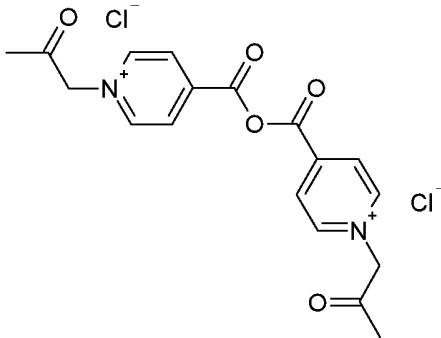
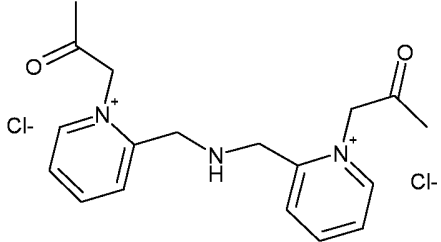
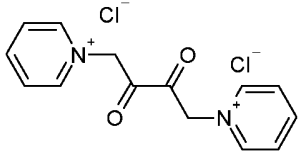
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que R_i et R_j sont respectivement identiques à R'_i et R'_j .

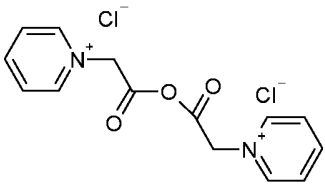
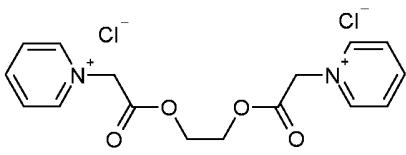
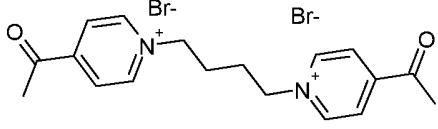
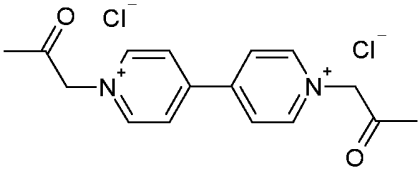
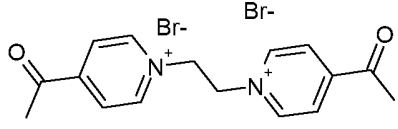
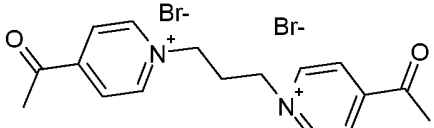
20

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les composés (a) sont choisis parmi les composés suivants ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

 <p style="text-align: center;">(1)</p>	<p>dichlorure de 3,3'-[éthane-1,2-diylbis-(iminométhanediy)]-bis-[1-(carboxyméthyl)pyridinium]</p>
 <p style="text-align: center;">(2)</p>	<p>dibromure de 1,1'-pentane-1,2-diylbis-(4-acétylpyridinium)</p>

 <p>(3)</p>	<p>didromure de 1,1'- (oxydiéthane-2,1-diyl)-bis- (4-acétylpyridinium)</p>
 <p>(4)</p>	<p>dibromure de 1,1'-(2- hydroxypropane-1,3-diyl)- bis-(4-acétylpyridinium)</p>
 <p>(5)</p>	<p>dichlorure de 4,4'-[éthane- 1,2-diylbis- (iminométhanediyl)]-bis-[1- (2-oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(6)</p>	<p>dichlorure de 2,2'-[éthane- 1,2-diylbis- (iminométhanediyl)]-bis-[1- (2-oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(7)</p>	<p>dichlorure de 1,1'-bis-(2- oxopropyl)-2,2'- bipyridinium</p>
 <p>(8)</p>	<p>dichlorure de 2,2'- carbonylbis-[1-(2- oxopropyl)pyridinium]</p>

 <p>(9)</p>	<p>dichlorure de 4,4'-éthane-1,2-diylbis-[1-(2-oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(10)</p>	<p>dichlorure de 4,4'-butane-1,2-diylbis-[1-(2-oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(11)</p>	<p>dichlorure de 4,4'-(oxydicarbonyl)-bis-[1-(2-oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(12)</p>	<p>dichlorure de 2,2'-(iminodiméthanediy)-bis-[1-(2-oxopropyl)pyridinium]</p>
 <p>(13)</p>	<p>dichlorure de 1,1'-(2,3-dioxobutane-1,4-diyl)-dipyridinium</p>

 <p>(14)</p>	dichlorure de 1,1'-[oxybis-(2-oxoéthane-2,1-diyl)]-dipyridinium
 <p>(15)</p>	dichlorure de 1,1'-{éthane-1,2-diylbis-[oxy(2-oxoéthane-2,1-diyl)]}dipyridinium
 <p>(16)</p>	dibromure de 1,1'-butane-1,4-diyl-bis-(4-acétylpyridinium)
 <p>(17)</p>	dichlorure de 1,1'-bis-(2-oxopropyl)-4,4'-bipyridinium
 <p>(18)</p>	dibromure de 1,1'-éthane-1,2-diylbis-(4-acétylpyridinium)
 <p>(19)</p>	dibromure de 1,1'-propane-1,2-diylbis-(4-acétylpyridinium)

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents oxydants chimiques (b) sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et leurs mélanges.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs corps gras, de préférence choisis parmi les hydrocarbures en C₆ à C₁₆, les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les huiles végétales de type triglycérides, les triglycérides synthétiques, les huiles fluorées, les alcools et les acides gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides et des cires végétales, les cires non siliconées, les silicones et leurs mélanges.

5
10

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs tensioactifs choisis parmi les tensioactifs non-ioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs anioniques, les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, et leurs mélanges.

15

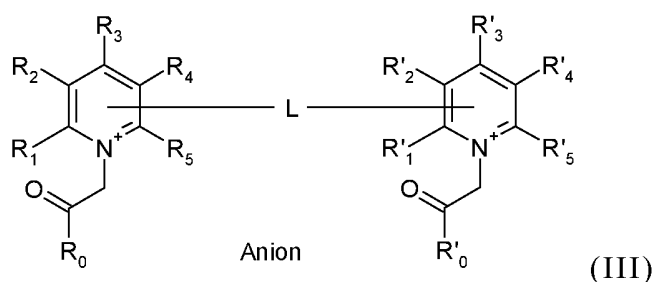
11. Procédé d'éclaircissement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes.

20

12. Utilisation d'un ou plusieurs composés de formules (I) ou (II) telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges, pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, et notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

25
30

13. Composé pyridinium double de formules (III) ou (IV) suivantes, ainsi que ses sels d'addition, ses isomères optiques, ses isomères géométriques, ses tautomères, ses solvates et leurs mélanges

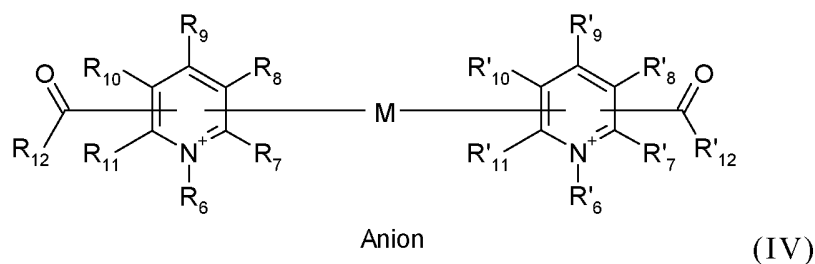


dans laquelle, R_0 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R'_0 , R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 et L sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ;

5 étant entendu que :

- si R_3 et R'_3 forment ensemble un radical divalent L , alors L ne représente pas une liaison covalente,
- si R_0 et R'_0 forment ensemble un radical divalent L , alors L ne représente pas une chaîne hexyle ; et

10



dans laquelle, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R'_6 , R'_7 , R'_8 , R'_9 , R'_{10} , R'_{11} , R'_{12} et M sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ;

15

étant entendu que :

- si R_6 et R'_6 forment ensemble un radical divalent M , alors M ne représente pas une chaîne éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle ou butène,
- si R_{12} et R'_{12} forment ensemble un radical divalent M , alors M ne représente pas une chaîne méthyle.

20

14. Composé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les composés (1) à (15), tels que définis selon la

25

revendication 7, ainsi que leurs sels d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

- 5 15. Composition cosmétique comprenant un ou plusieurs
composés de formules (III) ou (IV), telles que définies selon l'une
quelconque des revendications 13 ou 14, ainsi que leurs sels
d'addition, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs
tautomères, leurs solvates et leurs mélanges ; et de préférence en outre
10 un ou plusieurs agents oxydants chimiques.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 820435
FR 1563271

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	DE 10 2008 044715 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 4 mars 2010 (2010-03-04) * le document en entier *	1-15	C07D401/12 C07D401/06 C07D401/04 A61K8/49 A61Q5/08
A	RAJNI AGGARWAL ET AL: "Synthesis, Characterization, and Evaluation of Surface Properties of Cyclohexyloxyoxoethylbipyridinium Gemini Amphiphiles, and a Comparison with Single-Tailed Amphiphiles", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH., vol. 53, no. 6, 12 février 2014 (2014-02-12), pages 2549-2557, XP055296860, US ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie402943k * le document en entier *	1-15	
X	EP 1 304 101 A1 (TORRENT PHARMACEUTICALS LTD [IN]) 23 avril 2003 (2003-04-23) * page 13; exemple 47; composé 46 *	13-15	
X	FR 1 546 294 A (HENKEL & CIE GMBH) 15 novembre 1968 (1968-11-15) * Dichlorure du bis-ester pyridinium-N-acétique du butane-diol-1,4 (RN 27545-77-3); exemple 6 *	13	
X	US 2008/293954 A1 (CHEN JING [CN] ET AL) 27 novembre 2008 (2008-11-27) * page 2; composé J *	13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K C07D A61Q
			-/--
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		26 août 2016	Gregoire, Ariane
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			

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 820435
FR 1563271

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	<p>ZIYAEV A A ET AL: "Synthesis of some nitrogen-substituted 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine derivatives", UZBEKSKIJ CHIMICESKIJ ZURNAL = O'ZBEKISTON KIMYO JURNALI, O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI / ACADEMY OF SCIENCES OF UZBEKISTAN, TASHKENT, UZBEKISTAN, no. 1, 1 janvier 2000 (2000-01-01), pages 46-49, XP009191450, ISSN: 0042-1707 * Voir schéma composé (I); page 47 *</p>	13	
X	<p>MAO JIANG-GAO ET AL: "Syntheses and crystal structure of erbium(III) coordination polymers with two flexible double betaine ligands", JIEGOU HUAXUE - CHINESE JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES, CN, vol. 17, no. 5, 1 janvier 1998 (1998-01-01), pages 353-360, XP009191454, ISSN: 0254-5861 * page 354; composé L1 *</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 août 2016		Gregoire, Ariane	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 820435
FR 1563271

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>LUO HONGJIN ET AL: "Synthesis of N,N'-bis(carboxymethyl)-2,2'-bipyridine and study of its complexes with rare earths", LANZHOU DAXUE XUEBAO - JOURNAL OF LANZHOU UNIVERSITY, GAI-KAN BIANJIBU, LANZHOU, CN, vol. 29, no. 4, 1 janvier 1993 (1993-01-01), pages 293-294, XP009191445, ISSN: 0455-2059 * N,N'-bis(carboxymethyl)-2,2'-bipyridine (RN 160481-77-6) *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	13	
X	<p>EP 0 219 281 A2 (MERCK & CO INC [US]) 22 avril 1987 (1987-04-22) * 1,1'-diacetyl-4,4'-bipyridylum dichloride; page 6, ligne 15 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 août 2016		Gregoire, Ariane	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1563271 FA 820435**

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 26-08-2016

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
DE 102008044715 A1	04-03-2010	DE 102008044715 A1 EP 2315576 A1 US 2011146006 A1 WO 2010022996 A1	04-03-2010 04-05-2011 23-06-2011 04-03-2010
EP 1304101 A1	23-04-2003	CN 1411800 A CN 1411809 A CZ 20014034 A3 EP 1304101 A1 HU 0104831 A2 HU 0104832 A2 JP 2003137783 A PL 350649 A1	23-04-2003 23-04-2003 18-06-2003 23-04-2003 28-08-2003 28-08-2003 14-05-2003 22-04-2003
FR 1546294 A	15-11-1968	AUCUN	
US 2008293954 A1	27-11-2008	CN 101311154 A US 2008293954 A1	26-11-2008 27-11-2008
EP 0219281 A2	22-04-1987	AU 594084 B2 AU 6356786 A CA 1291124 C CN 86106994 A DK 477686 A EP 0219281 A2 ES 2002025 A6 FI 863991 A HU 205955 B HU 218764 B JP 2599578 B2 JP H07206902 A JP S62116603 A NO 863991 A NZ 217774 A PT 83481 A US 4874854 A ZA 8607634 B	01-03-1990 09-04-1987 22-10-1991 08-04-1987 09-04-1987 22-04-1987 01-07-1988 09-04-1987 28-07-1992 28-11-2000 09-04-1997 08-08-1995 28-05-1987 09-04-1987 29-01-1990 01-11-1986 17-10-1989 27-05-1987